



**UnB**

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Síntese, caracterização e aplicação do ácido 12-tungstofosfórico suportado em óxido misto de céria-zircônia na conversão de etanol em etileno

Discente: Maria Clara Hortencio Clemente

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília, DF  
2018



# **Síntese, caracterização e aplicação do ácido 12-tungstofosfórico suportado em óxido misto de céria-zircônia na conversão de etanol em etileno**

**Maria Clara Hortencio Clemente**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília, DF  
2018

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Maria Clara Hortêncio Clemente**, matrícula nº **16/0095590**, intitulada *“Síntese, caracterização e aplicação do ácido 12-tungstosfórico suportado em óxido misto de céria-zircônia na conversão de etanol em etileno”*, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 21 de fevereiro de 2018.

Prof. Dr. Angelo Henrique de Lira Machado  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos  
Membro Titular (IQ/UnB)

Dr. Rudy Crisafulli  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Claudia Cristina Gatto  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 21 de fevereiro de 2018.



À minha mãe, com amor.

## Agradecimentos

Agradeço a Deus por me acompanhar nesta jornada, provendo saúde e perseverança para vencer esta etapa da minha vida.

À minha orientadora Sílvia Cláudia Loureiro Dias pela amizade construída, por me apoiar e direcionar cientificamente de forma tão gentil no trabalho e se mostrar sempre disposta a conversar e ajudar no que fosse preciso.

Ao professor José Alves Dias pelas discussões científicas que tanto me ajudaram e também pela amizade construída.

Ao professor Marcello Moreira pela colaboração na ocasião da defesa de projeto de mestrado e da dissertação.

Ao professor José Joaquim Linares León pela amizade, participação na banca de defesa de projeto de mestrado e pela contribuição ao trabalho.

Ao professor José dos Santos Politi pela colaboração na ocasião da defesa de projeto de mestrado e também como orientador de iniciação científica.

À professora Cláudia Cristina Gatto por aceitar o convite para a participação da banca de defesa de dissertação.

Ao pesquisador Rudy Crisafulli pela amizade, contribuição ao meu trabalho e participação na banca de defesa de dissertação e ao professor Fábio Moreira pela amizade e momentos de descontração.

Agradeço também aos membros do LaBCat pela amizade e momentos de descontração. Especialmente aos alunos: Estelle, Matheus, Laís, André, Anna Carolina, Juliene e Anndreia.

Ao Elon Ferreira de Freitas por me ajudar ainda na minha iniciação científica na parte de síntese e instruções na utilização de vários equipamentos necessários para a pesquisa.

À Mayara Resende Alves pelas horas que passamos tentando desvendar os mistérios do equipamento de cromatografia gasosa, pela amizade construída e pelo incentivo em fazer o doutorado.

Ao Claudinei Fabiano de Oliveira pelas discussões acerca do trabalho.

Aos técnicos da Central Analítica, Lennine, Amanda, Luís, Cléber, que se mostram sempre solícitos em atender nossas demandas. Em especial ao Alan que muito me ajudou no entendimento do equipamento de cromatografia gasosa.

Às minhas amigas Raíssa Martins e Érica Gabriela pela amizade, consideração e risadas durante tantos anos.

À CAPES pela bolsa concedida e ao IQ/UnB pelo apoio institucional.

Ao Gesley pelo amor, carinho, incentivo, companheirismo e contribuição científica ao trabalho.

Finalmente, agradeço a minha mãe por tudo que sou e conquistei ao longo desses anos. Por suas orações e de minha avó, que sei que muito me protegeram e aos meus tios, Alberto e Ana Cláudia, pelo carinho.

## Índice

|   |           |
|---|-----------|
| Índice.....   | v         |
| Lista de tabelas.....   | vii       |
| Lista de figuras.....   | viii      |
| Lista de abreviaturas e acrônimos (ordem alfabética).....                           | x         |
| Resumo.....   | xiii      |
| Palavras-chave: .....   | xiii      |
| Abstract .....  | xiv       |
| Keywords .....  | xiv       |
| <b>1. Introdução e objetivos.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1.1 Introdução.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1.2 Objetivos .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2. Revisão bibliográfica.....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>2.1 Química Verde.....</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1.1 Contexto histórico .....  | 4         |
| 2.1.2 Princípios da Química Verde .....   | 6         |
| 2.1.3 Catálise .....  | 7         |
| 2.1.4 Alcoolquímica .....   | 10        |
| 2.1.5 Conversão catalítica do etanol a etileno .....                                | 10        |
| <b>2.2 Catalisador <math>H_3PW_{12}O_{40}/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2</math>.....</b>       | <b>15</b> |
| 2.2.1 Ácido 12-tungstofosfórico: $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ou HPW .....                  | 15        |
| 2.2.2 Polioxometalatos .....  | 15        |
| 2.2.3 Aplicações dos heteropoliácidos (HPA).....                                    | 18        |
| 2.2.4 Catálise por heteropoliácidos (HPA).....                                      | 18        |
| 2.2.5 Óxido de cério $CeO_2$ .....  | 20        |
| 2.2.6 Óxido de zircônio $ZrO_2$ .....   | 21        |
| 2.2.7 Óxido misto $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ .....                                       | 23        |
| <b>3. Materiais e Métodos.....</b>  | <b>24</b> |
| <b>3.1 Principais reagentes .....</b>   | <b>24</b> |
| <b>3.2 Preparação dos catalisadores .....</b>                                       | <b>24</b> |
| 3.2.1 Síntese do suporte de óxido misto de Céria-Zircônia sem controle de pH.....   | 24        |
| 3.2.2 Síntese dos suportes de óxido misto de Céria-Zircônia com controle de pH..... | 24        |
| 3.2.3 Impregnação de $H_3PW_{12}O_{40}$ nos suportes de céria-zircônia.....         | 25        |
| <b>3.3 Caracterização dos materiais e testes catalíticos .....</b>                  | <b>27</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX/EDX) .....   | 27        |
| 3.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....   | 27        |
| 3.3.3 Difração de Raios X (DRX) .....  | 27        |
| 3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....   | 28        |
| 3.3.5 Medida de área superficial específica .....  | 28        |
| 3.3.6 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS) de <sup>31</sup> P .....                               | 28        |
| 3.3.7 Conversão catalítica do etanol a etileno medido por espectrometria de massas .....   | 29        |
| 3.3.8 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) .....  | 30        |
| 3.3.9 Conversão catalítica do etanol a etileno medido por cromatografia gasosa (CG).....   | 30        |
| <b>4. Resultados e Discussão</b> .....   | <b>33</b> |
| <b>4.1 Caracterização estrutural dos catalisadores utilizando o suporte sem controle de pH e aplicação na conversão de etanol em etileno</b> .....   | <b>33</b> |
| 4.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX/EDX) .....   | 33        |
| 4.1.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....   | 34        |
| 4.1.3 Difração de Raios X (DRX) .....  | 35        |
| 4.1.4 Análise morfológica dos materiais .....  | 37        |
| 4.1.5 Conversão catalítica do etanol a etileno .....   | 39        |
| <b>4.2 Caracterização estrutural dos catalisadores utilizando os suportes com controle de pH e aplicação na conversão de etanol em etileno</b> ..... | <b>41</b> |
| 4.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX/EDX) .....   | 41        |
| 4.2.2 Análise textural e medidas de área superficial específica .....  | 42        |
| 4.2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN) .....  | 45        |
| 4.2.4 Difração de Raios X (DRX) .....  | 47        |
| 4.2.5 Conversão catalítica do etanol a etileno medido por espectrometria de massas .....   | 49        |
| 4.2.6 Análise elementar (CHN) dos catalisadores exaustos .....   | 55        |
| 4.2.7 Conversão catalítica do etanol a etileno medido por cromatografia gasosa.....  | 58        |
| <b>5. Conclusões</b> .....   | <b>64</b> |
| <b>6. Perspectivas</b> .....   | <b>66</b> |
| <b>7. Referências</b> .....  | <b>67</b> |
| Anexo A .....  | 74        |
| Apêndice A.....  | 76        |
| Apêndice B.....  | 80        |

## Lista de tabelas

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1.</b> Os 12 princípios da Química Verde.....  | 6  |
| <b>Tabela 2.</b> Exemplos de reações orgânicas catalisadas por heteropoliácidos e seus substratos.....   | 18 |
| <b>Tabela 3.</b> Condições teóricas de síntese e impregnações.....   | 26 |
| <b>Tabela 4.</b> Resultados experimentais de composição dos materiais obtidos.....   | 33 |
| <b>Tabela 5.</b> Diâmetro médio (D) de cristalito de óxido misto com diferentes teores de HPW.....   | 37 |
| <b>Tabela 6.</b> Valores obtidos de conversão do etanol para os suporte (sem controle de pH) e HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> com diferentes proporções..... | 39 |
| <b>Tabela 7.</b> Resultados experimentais de composição dos materiais obtidos.....   | 41 |
| <b>Tabela 8.</b> Área superficial BET e volume de poros BJH dos materiais.....   | 42 |
| <b>Tabela 9.</b> Diâmetro médio (D) dos cristalitos dos catalisadores.....   | 49 |
| <b>Tabela 10.</b> Valores referentes à conversão do etanol a etileno para os suportes e HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> com diferentes proporções.....        | 54 |
| <b>Tabela 11.</b> Resultados de %C (CHN) para os catalisadores após testes catalíticos.....  | 55 |
| <b>Tabela 12.</b> Tempo de vida dos catalisadores nas temperaturas de 200 e 300 °C.....  | 58 |



## Lista de figuras

|   |    |
|---|----|
| <b>Esquema 1.</b> Mecanismo da reação intramolecular de desidratação do etanol a etileno (a), reação de desidratação intermolecular do etanol e posterior desidratação do éter etílico (b) e desidrogenação do etanol (c).....            | 12 |
| <b>Figura 1.</b> Estrutura primária de Keggin, onde a cor vermelha representa os oxigênios, a azul o tetraedro central $XO_4$ , e a cor cinza os 12 octaedros $MO_6$ . Adaptado de Yves P. Jeannin.....                                   | 16 |
| <b>Figura 2.</b> Estrutura secundária Keggin: (a) $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ( $0 < n < 6$ ), evidenciando as duas formas do íon hidrônio ( $H_3O^+$ ) se ligar (b e b') e (c) o empacotamento cúbico de corpo centrado (c.c.c.)..... | 17 |
| <b>Figura 3.</b> Estrutura terciária de Keggin de um heteropoliácido.....   | 17 |
| <b>Esquema 2.</b> Ilustração dos três tipos de reação possíveis de HPAs sólidos como catalisadores. Catálise de superfície (a), pseudo-líquida ou <i>bulk</i> tipo I (b) e <i>bulk</i> tipo II (c).....                                   | 19 |
| <b>Figura 4.</b> Estrutura cristalina de $CeO_2$ e respectivo difratograma teórico.....   | 21 |
| <b>Figura 5.</b> Estruturas cristalinas de $ZrO_2$ e respectivos difratogramas teóricos. (a) Estrutura cúbica, (b) estrutura tetragonal, (c) estrutura monoclinica.....   | 22 |
| <b>Figura 6.</b> Estrutura cristalina de $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ e respectivo difratograma teórico.....   | 23 |
| <b>Figura 7.</b> Fotografia do equipamento utilizado para os testes catalíticos. Lado direito: sistema de reator com temperatura programada. Lado esquerdo: Espectrômetro de massas quadrupolar.....                                      | 29 |
| <b>Figura 8.</b> Ilustração do empacotamento de leito fixo no <i>liner</i> utilizado como microreator.....  | 31 |
| <b>Figura 9.</b> Ilustração do modo <i>Split/Splitless</i> de injeção.....  | 32 |
| <b>Figura 10.</b> FT-IR das amostras contendo (a) 44,7%, (b) 27,5%, (c) 22,1%, (d) 16,3%, (e) 10,5%, (f) 5,8% de HPW suportado em $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ .....   | 34 |
| <b>Figura 11.</b> Difratogramas de Raios X do suporte e seus constituintes puros.....   | 35 |
| <b>Figura 12.</b> Difratogramas de Raios X dos materiais sintetizados.....  | 36 |
| <b>Figura 13.</b> Microscopias eletrônicas de varredura dos materiais (a) $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ e HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ com: (b) 5,8%, (c) 10,5%, (d) 16,3%, (e) 22,1%, (f) 27,5%, (g) 44,7%, e (h) 100% de HPW.....                 | 38 |
| <b>Figura 14.</b> Espectros contínuos de massas do suporte e HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ com diferentes percentuais de HPW. ( ) m/z 18; ( ) m/z 28; ( ) m/z 29; ( ) m/z 31; ( ) m/z 44; ( ) m/z 59; ( ) m/z 74.....                        | 40 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 15.</b> Isotermas de adsorção (___) /dessorção (___) de nitrogênio 77K nos suportes sintetizados em diferentes pH.....  | 44 |
| <b>Figura 16.</b> Espectros de MAS-RMN de <sup>31</sup> P dos catalisadores com proporções de HPW para obter camadas 1 (___), 2 (___) e 4 (___) do heteropoliácido.....   | 46 |
| <b>Figura 17.</b> DRX de HPW suportado em Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> sintetizado em diferentes pH. Suporte puro (___), camadas 1 (___), 2 (___) e 4 (___) de HPW e HPW puro (___).....  | 48 |
| <b>Figura 18.</b> Espectros contínuos de massas do suporte (pH 10) e %HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. (___) m/z 18 (H <sub>2</sub> O); (___) m/z 28 (etileno); (___) m/z 29 (acetaldeído); (___) m/z 31 (etanol); (___) m/z 44 (acetaldeído); (___) m/z 45 (etanol); (___) m/z 59 (éter etílico); (___) m/z 74 (éter etílico).....   | 51 |
| <b>Figura 19.</b> Espectros contínuos de massas do suporte (pH 10,3) e %HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. (___) m/z 18 (H <sub>2</sub> O); (___) m/z 28 (etileno); (___) m/z 29 (acetaldeído); (___) m/z 31 (etanol); (___) m/z 44 (acetaldeído); (___) m/z 45 (etanol); (___) m/z 59 (éter etílico); (___) m/z 74 (éter etílico)..... | 52 |
| <b>Figura 20.</b> Espectros contínuos de massas do suporte (pH 10,7) e %HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. (___) m/z 18 (H <sub>2</sub> O); (___) m/z 28 (etileno); (___) m/z 29 (acetaldeído); (___) m/z 31 (etanol); (___) m/z 44 (acetaldeído); (___) m/z 45 (etanol); (___) m/z 59 (éter etílico); (___) m/z 74 (éter etílico)..... | 53 |
| <b>Figura 21.</b> Espectros contínuos de massas na rampa 400-450 °C do suporte e HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> com diferentes percentuais de HPW.....  | 57 |
| <b>Figura 22.</b> Cromatograma do teste catalítico realizado no suporte (Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> ) puro.....   | 60 |
| <b>Figura 23.</b> Cromatograma do teste catalítico realizado no HPW puro.....   | 61 |
| <b>Figura 24.</b> Cromatograma do teste catalítico realizado no catalisador 44,8%HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> .....   | 62 |
| <b>Esquema 3.</b> Mecanismos de desidratação de etanol em HPW proposto por Okuhara e colaboradores.....   | 63 |

**Lista de abreviaturas e acrônimos (ordem alfabética)**

ACS – *American Chemical Society* (Sociedade Americana de Química)

AMI – *Altamira Instruments*

ASAP – *Accelerated Surface Area and Porosimetry System* (Área de superfície acelerada e sistema de porosimetria)

BET – Método BET (*Brunauer-Emmett-Taller*)

BJH – Método BJH (*Barret-Joyner-Halenda*)

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

c.c.c. – cúbica de corpo centrado

Ce-Zr/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> – óxido misto a base de céria e zircônia

c.f.c. – cúbica de face centrada

CFC – *Ceramic Fuel Cell* (Célula a combustível cerâmica)

CG – Cromatografia Gasosa

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

CHN – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

$D_{hkl}$  – Diâmetro médio dos cristalitos

DRX – Difração de Raios X

EPA – *Environmental Protection Agency* (Agência de proteção ambiental Norte-americana)

FCC – *Fluid Catalytic Cracking* (Craqueamento catalítico em leito fluidizado)

FID – *Flame-ionization detection* (Detecção de ionização por chama)

FISOCAT – Federação Ibero-americana de Catálise

FRX/EDX – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

GCI – *Green Chemistry Institute* (Instituto de Química Verde)

GEE – Gases de Efeito Estufa

$H_3PMo_{12}O_{40}$  – Ácido 12-molibdofosfórico

HPA – Heteropoliácido (s)

HPW/ $H_3PW_{12}O_{40}$  – Ácido 12-tungstofosfórico

$H_4SiW_{12}O_{40}$  – Ácido 12-tungstosilícico

H-ZSM5 – Zeólita ZSM-5 Protonada

IACS – *International Association of Catalysis Societies* (Associação Internacional de Sociedades de Catálise)

ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* (Base de dados de estruturas inorgânicas cristalinas)

INCA – *The Interuniversity Consortium, Chemistry for the Environment* (Consórcio Universitário Química para o Ambiente)

IQ – Instituto de Química

IUPAC – *International Union for Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

LaBCat – Laboratório de catálise

MAS – *Magic Angle Spinning* (Rotação Segundo Ângulo Mágico)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

m/m – Relação massa/massa

m/z – Relação massa/carga do fragmento

NIST – *National Institute of Standards and Technology* (Instituto Nacional de Normas e Tecnologia)

$NO_x$  – Óxidos de Nitrogênio

OSC – *Oxygen Storage Capacity* (Capacidade de armazenar oxigênio)

PE – Polietileno

PGCC – *The Presidential Green Chemistry Challenge* (Desafio Presidencial de Química Verde)

pH – potencial hidrogeniônico

POM – Polioxometalato (s)

PRONAC – Programa Nacional de Catálise

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SAPO – Silicoaluminofosfato

SBCat – Sociedade Brasileira de Catálise

SBQ – Sociedade Brasileira de Química

SC-CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono Supercrítico

SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell* (Célula a combustível de óxido sólido)

TPR – Redução a Temperatura Programada

TR – Tempo de Retenção

TWC – *Three Way Catalyst* (Catalisadores de Três Vias)

UnB – Universidade de Brasília

## Resumo

O ácido 12-tungstofosfórico (HPW) é o composto mais estudado dentre os heteropoliácidos devido a sua alta acidez. A combinação do HPW com um suporte de óxido misto de Ce-Zr produz catalisadores promissores do ponto de vista da Química Verde. Neste trabalho, o HPW foi suportado em diferentes proporções no  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ , devido a maior acidez deste na série de óxidos mistos com composição variada  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ). Os catalisadores foram caracterizados por FRX/EDX, FTIR, DRX, MEV e aplicados em reações de desidratação do etanol. Os materiais demonstraram manutenção da estrutura de Keggin entre 5,8 e 44,7% m/m de carregamento de HPW, comprovada pelos resultados de FTIR. A impregnação de HPW gerou materiais com domínio de tamanho de partículas semelhantes do  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  na faixa de 5,8-44,7% de HPW, de acordo com DRX, atribuído a entrada do HPW em interstícios do óxido misto. Resultados de MEV mostram o aumento gradual do revestimento de HPW na superfície do suporte. Testes catalíticos preliminares indicaram que a conversão de etanol a etileno aumenta com o teor de HPW e com a temperatura. Os suportes  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  sintetizados com controle de pH (10, 10,3 e 10,7) apresentaram maiores áreas superficiais específicas, além de melhores resultados de seletividade para o etileno, quando comparados ao suporte sintetizado sem controle de pH. Esses suportes foram impregnados com proporções específicas de HPW, necessárias para se obter camadas de revestimento do heteropoliácido no óxido misto de 1, 2 e 4. Os resultados de MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  confirmam que não houve decomposição da estrutura de Keggin. O grupo de catalisadores com os melhores resultados de conversão foram aqueles obtidos utilizando o suporte sintetizado em pH 10,0. De modo geral, a conversão e seletividade para o etileno também aumentou com o teor de HPW e com o aumento da temperatura, assim como nos catalisadores com suporte sintetizado sem controle de pH. Os dados de CHN indicaram que os quantitativos de coque depositados nos suportes puros foram inferiores aos observados com as amostras contendo HPW. O estudo do tempo de vida dos catalisadores mostrou que o suporte impregnado com HPW apresentou vida útil muito mais longa do que HPW e suporte puros. Na reação de desidratação de etanol a 300 °C a amostra 44,8%HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  (pH 10) apresentou 100% de seletividade ao etileno após 69 h de reação, com perspectiva de maior duração.

**Palavras-chave:** heteropoliácido, ácido 12-tungstofosfórico, óxido misto céria-zircônia, desidratação do etanol, etileno.

## Abstract

12-tungstophosphoric acid (HPW) is the most studied compound among heteropolyacids due to its high acidity. The combination of HPW with a mixed oxide carrier of Ce-Zr produces promising catalysts from the point of view of Green Chemistry. In this work, the HPW was supported in different proportions in  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ , due to the higher acidity of this in the series of mixed oxides with varied composition  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ). The catalysts were characterized by XRF / EDX, FTIR/DRIFTS, XRD, SEM and applied in ethanol dehydration reactions. The materials showed maintenance of Keggin structure between 5.8 and 44.7% w / w of HPW loading, as evidenced by FTIR results. HPW impregnation generated materials with similar particle size of  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  in the range of 5.8-44.7% HPW, according to XRD, attributed to HPW input at interstices of the mixed oxide. SEM results show a gradual increase of HPW coating on the surface of  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ . Preliminary catalytic tests indicated that the conversion of ethanol to ethylene increases with HPW content and temperature. The  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  substrates synthesized with pH control (10, 10, 3 and 10, 7) presented higher surface specific areas, as well as better selectivity results for ethylene when compared to the synthesized support without pH control. These supports were impregnated with specific HPW ratios necessary to obtain heteropolyacid coating layers on the mixed oxide of 1, 2 and 4. The results of  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR confirm that there was no decomposition of the Keggin structure. The group of catalysts with the best conversion results were those obtained using the support synthesized at pH 10.0. In general, conversion and selectivity to ethylene also increased with HPW content and temperature increase, as well as catalysts with synthesized support without pH control. The CHN data indicated that the amounts of coke deposited on the pure media were lower than those observed with samples containing HPW. The lifetime study of the catalysts shows that HPW impregnated support showed much longer lifetime than pure HPW and pure support. On the ethanol dehydration reaction, at 300 ° C, the sample 44.8% HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  (pH 10) showed 100% selectivity to ethylene after 69 h of reaction, with a longer duration perspective.

**Keywords:** heteropolyacid, 12-tungstophosphoric acid, ceria-zirconia mixed oxide, dehydration of ethanol, ethylene.

## 1. Introdução e objetivos

### 1.1 Introdução

A energia é uma fonte importante de desenvolvimento social e econômico de um país. Durante décadas grande parte dessa energia vinha de fontes não renováveis, como o carvão e o petróleo, assim como de outros combustíveis fósseis. Entretanto, a produção e o uso contínuo desses combustíveis levam a escassez do petróleo e ao aumento no preço de seus derivados. Ademais, provocam sérias consequências no meio ambiente. A destruição de espécies aquáticas devido a derrames de hidrocarbonetos, o aquecimento global, em razão das emissões dos gases de efeito estufa (GEE), como por exemplo  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , a consequente redução das terras agrícolas férteis e a diminuição da água doce para uso doméstico e industrial são algumas delas. A deterioração das terras férteis e da água doce é proveniente da chuva ácida provocada pelas emissões de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$  e da contaminação dos solos e aquíferos com os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) [1–5]. Em virtude dos problemas ambientais causados, em sua maioria por fontes fósseis, países começaram a investir fortemente em energias renováveis. A eletricidade a partir da energia cinética dos ventos, energia potencial de represas, energia térmica estocada como calor subterrâneo e a energia solar proveniente da radiação eletromagnética foram alguns dos investimentos iniciais em energia renovável. Atrélado ao desenvolvimento econômico e tecnológico gerado por essas fontes renováveis de energia, a utilização de uma fonte energética controlada pelo homem por plantio (biomassa) se tornou viável em grande escala [3,4,6].

A biomassa armazena energia na forma de ligações químicas, similar aos combustíveis fósseis. Ela obteve grande destaque nos últimos anos e proporcionou a fabricação dos biocombustíveis que se tornaram uma importante estratégia de desenvolvimento, além de resolverem a crise energética de alguns países [3,4,6]. Associado a esse interesse e a crescente demanda por materiais plásticos, têm-se buscado também a valorização de moléculas como o etanol para a produção de etileno, que ocorre através da reação de desidratação do etanol por meio de um catalisador ácido. Os catalisadores mais comumente aplicados nessas reações são zeólitas (geralmente ZSM-5 protonada), silicoaluminofosfatos (SAPO) e heteropoliácidos (HPA) [7,8].

Os heteropoliácidos apesar de apresentarem elevada acidez de Brønsted e serem oxidantes eficazes possuem baixa estabilidade térmica e área superficial entre 5 e 10  $\text{m}^2/\text{g}$ . Assim, a utilização de um suporte para ancorá-los é necessária, melhorando a reutilização do catalisador ao prolongar sua vida útil em reações que ocorrem em altas temperaturas [9].



Óxidos mistos a base de céria e zircônia ( $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ) podem ser preparados por vários métodos e em várias proporções estequiométricas. Esses materiais são importantes na fabricação de catalisadores de três vias (TWC). Além disso, eles podem atuar como suporte para ancorar princípios ativos como HPA, resultando em catalisadores mais ácidos que os óxidos mistos ou individuais puros. Ademais, a fase ativa pode apresentar maior estabilidade térmica e área específica, resultando em maior atividade catalítica [10]. Materiais baseados no ácido 12-tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ), o mais ácido dentre os heteropoliácidos, ancorado em diferentes óxidos mistos de  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 1$ ), têm sido estudados. Segundo Oliveira e colaboradores, o óxido com estequiometria  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  na série de óxidos mistos de céria-zircônia apresentou maior número de sítios ácidos de Lewis e melhor atividade na oxidação de particulados de fuligem de diesel [10]. A alta atividade desse catalisador na combustão de fuligem de diesel pode ser atribuída a um conjunto de fatores como: capacidade de armazenar oxigênio ativo; fluidez e mobilidade do oxigênio na sua rede estrutural, provenientes da estrutura de  $CeO_2$ ; área superficial específica e a acidez presente na rede estrutural.

## 1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é demonstrar a viabilidade tecnológica na aplicação de heteropoliácido (HPW) suportado em óxido misto de céria-zircônia na reação de desidratação de etanol em etileno, visto que o uso de matéria-prima renovável aplicada em processos de valorização de moléculas é tema de grande destaque na Química Verde, que visa, entre outras finalidades, a diminuição do impacto ambiental causado por atividades antropogênicas. Deste modo, neste trabalho o HPW foi suportado em diferentes proporções (m/m) sobre o óxido misto de céria-zircônia com estequiometria  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ . Caracterizar os catalisadores obtidos por diversas técnicas e aplicá-los na reação de desidratação do etanol para obtenção de etileno, além de estudar a conversão e o tempo de vida dos catalisadores foram objetivos deste trabalho.

Entender os mecanismos de reação e propriedades do catalisador que possam direcionar para uma proporção de HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  ideal levando em consideração parâmetros como temperatura, tempo de reação e conversão de etanol na reação de desidratação também foram objetos de estudo neste trabalho.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1 Química Verde

#### 2.1.1 Contexto histórico

O mundo passou por diversas mudanças ao longo dos anos, algumas relacionadas aos meios de transporte, vestimentas, materiais de construção e aos meios de comunicação. Todos esses avanços tecnológicos melhoraram a qualidade de vida e foram possíveis graças ao desenvolvimento e aprimoramento das ciências. Entretanto, o desenvolvimento desenfreado e preocupado em atender o mercado consumidor demandante por novas tecnologias, levou diversos países e suas indústrias a problemas relacionados à poluição.

As ciências, em particular a química, contribuíram para avanços de inúmeras indústrias (farmacêutica, alimentícia, petrolífera, etc.). Contudo, são os processos industriais, tais como de produção de tecidos para roupas, de recipientes plásticos usuais e de combustíveis que mais favorecem a poluição de aquíferos e do ar, além de ocasionar outros problemas. Conseqüentemente, a indústria passou a ser pressionada para minimizar o prejuízo causado ao meio ambiente e novos conceitos e valores foram introduzidos nas atividades fundamentais da química e da indústria. Em 1987, o conceito “desenvolvimento sustentável” foi inserido no cenário mundial com a divulgação do documento *Our Common Future* ou, como é mais conhecido, Relatório *Brundtland*, elaborado pela Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento [11]. Com essa nova tendência surgindo, outras questões começaram a ser colocadas em pauta, como a preocupação com a poluição causada por resíduos químicos advindos de diversos processos, muito questionada na última década do século XX. Esse cenário levou a criação, em 1991, do movimento intitulado “Química Verde”, cujo objetivo era criar e utilizar de forma eficiente os recursos e processos químicos de modo a reduzir ou impedir a formação de resíduos ou substâncias nocivas ao homem e ao ambiente. Em adição, buscar resolver as questões mundiais relacionadas à mudança climática, produção de energia, disponibilidade de recursos hídricos e produção de alimentos [11–14].

O movimento se espalhou principalmente nos Estados Unidos, Inglaterra e Itália e nasceu com o surgimento do programa Rotas Sintéticas Alternativas para Prevenção da Poluição, lançado pelos pesquisadores Paul T. Anastas e John C. Warner da Agência Ambiental Norteamericana (*Environmental Protection Agency*, EPA), que propunha o financiamento de pesquisas com objetivo de desenvolver rotas sintéticas não poluidoras [13–16]. Em 1993, a Itália criou o Consórcio Universitário Química para o Ambiente (INCA, sigla em inglês) objetivando a participação de grupos acadêmicos das áreas de química e do ambiente em

pesquisas voltadas para criação de reações, processos e produtos sem gerar poluição. O INCA foi responsável pela criação da Escola Internacional de Verão em Química Verde, que anualmente recebe a participação de jovens químicos de diversos países. Nos anos que se seguiram, esses países continuaram a incentivar a política da Química Verde e em 1995 o governo dos Estados Unidos instituiu o chamado *The Presidential Green Chemistry Challenge* ou PGCC, prêmio destinado às inovações tecnológicas que reduzissem as produções de resíduos em diferentes setores da produção industrial [14].

No ano de 1997, o *Green Chemistry Institute* (GCI) foi criado como uma corporação sem fins lucrativos para promover e desenvolver a Química Verde e desde janeiro de 2001 atua em parceria com a Sociedade Americana de Química (*American Chemical Society, ACS*) abordando questões globais referentes à química e ao meio ambiente. Em setembro do mesmo ano, a IUPAC (*International Union for Pure and Applied Chemistry*) organizou a Primeira Conferência Internacional em Química Verde e em 2001 criou o Sub-Comitê Interdivisional de Química Verde, além de realizar um *Workshop* de educação no assunto. A partir daí, muitos países começaram a investir em tecnologias consideradas mais limpas e a incentivar a pesquisa nessa área, inclusive a conscientização de jovens através de eventos, escolas de verão e minicursos, além da criação de prêmios destinados as inovações na área em países como Inglaterra, Itália, Austrália e Alemanha [14]. Ademais, o número de publicações no tema cresceu quase exponencialmente entre 1990 a 2013. Ressaltando a importância da área, há um periódico de origem britânica denominado *Green Chemistry*, um dos que mais publicam artigos na área de Química Verde, possuindo considerável índice de impacto e classificação A1 de acordo com a Qualis da CAPES [11].

### 2.1.2 Princípios da Química Verde

No ano de 1998, os mesmos pesquisadores responsáveis pelo surgimento do termo “Química Verde”, Anastas e Warner, criaram os “12 princípios da Química Verde”, evidenciados na Tabela 1 [15].

**Tabela 1.** Os 12 princípios da Química Verde [14,17,18].

|   |
|---|
| <b>1. Prevenção melhor do que remediação:</b> Evitar a formação de resíduos é melhor do que ter que tratá-los ou “limpá-los”.   |
| <b>2. Economia de átomos:</b> As metodologias de síntese devem ser elaboradas de forma a aumentar a incorporação de todos os reagentes no produto final.  |
| <b>3. Síntese química de menor toxicidade:</b> Sempre que possível, elaborar metodologias sintéticas que utilizem e gerem substâncias com baixa ou nenhuma toxicidade ao homem e ao ambiente.   |
| <b>4. Projetar produtos químicos atóxicos:</b> Gerar produtos químicos que mantenham a sua função, mas diminuindo consideravelmente a sua toxicidade.   |
| <b>5. Usar solventes e auxiliares mais seguros:</b> Dispensar as substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) sempre que possível. Caso sejam utilizadas elas devem ser inócuas.  |
| <b>6. Eficiência energética:</b> O impacto ambiental e econômico causado pela energia necessária em processos químicos precisa ser reconhecido e minimizado. Se possível, buscar reações energeticamente ideais conduzindo os métodos de síntese em pressão e temperatura ambiente.                               |
| <b>7. Uso de matérias-primas renováveis:</b> A matéria-prima renovável deve ser aproveitada quando for técnica e economicamente viável.   |
| <b>8. Reduzir a formação de derivados:</b> A derivatização desnecessária (uso de grupos de bloqueio, proteção/desproteção, modificações temporárias por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou evitada se possível, devido à necessidade de reagentes adicionais e possibilidade de gerar resíduos. |
| <b>9. Catálise:</b> Superioridade dos reagentes catalíticos (os mais seletivos possíveis) aos estequiométricos.   |
| <b>10. Modelo para a degradação:</b> Planejamento dos produtos químicos de tal modo que, ao final de suas funções, se degradem em produtos inócuos e não persistentes no ambiente.  |
| <b>11. Análise em tempo real de prevenção da poluição:</b> Faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas futuras que permitam a monitorização e controle de um processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.  |
| <b>12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes:</b> A escolha das substâncias e as suas formas de utilização em processos químicos devem ser pensadas de maneira a minimizar os riscos de acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.                                   |

Os 12 princípios da Química Verde reduzem ou eliminam o uso ou geração de substâncias nocivas durante a concepção, fabricação e uso dos produtos químicos [18]. Entretanto, um dos princípios se destaca na visão do idealizador Paul T. Anastas, que aponta a catálise como pilar fundamental da Química Verde, uma vez que o uso de sistemas catalíticos atinge os objetivos primordiais da área ao abranger vários dos outros princípios [19]. Esses objetivos são alcançados tanto ambientalmente quanto economicamente em âmbito laboratorial e industrial. Alguns dos benefícios adicionais da catálise são: a possibilidade de usar solventes alternativos, como CO<sub>2</sub> supercrítico (SC-CO<sub>2</sub>) e água; aumentar a eficiência de reação ao diminuir a energia de ativação; evitar o uso de quantidades estequiométricas de reagentes e melhorar a seletividade do produto. Esses fatores implicam em menores quantidades de energia e matérias-primas gastas, além de consequentemente diminuir o desperdício [17,19].

### **2.1.3 Catálise**

A química da catálise é praticada desde o tempo dos alquimistas e químicos antigos, quando o conhecimento e a experimentação eram mais limitados. Dessa forma, por muitos anos químicos conceituados não conseguiram explicar o comportamento de diversas reações químicas e o porquê da presença de determinadas substâncias alterá-lo, o que se sabia é que ia além da teoria da afinidade química [20].

As primeiras reações catalíticas conhecidas datam do século XVI, quando o ácido sulfúrico foi utilizado como o primeiro catalisador inorgânico na conversão de álcool em éter. Ao longo dos anos, várias reações de fermentação foram descobertas, mas foi a partir do século XIX que a catálise começou a ganhar força. Em 1811, Sigismund K. Kirchoff (1764-1833) descobriu que ao aquecer uma solução aquosa de amido na presença de ácidos, ocorria a transformação do amido em goma, dextrina e açúcar, sem que os ácidos fossem modificados pela reação e sem liberação de gases comuns nas fermentações. Além disso, foi possível recuperar todo o ácido empregado na reação com a adição de uma base. Essa “quebra” do amido foi estudada também em 1833 por Anselme Payen (1795-1871) e Jean-François Persoz (1805-1868). Eles atribuíram esse fato a uma substância que denominaram de diastase (amilase) e descobriram que ela é desativada com aquecimento a 100 °C. Ademais, Payen estabeleceu a teoria da fabricação de cerveja, descobriu o processo realmente usado para a obtenção de dextrina, determinou sua composição e mostrou que era um isômero do amido. Em 1878, os catalisadores biológicos ficaram conhecidos por enzimas [20].

Além da fermentação catalítica, outras reações começaram a ser estudadas e a intrigar vários químicos, que passaram a atribuir certas atividades catalíticas à presença de sólidos previamente aquecidos e com isso à função de determinados metais na reação, principalmente da platina, estudada por Johann W. Döbereiner (1780-1849) em 1828. Ele demonstrou que a platina esponjosa, preparada pela queima do hexacloroplatinato de amônio (V), inflama uma mistura de hidrogênio e oxigênio a temperatura ambiente, o que antes, para a platina sólida, só era possível a 50 °C. Esse experimento consistiu em direcionar um jato de hidrogênio advindo de um gasômetro em direção à platina esponjosa, utilizando um capilar mantido a uma distância de 4 cm da esponja, permitindo a mistura com o ar. Assim, o metal tornou-se vermelho quase imediatamente e o hidrogênio inflamou. Esse fenômeno foi utilizado para desenvolver a primeira aplicação tecnológica da catálise heterogênea, a lâmpada hidroplatínica, também chamada de *briquet à hydrogène* (isqueiro de hidrogênio) ou *Döbereiner Feuerzeug* (lâmpada Döbereiner). O *Döbereiner Feuerzeug* foi usado para fins de iluminação por cerca de 100 anos até ser substituído pelo fósforo [20,21]. A partir dessa descoberta, vários químicos e físicos passaram a estudar a esponja de platina e a utilizá-la como catalisador em diversas aplicações. William Henry (1774-1836) foi o primeiro a estudar a desativação de catalisadores a base de platina. Ele utilizou a platina esponjosa de Döbereiner como uma ferramenta analítica para classificar a mistura de gases no gás de carvão, que estava sendo desenvolvido para a iluminação urbana. Neste trabalho, Henry descobriu que o etileno inibia a reação entre hidrogênio e oxigênio e que a platina atuava seletivamente sobre uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, metano e etileno [20,22,23].

O químico sueco Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) foi por muitos anos, o responsável por preparar relatórios anuais do progresso da química para a Academia de Ciências de Estocolmo. Em seu relatório apresentado em 1835 e publicado em 1836, Berzelius revisou uma série de achados sobre os sistemas homogêneos e heterogêneos e mostrou que eles poderiam ser racionalmente coordenados pela introdução do conceito de catálise. Assim, Berzelius publicou um curto trabalho acerca de suas ideias sobre catálise, dizendo que “os corpos exercem uma força diferente da afinidade química em outros corpos e por meio dessa ação produzem, nesses corpos, decomposições de seus elementos e diferentes recombinações desses mesmos elementos aos quais permanecem indiferentes”. Essa área foi denominada por ele de catálise (*catalysis*) advinda do grego *kata* (baixo) e *lyein* (afrouxar) e os agentes dessa decomposição de catalisadores [20–24]. Nos anos seguintes, vários pesquisadores devotaram seu tempo a descobrir a natureza da “força catalítica”.

Apenas na década de 1870, com o desenvolvimento da termodinâmica química por Josiah Willard Gibbs (1839-1903) e Hermann Von Helmholtz (1821-1894), que as limitações dos catalisadores para com as reações químicas foram esclarecidas e o conceito de catalisador foi atualizado segundo o princípio do equilíbrio químico. Atualmente, a IUPAC define catalisador como "uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem modificar a mudança de energia global de Gibbs padrão na reação" e o processo químico de aumentar essa velocidade de reação é chamado de catálise. O catalisador é tanto um reagente como um produto da reação, isto é, o catalisador é restaurado após a ação catalítica, além de não influenciar a composição do equilíbrio termodinâmico pós-reação [25,26].

A catálise pode ser classificada como catálise homogênea, em que apenas uma fase está envolvida, e catálise heterogênea, em que a reação ocorre em ou perto de uma interface entre fases diferentes. Entre esses dois tipos, há variações da catálise dependendo do catalisador, como a provocada por um dos produtos da reação (autocatálise), a catálise enzimática, a catálise provocada por um grupo funcional sobre uma molécula reagente em si (catálise intramolecular), entre outros tipos [26].

No Brasil, as pesquisas na área de catálise tiveram início apenas em 1970 e predominantemente na região sudeste, onde está situado o polo industrial do país (Rio de Janeiro e São Paulo). Essas pesquisas foram realizadas tanto em nível acadêmico quanto industrial e estavam essencialmente ligadas à catálise heterogênea aplicada a processos petroquímicos, característica mantida atualmente [27]. A primeira reunião de catálise no Brasil foi organizada durante o VI Simpósio Ibero-Americano de Catálise, realizado no Rio de Janeiro em 1978. Com o sucesso do simpósio, os organizadores e participantes se empolgaram para uma nova reunião, que ocorreu em 1981 na mesma cidade. Novamente, o encontro obteve êxito ao reunir vários participantes e ganhar diversas contribuições. Assim, determinou-se a criação de um Comitê de Catálise para que fosse possível a organização de novos encontros e para garantir o futuro da catálise no Brasil. Com novas pesquisas na área de catálise surgindo rapidamente e a demanda por catalisadores crescendo na indústria, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) passou a investir na área fornecendo recursos para que fosse criado, em 1983, o Programa Nacional de Catálise (PRONAC), que permitiu o estudo da catálise heterogênea em outras regiões do país. No ano de 1990 deu-se um salto de quantidade e qualidade de grupos trabalhando com catálise homogênea aplicada a materiais poliméricos (*Catálise Ziegler-Natta*) [27,28].



A catálise abrangia todas as áreas da química e estava cada vez mais valorizada no meio acadêmico e industrial, levando a Sociedade Brasileira de Química (SBQ) a propor, em 1995, a criação da Divisão de Catálise. Entretanto, uma sociedade independente de catálise só foi criada em 1998 com a eleição da primeira diretoria. Dessa forma, a famosa Sociedade Brasileira de Catálise (SBCat) se uniu a SBQ na promoção da catálise e em 1999 filiou-se à Federação Ibero-americana de Catálise (FISOCAT). No ano 2000, a SBCat foi admitida na *International Association of Catalysis Societies* (IACS) e, em 2001, conseguiu reunir Brasil, Argentina, Uruguai, Chile e Paraguai no 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise do Mercosul [27,28].

#### **2.1.4 Alcoolquímica**

Alcoolquímica, assim como a catálise, foi considerada um dos temas prioritários no desenvolvimento da Química Verde no Brasil pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) [13]. Essa área está relacionada ao uso do álcool etílico como matéria-prima para fabricação de produtos químicos e foi implementada no Brasil na década de 1920. Entretanto, com o fortalecimento da indústria petroquímica, temas como esse foram cada vez mais negligenciados e o etanol passou a ser utilizado apenas como combustível, o que ainda é a sua principal aplicação [13,29]. Apenas com a mudança do cenário mundial devido à preocupação com o aquecimento global, diminuição de petróleo de fácil extração e aumento no preço de seus derivados, além do desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitaram a implantação de processos alcoolquímicos na indústria, é que as atenções se voltaram para o etanol e os insumos renováveis. Com isso, vários países, principalmente os de primeiro mundo, começaram a investir consideravelmente em novas aplicações para o etanol. Algumas estão relacionadas à utilização do etanol para a produção de etileno, acetaldeído, ácido acético, entre outros intermediários possíveis dos processos alcoolquímicos [13].

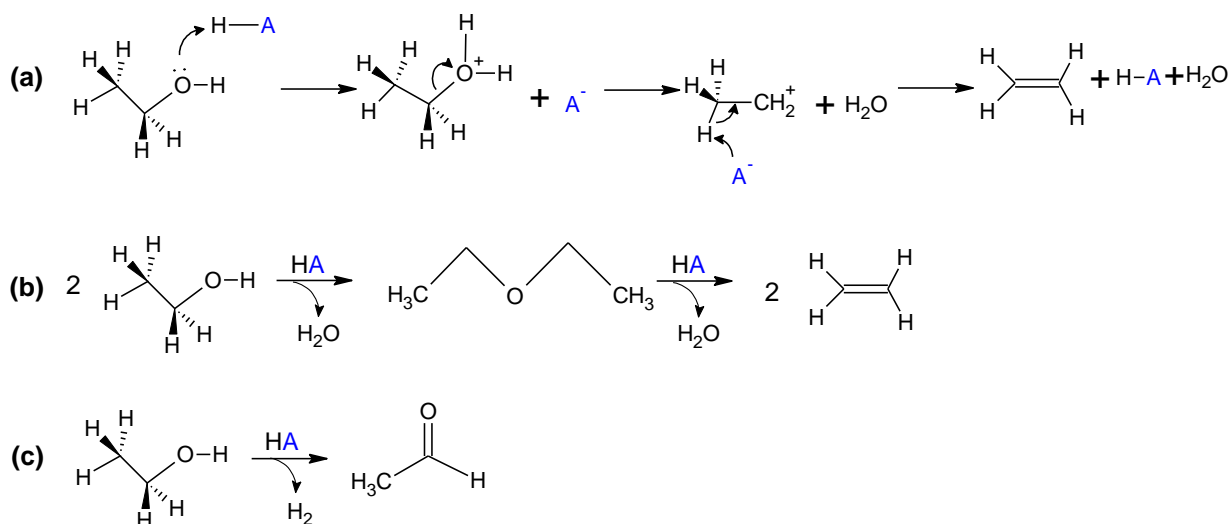
#### **2.1.5 Conversão catalítica do etanol a etileno**

Etanol é de grande interesse para a indústria petroquímica devido aos produtos de sua conversão catalítica, que ocorre por reações de desidratação, fazendo com que o etanol seja considerado uma matéria-prima verde para a produção seletiva de olefinas leves (eteno e propeno) e aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) [30,31]. Entretanto, é a produção de eteno que se destaca devido a sua utilização na produção de plásticos (polietileno-PE) e por ser o produto da conversão catalítica de maior volume. Segundo pesquisas recentes, a produção de eteno através da reação de desidratação do etanol gera um ganho ambiental de 32,0 MJ de

energia e 1,87 Kg de CO<sub>2</sub> não liberados para a atmosfera em comparação com a matéria-prima fóssil [32].

Eteno, comercialmente chamado de etileno, é o hidrocarboneto mundialmente mais utilizado na indústria petroquímica. Essa demanda mundial deriva não só de seu uso como precursor na produção de polímeros como o polietileno, mas também por ser matéria-prima na produção de 75% de insumos petroquímicos, tais como acetaldeído, ácido acético, óxido de etileno, etileno glicol, etil benzeno, cloreto de vinila, estireno, acetato de vinila, entre outros. A produção de etileno tem sido considerada como um dos indicadores para medir o nível de desenvolvimento petroquímico de países em todo o mundo [6,33]. Contudo, a maior parte de sua produção ainda advém do petróleo que, embora este uso seja considerado nobre em comparação a sua queima, ainda ocasiona uma relação de dependência de preços e maiores quantidades de CO<sub>2</sub> liberados para a atmosfera. É esperado então que um dos processos mais antigos da indústria para a sua produção, como a desidratação catalítica do etanol, seja constantemente investigado pela comunidade científica [30,34].

Na reação de desidratação catalítica do etanol (Esquema 1), o oxigênio da hidroxila do álcool ataca o hidrogênio lábel do catalisador ácido. Uma vez protonada, a hidroxila sai na forma de água e há a formação de um carbocátion primário. Em seguida, a base conjugada do catalisador desprotona o grupo metil, regenerando o catalisador e favorecendo a formação do etileno. Essa reação é desejada por ser direta e intramolecular (1a), porém reações de desidratação intermoleculares (1b) também podem ocorrer. Nesse caso, na desidratação do etanol há a formação do éter etílico e posterior desidratação para formação do hidrocarboneto. Portanto, a desidratação catalítica do etanol para formação de etileno compete com a formação de éter etílico e também com a de acetaldeído, produto formado pela desidrogenação do etanol (1c). A temperatura de reação varia entre 180 °C e 500 °C dependendo do catalisador, no entanto temperaturas mais elevadas favorecem as reações de desidratação intramoleculares, uma vez que são endotérmicas ( $\Delta H_{25^\circ\text{C}} = 44,9 \text{ KJ/mol}$ ). Em baixas temperaturas há a diminuição do rendimento de etileno e aumento da formação do éter etílico [7,8,35].



**Esquema 1.** Mecanismo da reação intramolecular de desidratação do etanol a etileno (a), reação de desidratação intermolecular do etanol com posterior desidratação do éter etílico (b) e desidrogenação do etanol (c).

O primeiro relato da desidratação catalítica do etanol data do início do século XX, quando o químico Vladimir N. Ipatieff utilizou um óxido misto de sílica e alumina como catalisador da reação. Ipatieff também estudou a formação do éter etílico a partir da desidratação do etanol por catalisadores ácidos. Em 1910, P. Sabatier e A. Mailhe descobriram que óxido de magnésio (MgO) catalisava a reação de desidrogenação do etanol e ao invés de formar um hidrocarboneto como produto final, ocorria a formação de acetaldeído. Eles concluíram que propriedades ácidas dos catalisadores, como as do óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), favoreciam a reação de desidratação, enquanto o meio básico proporcionado pelo MgO, levava a formação do acetaldeído por meio da desidrogenação do etanol. A partir daí, o comportamento ácido-base dos catalisadores passou a ser utilizado para explicar a atividade e seletividade das reações de álcoois [36]. Além do mais, novos catalisadores passaram a ser desenvolvidos com intuito de melhorar a seletividade, tanto para hidrocarbonetos quanto para acetaldeído, em condições ideais para serem utilizados industrialmente.

O catalisador mais estudado e aplicado industrialmente na conversão catalítica do etanol é a zeólita ZSM-5. Ela foi inicialmente aplicada na conversão do etanol em hidrocarbonetos em 1978 e, desde então, variações da zeólita, como a sua forma protonada (HZSM-5), tem sido estudadas para essa reação [36]. Inclusive, foi utilizada como catalisador na conversão de metanol e etanol em hidrocarbonetos no mesmo ano por Derouane e colaboradores. Eles demonstraram que em temperaturas abaixo de 300 °C, o metanol é convertido principalmente em éter dimetílico e o etanol majoritariamente a etileno. Entretanto, na faixa de temperatura de

300 a 350 °C, formaram-se alifáticos de cadeias C3 para o metanol e C4 para o etanol e em temperaturas acima de 350 °C houve a formação de aromáticos, como etilbenzeno e etiltolueno para o etanol, e o-xileno e trimetilbenzeno para o metanol [37]. Recentemente, Sousa e colaboradores confirmaram esse comportamento ao estudarem o efeito das condições reacionais na desidratação do etanol utilizando o mesmo catalisador. Eles constataram uma conversão de apenas 40% do etanol para uma reação conduzida a 200 °C, cujo produto majoritário foi o éter etílico, seguido pela formação do etileno. Entretanto, ao aumentar a temperatura de reação para 300 °C ocorreu a conversão completa do etanol e o aumento da seletividade do etileno para 87%, porém com formação (< 5%) de outros hidrocarbonetos como propeno, buteno e fragmentos de massa com 6 carbonos. Tais fragmentos diminuíram ao longo da reação e se tornaram negligenciáveis após 6 horas, aumentando a seletividade do etileno para 99%. Temperaturas mais altas de reação (400 e 500 °C) aumentaram a formação dos hidrocarbonetos de cadeias maiores que o etileno, inclusive de aromáticos e parafinas [31].

Diversos autores estudaram a influência da temperatura na reação de desidratação do etanol utilizando vários catalisadores diferentes. Alguns deles foram  $\gamma$ -alumina modificada ( $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), cuja seletividade máxima para o etileno foi de 99,4% a 500 °C, superior a máxima encontrada para a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de 90,1% a 475 °C. Em adição, a conversão de etanol e a seletividade do etileno aumentaram de 75% e 40% para 100% e 99,4%, com a variação da temperatura de 360-500 °C, respectivamente [8,38]. O desempenho do catalisador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na conversão catalítica do etanol a etileno também foi comparado ao da HZSM-5, SAPO-34 e NiAPSO-34. As seletividades máximas encontradas para estes catalisadores e suas respectivas temperaturas de reação acompanharam a seguinte ordem: 91,9% a 450 °C; 98,5% a 300 °C; 94,3% a 350 °C e 98,3% a 350 °C, respectivamente. Assim, HZM-5 foi o catalisador de maior seletividade para etileno a temperatura mais baixa, portanto, a conversão do etanol e a seletividade para o etileno diminuíram na ordem HZSM-5 > NiAPSO-34 > SAPO-34 >  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em temperaturas mais elevadas, a seletividade para o etileno diminuiu para todos os catalisadores devido à formação de acetaldeído produzido pela desidrogenação do etanol [38].

O comportamento catalítico dos sais de heteropoliácidos atrai atenção devido à formação do sal que pode levar ao aparecimento de propriedades bifuncionais ou até mesmo multifuncionais dos catalisadores. Além disso, são promissores na melhoria do rendimento do etileno, bem como na redução da temperatura de reação quando comparados ao catalisador de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [39]. Gurgul e colaboradores compararam o comportamento de dois catalisadores à base de heteropoliácidos na reação de conversão do etanol a etileno. Os dois sais utilizados como

catalisadores da reação foram o  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e o  $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  e os experimentos catalíticos foram realizados em um reator do tipo circulante convencional sob pressão atmosférica, na faixa de temperatura de 100-220 °C com o ar em diferentes umidades relativas (2% e 9%) como gás carreador. A presença do oxigênio no ar fluindo através dos catalisadores fez com que novos produtos se formassem, como ácido acético e acetato de etila, além dos convencionais etileno, éter etílico e acetaldeído. Nesse estudo, concluíram que a seletividade para os produtos depende do átomo de adição na estrutura de Keggin, assim como da umidade relativa do ar, visto que a presença do átomo de tungstênio resultou em maior conversão do etanol em relação ao átomo de molibdênio em toda a faixa de temperatura, assim como em maior seletividade para o etileno. Uma vez que, para o catalisador  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , a reação com gás carreador com 9% de umidade começou a 100 °C com quase a mesma seletividade para o etileno e éter etílico. Com o aumento da temperatura para 220 °C, a seletividade para o etileno aumentou para 99,2%, enquanto a seletividade para o éter etílico diminuiu para 0,2%. Já o acetaldeído apareceu na faixa de temperatura de 140-220 °C com seletividade não superior a 0,8%. Entretanto, para o sal  $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  apenas éter etílico e acetaldeído apareceram na temperatura de 100 °C com seletividade igual a 75% e 25%, respectivamente. Em 220 °C a seletividade para ambos os produtos diminuiu para 17,4% e 8,7% e a do etileno aumentou para 73,9%. Para a reação com gás carreador com 2% de umidade, ambos os catalisadores foram ativados apenas na temperatura de 140 °C e a seletividade para o etileno aumentou na temperatura de 220 °C para 99,8% em relação ao  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  e para 87,4% em relação ao  $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  [39].

Além do ácido 12-tungstosilícico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) e do 12-molibdofosfórico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ), o ácido 12-tungstosilícico ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ) também é utilizado na desidratação do etanol. Varisli e colaboradores usaram-no na impregnação de aluminossilicato mesoporoso e MCM-41 calcinada [40,41]. Os dois catalisadores foram aplicados na reação e proporcionaram uma seletividade de quase 100% para o etileno na temperatura de 250 °C. Entretanto, para temperaturas abaixo de 180 °C, o principal produto formado foi éter etílico [41].

## 2.2 Catalisador $H_3PW_{12}O_{40}/Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$

### 2.2.1 Ácido 12-tungstofosfórico: $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ou HPW

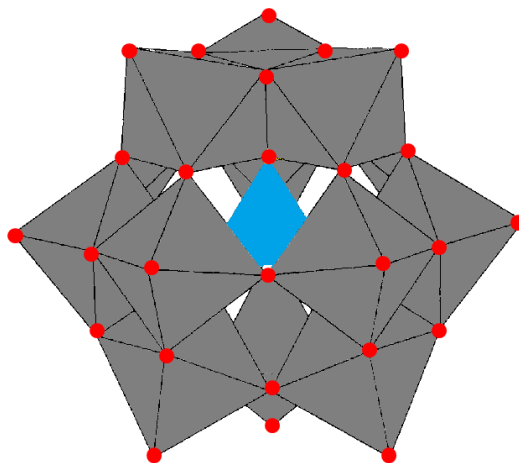
Ácido 12-tungstofosfórico, cuja fórmula molecular segundo a IUPAC é  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ , pode ser tratado como um complexo inorgânico pertencente à família dos polioxometalatos (POM) [42,43]. Sua estrutura,  $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ , foi elucidada em 1933 pelo cristalógrafo britânico James F. Keggin, 100 anos após Berzelius sintetizar o poliânion fosfomolibdato  $[PMo_{12}O_{40}]^{-3}$  [43,44]. A estrutura de Keggin possui um heteroátomo de fósforo (P), 12 poliátomos de tungstênio (W) e 40 oxigênios (O), além dos prótons ou cátions como  $Ag^+$  presentes para o balanço de carga. Esse tipo de ácido é denominado heteropoliácido (HPA) e apresenta maior acidez se comparado aos catalisadores ácidos convencionais, como óxidos metálicos e zeólitas. Os heteropoliácidos se sobressaem devido à elevada acidez de Brønsted, além da mobilidade de suas estruturas iônicas e propriedades redox adequadas, que podem ser ajustadas variando a composição química do HPA [45]. O ácido 12-tungstofosfórico, por exemplo, é o heteropoliácido mais estudado devido a sua maior acidez, estabilidade térmica (465 °C), definida como a temperatura em que todos os prótons são perdidos, e menor potencial de oxidação, se comparado aos HPA de molibdênio [46]. Essas propriedades podem ser também controladas em suportes, ampliando as aplicações do HPA e possibilitando seu uso tanto na forma protônica quanto suportada, sendo a última mais utilizada na catálise devido à possibilidade de atuação como catalisador heterogêneo em reações com meios polares e diminuição do custo de produção [47].

### 2.2.2 Polioxometalatos

Polioxometalatos (POM) são uma classe de óxidos metálicos aniônicos dos grupos 5 e 6 da tabela periódica, representados pela fórmula geral:  $[M_mO_y]^{-q}$  (isopoliânions) ou  $[X_xM_mO_y]^{-q}$  (heteropoliânions), onde nos dois casos  $0 \leq x \leq m$ . Outrossim, são formados pela condensação de um ou mais poliedros de oxoânions ( $MO_x$ ) com x variando de 4 a 7 [48,49]. Dos elementos que constituem a estrutura, o metal M pode ser tungstênio (W), molibdênio (Mo), vanádio (V), nióbio (Nb), tântalo (Ta), ou uma mistura desses elementos em seus maiores estados de oxidação ( $d^0$ ,  $d^1$ ) [44]. Todos esses metais são considerados átomos de adição, pois podem mudar sua coordenação com o oxigênio de 4 a 6 devido à condensação do poliedro  $MO_x$  em uma solução acidificada e, embora o oxigênio seja o principal ligante que coordena os átomos de adição, átomos de enxofre (S), bromo (Br), grupos nitrosil (NO) e alcóxi (OR) podem substituí-lo, já demonstrado para alguns polioxometalatos [50].

A estrutura adotada pelos polioxometalatos, em sua grande maioria, é a estrutura de Keggin, por ser mais estável e facilmente obtida. Adaptando a fórmula geral de um POM a  $[X_xM_{12}O_{40}]^{x-8}$ , tem-se X como heteroátomo, geralmente elementos dos grupos 1 ao 17 da tabela periódica; x o seu estado de oxidação; M o íon metálico (*e.g.*,  $Mo^{+6}$ ,  $W^{+6}$  etc.), sendo que os íons do tipo  $M^{+6}$  podem ser substituídos por outros íons metálicos (*e.g.*,  $V^{+5}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ , etc.) e o termo (x-8) a carga do ânion de Keggin [48].

A estrutura de Keggin pode ser descrita por partes, como: primária, secundária e terciária. A estrutura primária, também chamada de isômero  $\alpha$  ou estrutura  $\alpha$ -Keggin é ilustrada na Figura 1. Ela consiste no próprio poliânion, isto é, a molécula de aglomerado de óxido metálico, a qual é baseada em um heteroátomo tetraédrico. A simetria global é tetraédrica (Td) e consiste em um tetraedro central  $XO_4$  (X = heteroátomo ou átomo central), rodeado por doze octaedros  $MO_6$  (M = íon metálico). Os doze octaedros  $MO_6$  são divididos em quatro grupos de três octaedros,  $M_3O_{13}$  (tríades), os quais estão ligados através de arestas. Cada tríade  $M_3O_{13}$  se liga através do compartilhamento de vértices, tendo um vértice comum com o heteroátomo central. Portanto, há quatro classes de oxigênios na estrutura: X-O-(M)<sub>3</sub>; O-M; M-O-M com oxigênio compartilhado pelos vértices e M-O-M pelas arestas, sendo M o íon metálico e X o heteroátomo. [9,44,47].

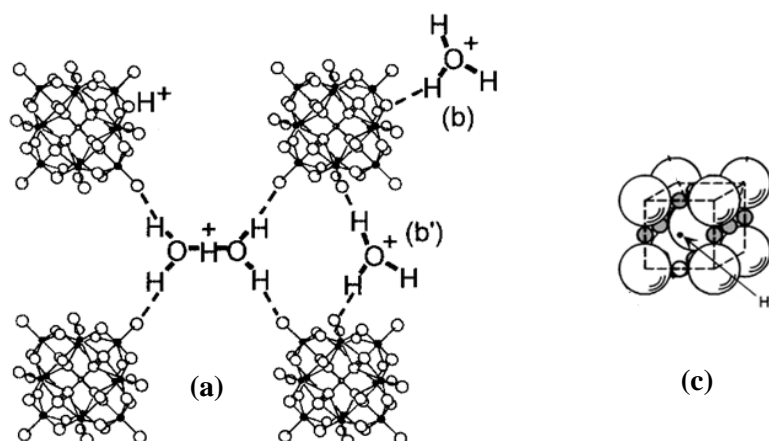


**Figura 1.** Estrutura primária de Keggin, onde a cor vermelha representa os oxigênios, a azul o tetraedro central  $XO_4$ , e a cor cinza os 12 octaedros  $MO_6$ . Adaptado de Yves P. Jeannin [43].

Heteropoliácidos na sua forma sólida são cristais iônicos (às vezes amorfos) que consistem em uma estrutura tridimensional a qual engloba os poliânions, os cátions, água de cristalização e outras moléculas. Tal estrutura recebe o nome de estrutura secundária de Keggin (Figura 2) e

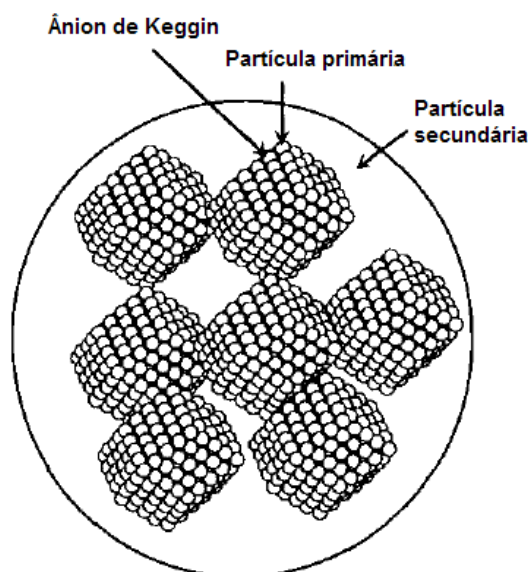
pode ser classificada de acordo com o grau de hidratação do composto. A sua rede cristalina é formada pelo empacotamento do poliânion numa estrutura cúbica de corpo centrado (c.c.c.), Figura 2c.

Na estrutura secundária, o próton apresenta-se coordenado a duas moléculas de água (Figura 2a), formando a espécie  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , ligada a quatro ânions vizinhos por ligações de hidrogênio aos oxigênios terminais dos ânions [9,47].



**Figura 2.** Estrutura secundária de Keggin: (a)  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 6$ ), evidenciando as duas formas do íon hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) se ligar (b e b') e (c) o empacotamento cúbico de corpo centrado (c.c.c.). Retirado de Makoto Misono [47].

A estrutura terciária é representada como parte elementar do tamanho das partículas, ilustrada na Figura 3. Sua estrutura completa consiste em partículas iônicas que definem o diâmetro e a distribuição dos poros, originando assim a área superficial da estrutura.



**Figura 3.** Estrutura terciária de Keggin de um heteropoliácido. Adaptado de Okuhara e colaboradores.[9].



### 2.2.3 Aplicações dos heteropoliácidos (HPA)

Heteropoliácidos possuem uma vasta área de aplicação devido a sua multifuncionalidade. As propriedades magnéticas, forte acidez de Brønsted, grande tamanho de poros e propriedades de redução fotoquímica permitem o uso como sequestrantes de gases tóxicos (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O), descontaminantes de águas residuais de tintas e pesticidas, além de revestirem materiais prevenindo corrosão e sequestrarem resíduos radioativos ao formar complexos com lantanídeo e actinídeo tri e tetravalentes (elementos radioativos) [50]. Contudo, as propriedades mais estudadas dos heteropoliácidos são a forte acidez e caráter oxi-redutor, que conferem alta atividade catalítica e seletividade aos HPA [9]. Portanto, o uso catalítico de heteropoliácidos em diversas reações químicas é bastante explorado tanto em âmbito acadêmico quanto industrial. Na Tabela 2 são elencadas algumas reações orgânicas comuns para heteropoliácidos homogêneos e/ou heterogêneos suportados ou não suportados [40,46,51].

**Tabela 2.** Exemplos de reações orgânicas catalisadas por heteropoliácidos e seus substratos.

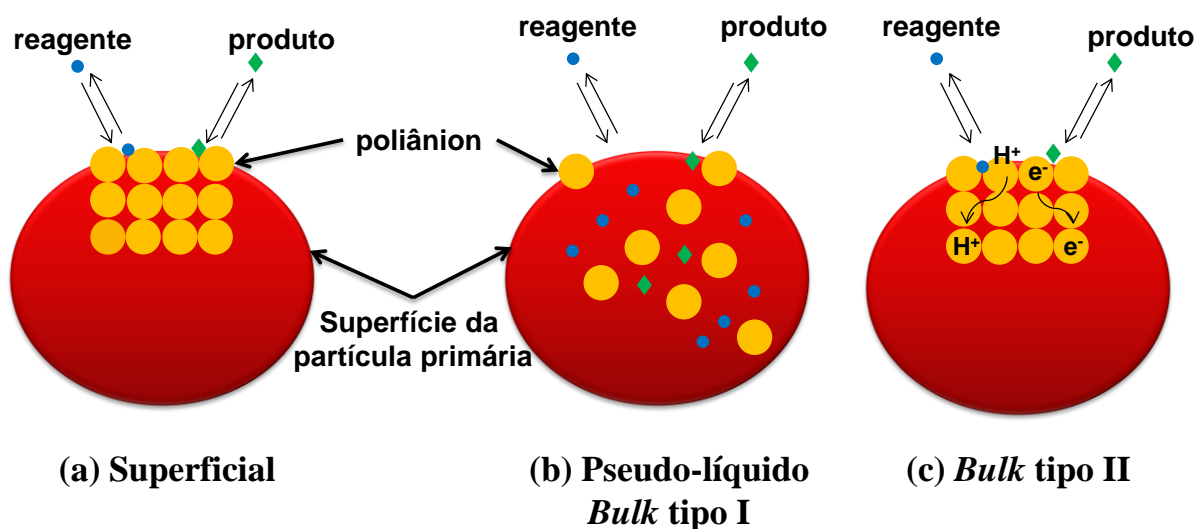
| Reação         | Substrato   |
|----------------|---|
| Desidratação   | Álcoois   |
| Friedel-Crafts | Acilação ( <i>p</i> -xileno, <i>e.g.</i> ) e Alquilação (benzeno, <i>e.g.</i> ) |
| Esterificação  | Ácidos carboxílicos e álcoois   |
| Polimerização  | Tetraidrofurano (THF)   |
| Hidratação     | Olefinas  |
| Condensação    | Cetonas, fenóis   |

### 2.2.4 Catálise por heteropoliácidos (HPA)

Catalisadores de heteropoliácidos são utilizados em várias fases diferentes. Líquidos homogêneos, duas fases líquidas (em catálise de transferência de fase), combinação líquido-sólido e gás sólido são algumas delas. Na catálise ácida ou oxidativa por compostos sólidos de heteropoliácidos, ou seja, em sistemas gás-sólido e líquido-sólido, existem três tipos diferentes de catálise, representadas no Esquema 2, são elas: catálise de superfície (a), *bulk* tipo I ou pseudolíquida (b) e *bulk* tipo II (c) [9].

A catálise de superfície é heterogênea e ocorre apenas na superfície externa e nas paredes dos poros do catalisador sólido. A taxa de reação é proporcional à área superficial do catalisador. Catálises do tipo *bulk* (I e II) apresentam campos de reação tridimensionais, em contraste com a catálise de superfície (bidimensional). Na catálise do tipo *bulk* I ocorre difusão das moléculas reagentes para o interior do retículo cristalino mais rapidamente do que a reação em si, formando uma fase pseudo-líquida. Neste caso, as moléculas reagentes passam entre os poliânions (estrutura primária de Keggin) até chegar ao interior do sólido, substituindo águas de cristalização e muitas vezes expandindo a estrutura secundária onde ocorre a reação. Os produtos são liberados pela superfície em fase gasosa ou líquida [9,47]. Na catálise pseudolíquida, o catalisador sólido comportasse como líquido e os seus sítios ativos, *e.g.* prótons, proporcionam elevada atividade catalítica [47]. A taxa de reação catalisada por um ácido é proporcional ao número total de grupos ácidos do sólido (*bulk*) e a taxa de uma reação ideal é proporcional ao volume do catalisador [9]. As evidências circunstanciais que induziram Okuhara e colaboradores nestas conclusões foram: (1) rápida absorção de uma grande quantidade de compostos polares, *e.g.* álcoois, éteres e aminas; (2) expansão volumétrica do sólido durante a absorção das moléculas polares; (3) atividade catalítica bastante elevada apesar de baixa área superficial, *e.g.*  $H_3PW_{12}O_{40}$  e  $H_3PMO_{12}O_{40}$  [9].

Na catálise do tipo *bulk* II a reação principal acontece na superfície do sólido, mas o seu interior participa através de migrações de prótons e elétrons no retículo cristalino. Exemplos são reações de oxidação em altas temperaturas, como do hidrogênio. A taxa de reação varia com o volume do catalisador, para um caso ideal [47].



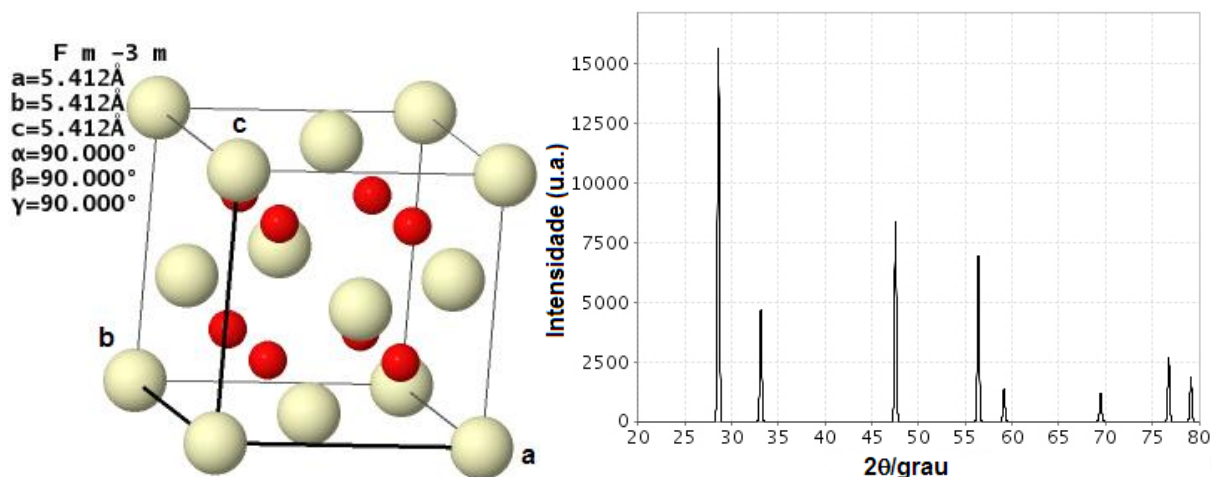
**Esquema 2.** Ilustração dos três tipos de reação possíveis de HPA sólido como catalisador. Catálise de superfície (a), pseudo-líquida ou *bulk* tipo I (b) e *bulk* tipo II (c). Modificado de Misono e colaboradores [47].

A força ácida dos heteropoliácidos cristalinos diminui na ordem:  $HPW > HSiW \geq HPMo > HSiMo$ . Normalmente a atividade catalítica dos HPA é consistente com esta ordem tanto na catálise homogênea quanto heterogênea. Como outros ácidos sólidos fortes, os HPA são capazes de gerar carbocátions a partir de moléculas polares absorvidas (catálise bulk I) [46].

### 2.2.5 Óxido de cério $CeO_2$

Materiais a base de óxido de cério ( $CeO_2$ ) são amplamente estudados e apresentam diversas aplicações no campo industrial. As propriedades mecânicas, estabilidade química e condutividade elétrica do  $CeO_2$  permitem o seu uso para remoção de orgânicos das águas residuais (oxidação catalítica por via úmida), na utilização como promotor estrutural e eletrônico, melhorando a atividade, estabilidade térmica e seletividade de catalisadores, além de ser base de eletrólitos e eletrodos em dispositivos eletroquímicos de alta temperatura, especialmente em células de combustível de óxido sólido (SOFC–*Solid Oxide Fuel Cell*) ou células de combustível cerâmicas (CFC–*Ceramic Fuel Cell*) [52,53]. Para mais, aplicações em craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC–*Fluid Catalytic Cracking*), catalisador de três vias (TWC–*Three-Way Catalysis*) e no tratamento de compostos nocivos provenientes de produções industriais e de automóveis também são conhecidas, sendo essa última, um dos principais usos do óxido de cério. Não obstante, é um componente chave da formulação de catalisadores para a desidrogenação de etilbenzeno em estireno. Ademais, o potencial de redução do par  $Ce^{+3}/Ce^{+4}$  têm-se mostrado importante no ciclo redox envolvido em processos de desidrogenação [54].

Óxido de cério, também chamado de céria, é um pó amarelo pálido formado pela calcinação de oxalato ou hidróxido de cério. Cristaliza-se na forma de fluorita ( $CaF_2$ ), com cela unitária cúbica de face centrada (f.c.c.) e grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Na estrutura, os íons  $Ce^{+4}$  formam um empacotamento cúbico, onde cada cátion de cério é coordenado a oito ânions de oxigênio vizinhos, enquanto cada oxigênio é coordenado a quatro cátions de cério em um tetraedro. A coloração amarelada do óxido se dá pela transferência de carga entre  $O^{2-} \rightarrow Ce^{+4}$  [55–57]. A cela unitária do  $CeO_2$  é mostrada na Figura 4, assim como o seu respectivo difratograma teórico.

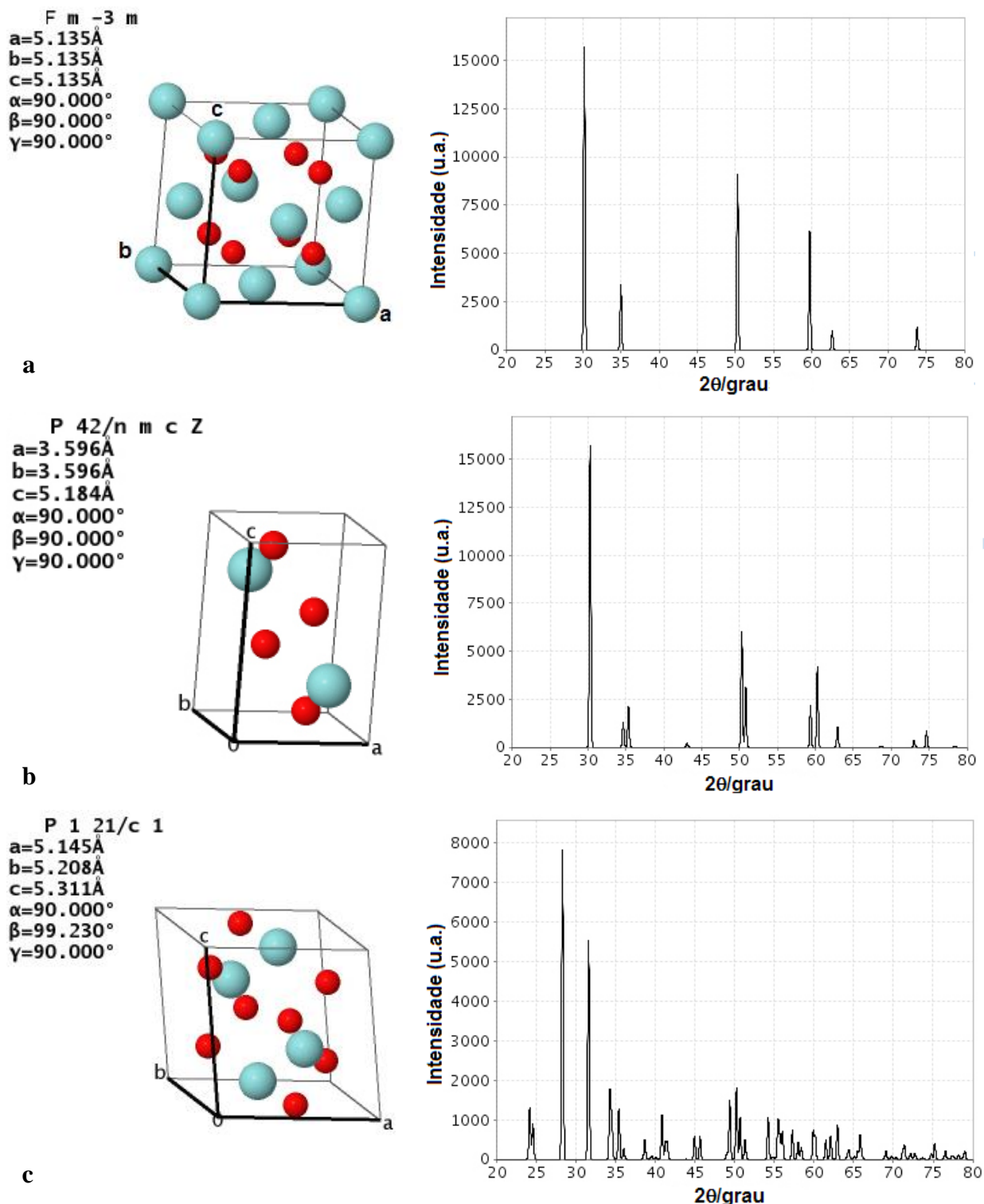


**Figura 4.** Estrutura cristalina de  $\text{CeO}_2$  e respectivo difratograma teórico. Átomos de cério representados pelas esferas brancas e átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas. Retirado de *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* [58].

A principal propriedade do  $\text{CeO}_2$  na catálise é sua grande capacidade de estocar oxigênio e por isso, conseguir oxidar CO e fuligem, especialmente em temperaturas médias. Entretanto, essa capacidade diminui consideravelmente com o aumento da temperatura, visto que altas temperaturas causam uma desordem nos íons de oxigênio, levando a distorções na estrutura ideal de fluorita-cúbica [59,60]. Tal propriedade se deve à formação de vacâncias de oxigênio comprovadas pela ocorrência de estruturas não estequiométricas de  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ ) formadas pela liberação de oxigênio e redução de Ce (IV) para Ce (III). Essas vacâncias são consideradas defeitos intrínsecos da estrutura de  $\text{CeO}_2$  e rapidamente podem ser formadas e desfeitas, conferindo esse alto poder de armazenamento de  $\text{O}_2$  (OSC – *Oxygen Storage Capacity*) [55–57].

### 2.2.6 Óxido de zircônio $\text{ZrO}_2$

O óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) (Figura 5) é um material cerâmico termicamente estável cujo ponto de fusão é  $2713^\circ\text{C}$ , sendo encontrado na natureza na forma de uma estrutura cristalina monoclinica (estável abaixo de  $1000^\circ\text{C}$ ) [61]. As propriedades de baixa condutividade térmica, boa estabilidade química, alto ponto de fusão e alta constante dielétrica proporcionam ao material aplicação em grande escala, por exemplo, na catálise, revestimento térmico protetor e na tecnologia de células de combustível. Todavia, a literatura mostra que as propriedades mencionadas dependem da estrutura cristalina de  $\text{ZrO}_2$ , que apresenta três formas polimórficas em função da temperatura. Essas três estruturas podem ser preparadas variando-se o método de síntese [62].

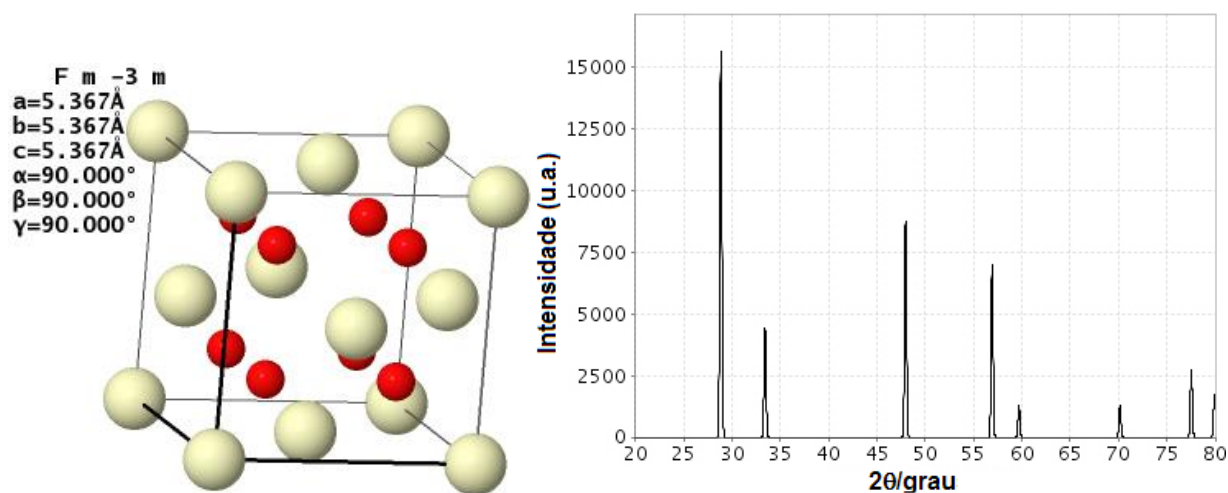


**Figura 5.** Estruturas cristalinas de  $\text{ZrO}_2$  e respectivos difratogramas teóricos. (a) Estrutura cúbica, (b) estrutura tetragonal, (c) estrutura monoclinica. Átomos de zircônio representados pelas esferas azuis e átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas. Retirado de *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* [58].

A forma tetragonal é estável entre 1000 e 2300 °C, sendo uma estrutura intermediária entre a forma monoclinica e cúbica, sendo essa última estável apenas em temperaturas acima de 2300 °C. Essas três estruturas se assemelham a estrutura da fluorita cúbica (CaF<sub>2</sub>). A forma monoclinica quando dopada com outros óxidos metálicos pode se estabilizar em uma única fase cúbica ou ser parcialmente estabilizada em uma estrutura de duas fases [63].

### 2.2.7 Óxido misto Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>

A inserção do ZrO<sub>2</sub> na rede cúbica do CeO<sub>2</sub> proporciona um aumento na capacidade de estocagem e mobilidade do oxigênio na rede, nas propriedades redox, na resistência térmica e, conseqüentemente, no desempenho catalítico na oxidação do monóxido de carbono [60]. Desse modo, há a formação de um sólido Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> com estrutura de fluorita “defeituosa” (Figura 6) e com grande mobilidade de oxigênio na rede [64]. As propriedades do óxido de céria-zircônia tornam-no um suporte promissor para heteropoliácidos. Estudos mostram que os ânions de Keggin estão ligados aos sítios ácidos de Lewis e vacâncias aniônicas das soluções sólidas Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> [65].



**Figura 6.** Estrutura cristalina de Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> e respectivo difratograma teórico. Átomos de cério e zircônio representados pelas esferas brancas e átomos de oxigênio pelas esferas vermelhas. Retirado de *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* [58].

Cui e colaboradores verificaram que o tempo de envelhecimento do precipitado tem grandes efeitos na fase de cristalização, na estrutura dos poros e nas propriedades físico-químicas dos óxidos mistos de céria e zircônia. Com o aumento do tempo de envelhecimento do precipitado, estes óxidos apresentaram alta capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), além de área superficial específica aumentada, fase cristalina, elevada estabilidade térmica, propriedade redox, entre outras características. [66].

### 3. Materiais e Métodos

Abaixo estão descritos os materiais, os reagentes, os métodos de preparação dos catalisadores e as descrições dos instrumentos utilizados nas caracterizações e técnicas de reações para os materiais obtidos.

#### 3.1 Principais reagentes

- Cloreto de cério heptahidratado ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) pureza  $\geq 99\%$ , *Sigma-Aldrich*;
- Cloreto de zirconila octahidratado ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) pureza  $\geq 99\%$ , *Sigma-Aldrich*;
- Etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (99,8%, *Vetec*), seco em peneira molecular 4A por 24 h, *Sigma-Aldrich*;
- Ácido clorídrico concentrado,  $\text{HCl}$ , 37%, *Vetec*;
- Hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , solução 37%, *Vetec*;
- Ácido 12-tungstosfórico hidratado,  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 99,99\%$ , *Sigma-Aldrich*.
- Nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$ , 99%, *Synth*.

#### 3.2 Preparação dos catalisadores

##### 3.2.1 Síntese do suporte de óxido misto de Céria-Zircônia sem controle de pH

O óxido misto  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0,8$ ) foi sintetizado pelo método sol-gel. Uma solução aquosa de 100 mL foi preparada através da mistura de 80 mL de solução aquosa  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 20 mL de solução  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Essa solução foi adicionada gota a gota ( $2 \text{ mL min}^{-1}$ ) em 100 mL de solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob agitação mecânica constante em um banho de ultrassom à temperatura ambiente, formando um precipitado de coloração roxa. Esse precipitado foi deixado sob agitação constante em um agitador magnético a 300 rpm e  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  no interior de uma capela de exaustão até a total evaporação do solvente. O sólido formado foi lavado com água destilada até apresentar pH neutro, filtrado, seco a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h em estufa a vácuo, pulverizado e finalmente calcinado sob atmosfera de ar a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h para remover todos os ânions dos precursores assim como os resíduos nitrogenados.

##### 3.2.2 Síntese dos suportes de óxido misto de Céria-Zircônia com controle de pH

O óxido misto  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  também foi sintetizado pelo método sol-gel a partir das soluções aquosas  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (80 mL) e  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (20 mL). Tais soluções foram misturadas e a elas foi adicionada gota a gota uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob agitação magnética a 350 rpm até a solução apresentar o pH desejado (10,

10,3 e 10,7). Em seguida, a mistura foi envelhecida ao ar por 24 horas sob agitação magnética a 380 rpm e temperatura ambiente. Ao final do envelhecimento, a solução foi centrifugada e lavada com água destilada até o pH neutro. Além disso, o sobrenadante obtido após a última centrifugação, ou seja, quando o pH já estava neutro, foi testado com solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de AgNO<sub>3</sub> para garantir que não havia presença de cloretos. Em seguida, o pó obtido da centrifugação foi previamente seco em estufa a 65 °C para retirada da água superficial e novamente seco em estufa a vácuo a 100 °C por 2 h para retirada da água adsorvida. Por fim, calcinou-se sob atmosfera de ar a 650 °C por 4 h para retirar todos os resíduos nitrogenados.

### 3.2.3 Impregnação de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> nos suportes de céria-zircônia

Para a preparação dos catalisadores suportados foi utilizado o método de impregnação com diferentes teores do H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (5, 10, 15, 20, 25 e 40% em massa) sobre o óxido misto Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> sintetizado sem o controle de pH. Soluções aquosas de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> contendo diferentes quantidades do heteropoliácido foram adicionadas ao suporte Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> na proporção de 10 mL de solução por grama de catalisador, ou seja, caso o objetivo fosse impregnar o suporte para obter 5% de HPW em massa, 0,95 g do suporte deveria ser pesado e misturado com 0,05 g de HPW. Em seguida, a mistura foi mantida sob agitação magnética constante (300 rpm) a 80 °C em uma capela de exaustão até a completa evaporação do solvente. O sólido obtido foi colocado em uma estufa a vácuo calibrada à temperatura média de 100 °C por um período de 4 h e finalmente pulverizado em um almofariz de ágata. Para que esses materiais fossem utilizados em testes catalíticos, eles foram ativados a 200 °C por 4 h.

Os suportes sintetizados com controle de pH (10, 10,3 e 10,7) e envelhecidos por 24 horas foram impregnados com proporções específicas do HPW, visando a obtenção de catalisadores com número crescente de camadas (1, 2 e 4) do heteropoliácido. A Tabela 3 resume as condições de síntese dos suportes estudados, assim como dados teóricos de impregnação de HPW. A equação 1 abaixo apresenta a fórmula de determinação do número de camada.

$$N^{\circ} \text{ de camadas} = \frac{\%HPW(\text{teórico}) \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,13 \times 10^{-18}}{[2880 \times (\%CeO_2 + \%ZrO_2) \times BET_{CeZrO_2}]} \quad (1)$$



**Tabela 3.** Condições teóricas de síntese e impregnações.

| Amostras reais   | pH   | Tempo Env.(h) | %HPW(m/m) teórico | NºCamadas* teóricas |
|--|------|---------------|-------------------|---------------------|
| 5,8% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>  | -    | 0             | 5                 | 0,4                 |
| 10,5% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | -    | 0             | 10                | 0,7                 |
| 16,3% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | -    | 0             | 15                | 1,2                 |
| 22,1% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | -    | 0             | 20                | 1,7                 |
| 27,5% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | -    | 0             | 25                | 2,2                 |
| 44,7% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | -    | 0             | 40                | 4,4                 |
| 14,1% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 10,0 | 24            | 15                | 1,0                 |
| 26,4% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 10,0 | 24            | 27                | 2,0                 |
| 44,8% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 10,0 | 24            | 42                | 4,0                 |
| 14,6% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 10,3 | 24            | 15                | 1,0                 |
| 21,7% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 10,3 | 24            | 26                | 2,0                 |
| 33,1% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 10,3 | 24            | 41                | 4,0                 |
| 15,2% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 10,7 | 24            | 17                | 1,0                 |
| 29,1% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 10,7 | 24            | 29                | 2,0                 |
| 46,4% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 10,7 | 24            | 45                | 4,0                 |

\*Número de camada = %HPW(teórico) x  $6,02 \times 10^{23}$  x  $1,13 \times 10^{-18}$  / [2880x(%CeO<sub>2</sub>+%ZrO<sub>2</sub>) x BETCeZrO<sub>2</sub>].

O cálculo do número de camadas de revestimento do HPW leva em consideração o número de moléculas ( $6,02 \times 10^{23}$ ), a área que cada molécula de HPW ocupa ( $1,13 \times 10^{-18}$  m<sup>2</sup>), a massa molar do HPW (2880 g mol<sup>-1</sup>), o somatório em porcentagem do óxido de cério com o óxido de zircônio e a área superficial específica (BET) do suporte.

### 3.3 Caracterização dos materiais e testes catalíticos

#### 3.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)

A composição química dos materiais foi medida por fluorescência de raios X utilizando um espectrômetro de fluorescência de Raios X por energia dispersiva FRX/EDX da *Shimadzu* modelo EDX 720 HS com tubo de ródio, cuja faixa de análise vai desde o sódio ( $_{11}\text{Na}$ ) ao urânio ( $_{92}\text{U}$ ). As análises foram realizadas para os elementos cério ( $_{58}\text{Ce}$ ), zircônio ( $_{40}\text{Zr}$ ) e tungstênio ( $_{74}\text{W}$ ) utilizando o programa *EDX software*, DXP-700E versão 1.0 instalado no computador do equipamento.

#### 3.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro *Thermo Scientific Nicolet 6700* com Transformada de Fourier, equipado com detector DTGS, com 128 varreduras e  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução. As amostras foram diluídas em 1% em massa de brometo de potássio (KBr) e prensadas para obtenção das pastilhas. A região de varredura foi de  $600$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

#### 3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

Análise de difração de raios X permite determinar uma série de características de um dado material, entre elas estão a estrutura cristalina, o diâmetro médio de um cristalito e a identificação das fases cristalinas e suas abundâncias. Essas informações são fundamentais na catálise heterogênea [67].

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X da marca *Bruker* e modelo D8 Focus contendo tubo de raios X de cobre e monocromador de grafite. A varredura dos planos cristalográficos foi realizada com incremento (*step*) de  $0,05^\circ$ , entre ângulos  $2\theta$  de  $10$  a  $70^\circ$  (com velocidade de  $0,5^\circ$  e  $1^\circ/\text{min}$ ). O empacotamento das amostras foi realizado em porta amostras de mesma profundidade e diâmetro através da compactação da amostra em pó com uma lâmina de vidro.

O diâmetro médio dos cristalitos ( $D_{hkl}$ ) foi calculado utilizando a equação de *Scherrer* (Equação 2) e levando em consideração os picos que não se deslocaram com o aumento de HPW.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Pela equação de *Scherrer*,  $K$  é a constante que depende da forma da partícula, com valor de 0,94 para uma partícula esférica;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética característica do cobre (0,15418 nm);  $\theta$  o ângulo de difração e  $\beta$  ( $2\theta$ ) a largura na meia altura do pico.

### 3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no aparelho JEOL modelo JSH 7001F.

### 3.3.5 Medida de área superficial específica

A medida de área superficial específica é uma das análises texturais mais importantes na catálise heterogênea. Ela determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do catalisador. O método de determinação dessas áreas foi baseado na quantidade necessária de adsorvato para recobrir com uma monocamada um adsorvente. Esse método é denominado BET (*Brunauer-Emmett-Taller*) e calcula o volume do adsorvato (nitrogênio) presente em um adsorvente resfriado na temperatura do nitrogênio líquido 77K (-196 °C). Além dos dados quantitativos, também é possível expressá-los qualitativamente em gráficos denominados isotermas de adsorção. O formato da isoterma indica a porosidade do material [68,69].

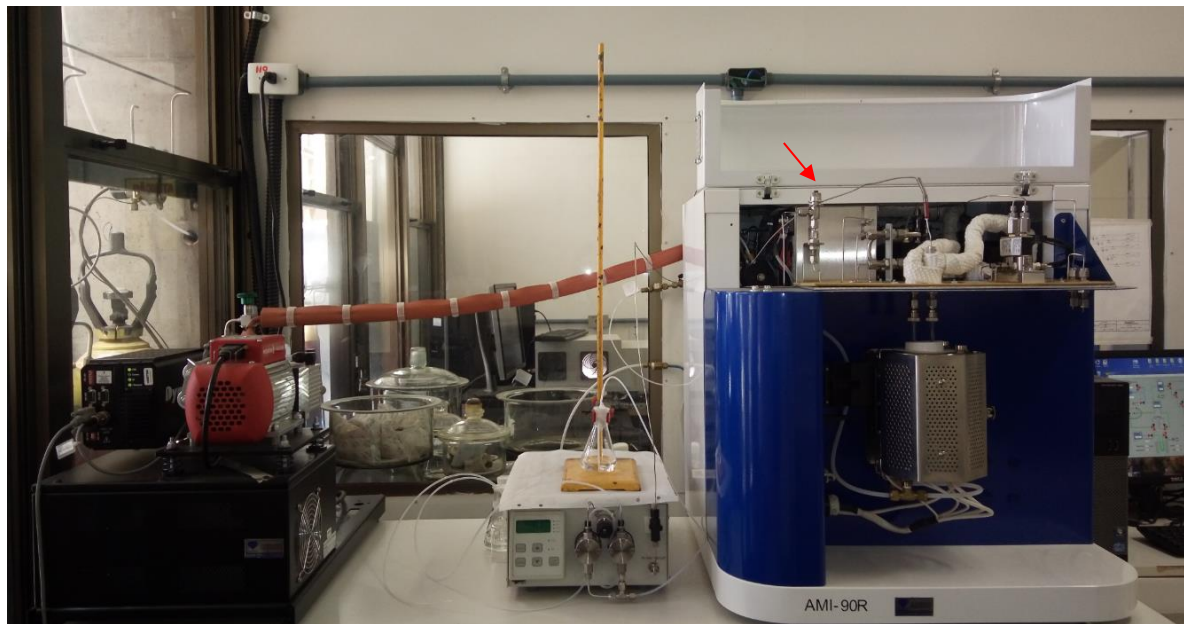
Os dados das áreas superficiais específicas foram obtidos em um equipamento de adsorção de gases da *Micromeritics*, modelo ASAP 2020C (*Accelerated Surface Area and Porosimetry System*). Os materiais foram pré-tratados (*degas*) com aquecimento sob vácuo por um período de 5 horas. Os suportes de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  foram pré-tratados a 300 °C e os catalisadores contendo HPW a 200 °C. Todas as amostras foram analisadas tendo como base a fisissorção de nitrogênio líquido na temperatura de 77K (-196 °C).

### 3.3.6 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido com rotação no ângulo mágico (MAS) de $^{31}\text{P}$

Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de 600 MHz da marca *Bruker* modelo Magneto Ascend 600. O espectrômetro operou em campo magnético de aproximadamente 14 T com sonda 4.0 mm CP MAS H/X calibrada para detecção de  $^{31}\text{P}$ . Esta técnica permite estudar os ambientes químicos do fósforo no ácido 12-ungstofosfórico disperso sobre diferentes suportes.

### 3.3.7 Conversão catalítica do etanol a etileno medido por espectrometria de massas

A reação de desidratação do etanol foi efetuada em um sistema de temperatura programada de reação da *Altamira Instruments* (AMI-90R), acoplado a um espectrômetro de massas da *Ametek* (0-100 u.m.a) com detecção contínua e simultânea de oito canais (Figura 7).



**Figura 7.** Fotografia do equipamento utilizado para os testes catalíticos. Lado direito: sistema de reator com temperatura programada. Lado esquerdo: espectrômetro de massas quadrupolar.

Foi pesado 100 mg do catalisador e colocado no reator em “U” e acoplado ao equipamento. O catalisador foi pré-tratado a 200 °C por 30 min com rampa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de argônio (Ar) a 20 cm<sup>3</sup>/min e em seguida um pulso de 10 µL de etanol foi efetuado na porta de injeção (seta, Figura 7), mantendo-se o mesmo fluxo de Ar. Os pulsos de etanol foram repetidos nas temperaturas de 250, 300, 350 e 400 °C. As massas obtidas foram relativas à água, etileno, acetaldeído, etanol, éter etílico, monóxido e dióxido de carbono, cujos espectros teóricos de massas, retirados do livro de química da web NIST (*National Institute of Standards and Technology*), encontram-se no Anexo 1 [70]. As relações massa/carga seguidas foram: m/z 18 (pico base da água); m/z 28 (pico base do etileno); m/z 29 e m/z 44 (pico base e 80% do acetaldeído, respectivamente); m/z 31 e 45 (pico base e 55% do etanol) e para o éter etílico m/z 59 e 74. Após cada pulso de etanol no momento em que se tinham os sinais analíticos retornados à linha base, aumentou-se a temperatura em 50 °C para verificação da saída de CO (m/z 28, base) ou CO<sub>2</sub> (m/z 44, base), que indicariam a queima de coque eventualmente depositado após cada ciclo de etanol.

Para calcular a conversão do etanol, vários pulsos de 10 µL de etanol foram efetuados na porta de injeção, em intervalos regulares de tempo, sob fluxo de argônio (Ar) 20 cm<sup>3</sup>/min passando pelo reator em “U” vazio. Dos espectros de massas m/z 31 gerados (branco) calculou-se as suas áreas relativas. A média dessas áreas ( $A_{m/z31(\text{reator vazio})}$ ) foi utilizada no cálculo da conversão de cada catalisador nas diferentes temperaturas de reação, segundo a equação 3 abaixo.

$$\text{Conversão} = \left[ \frac{\text{Área } m/z31(\text{reator vazio}) - \text{Área } m/z31(\text{reator c/ catalisador})}{\text{Área } m/z31(\text{reator vazio})} \right] \times 100 \quad (3)$$

A temperatura de reação não ultrapassou 400 °C devido a estabilidade térmica do HPW ser de 465 °C e para temperaturas maiores ocorreria a degradação do heteropoliácido.

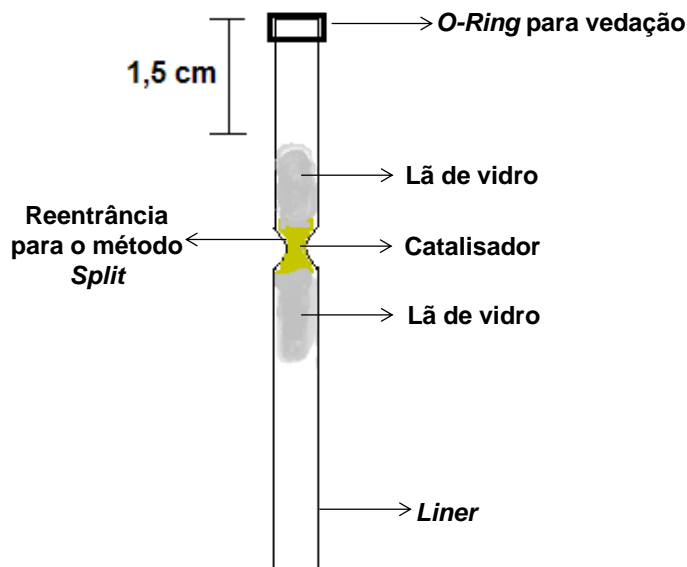
### 3.3.8 Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

As medias de CHN foram realizadas em um equipamento da *Perkin Elmer*, série II, modelo 2400. As amostras analisadas nesse experimento foram os suportes sintetizados em diferentes pH (10, 10,3 e 10,7) e impregnados com HPW em diferentes proporções. Todas analisadas após a última rampa de aquecimento (400-450 °C) da reação de desidratação do etanol no equipamento AMI-90R. Essa análise permite quantificar a carga de coque depositada na amostra.

### 3.3.9 Conversão catalítica do etanol a etileno medido por cromatografia gasosa (CG)

Os testes de tempo de vida, dos catalisadores com suporte sintetizado com controle de pH, foram realizados por CG-FID (CG-17A, *Shimadzu*) usando uma coluna capilar *Shimadzu* CBP1 PONA-M50-042 de polimetil-polioxano siloxano (50,0 m x 0,15 mm x 0,33 mm). Em cada análise, injectou-se 0,1 µL de etanol no reator (*liner*) contendo 10 mg de catalisador. O método utilizado foi *Split* e as condições de programação experimentais foram: pressão de 95,6 kPa; fluxo total 3 mL/min; fluxo de coluna 0,1 mL/min; velocidade linear de 6,4 cm/seg; fluxo de purga 1 mL/min e razão *Split* 19,0. Hélio como gás de arraste e temperatura da chama (FID - *Flame-ionization detection*) 250 °C. Estes parâmetros foram determinados para se aproximar das condições de reação dos testes catalíticos realizados no instrumento Altamira, além de preservar a separação dos cromatogramas. As análises foram realizadas às temperaturas de reação de 200 °C e 300 °C (no forno), onde cada corrida durou 28 minutos com a temperatura da coluna em 35 °C. Os catalisadores foram pré-tratados a 200 °C por 15 min.

Na Figura 8 é mostrado o empacotamento de leito fixo do catalisador no *liner* e na Figura 9 o modo *Split/Splitless* de injeção.



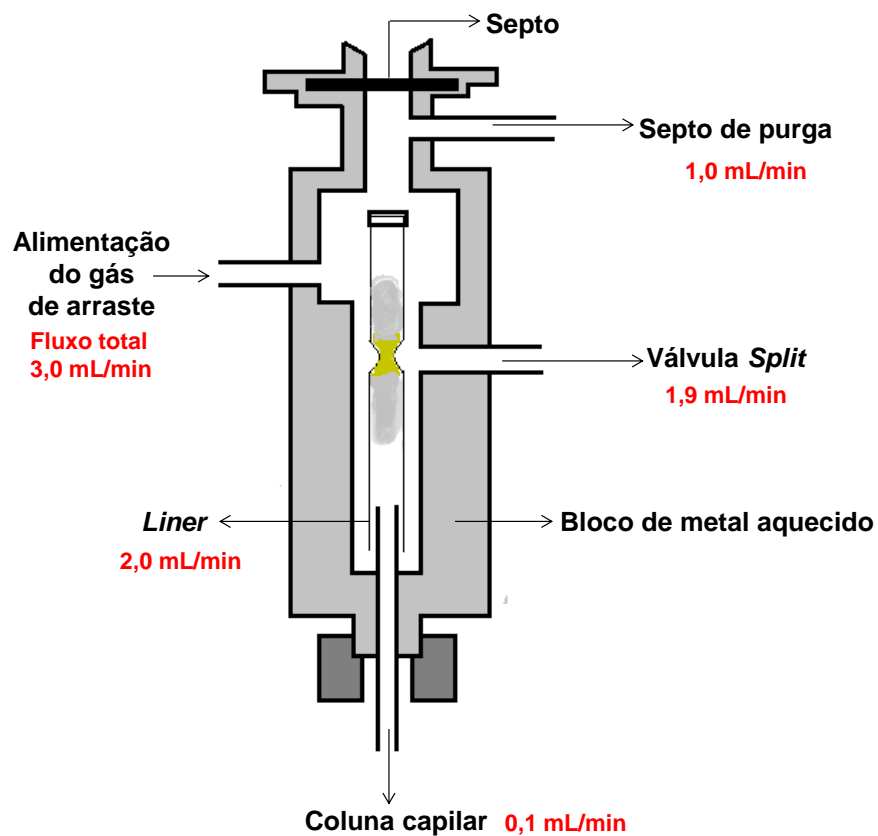
**Figura 8.** Ilustração do empacotamento de leito fixo no *liner* utilizado como microreator.

No modo *Split* a maior parte da amostra vaporizada, no caso o etanol, segue para a válvula *Split*. Enquanto no modo *Splitless*, essa válvula permanece fechada, levando a maior parte do etanol para a coluna capilar. Portanto, a utilização do método *Split* permite a diluição da amostra e conseqüentemente a atenuação dos sinais cromatográficos.

Como os testes catalíticos no AMI foram realizados sob um fluxo de argônio de 20 cm<sup>3</sup>/min para uma massa de catalisador de 100 mg, 10 vezes maior do que a utilizada no CG, vários parâmetros de fluxo foram testados de modo a passar 2 cm<sup>3</sup>/min ou 2 mL/min pelo reator (*liner*), permitindo separação seletiva dos cromatogramas. A Figura 9 apresenta todos os valores de fluxo para o modo *Split*. A razão *Split* (19,0) está relacionada com o fluxo que sai pela válvula *Split* e o que entra na coluna segundo equação 4 abaixo.

$$\text{Razão } Split = \frac{\text{Saída de fluxo pela válvula } Split}{\text{Fluxo da coluna ( mL/min)}} \quad (4)$$

O Fluxo total (3mL/min) é o somatório do fluxo da coluna (0,1 mL/min) com fluxo de purga (1 mL/min) e saída *Split* (1,9 mL/min).



**Figura 9.** Ilustração do modo *Split/Splitless* de injeção.

O tempo de vida útil do catalisador foi calculado considerando o número de injeções de etanol requeridas para que o sinal cromatográfico de etanol excedesse o sinal do etileno.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização estrutural dos catalisadores utilizando o suporte sem controle de pH e aplicação na conversão de etanol em etileno

#### 4.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)

A Tabela 4 representa os dados obtidos da análise composicional por FRX/EDX das amostras já impregnadas com HPW e o número de camadas calculado a partir da equação 1 em nota na tabela. Na equação, a área superficial BET considerada para as amostras foi referente ao suporte de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ , tendo valor de  $35,6 \text{ m}^2/\text{g}$ . É possível notar que os valores de impregnação reais se aproximam dos valores teóricos, assim como os números de camadas reais em relação ao número de camadas teóricas, indicando que o método de preparação sol-gel e suas etapas subsequentes foram satisfatórios para a síntese dos catalisadores.

**Tabela 4.** Resultados experimentais de composição dos materiais obtidos.

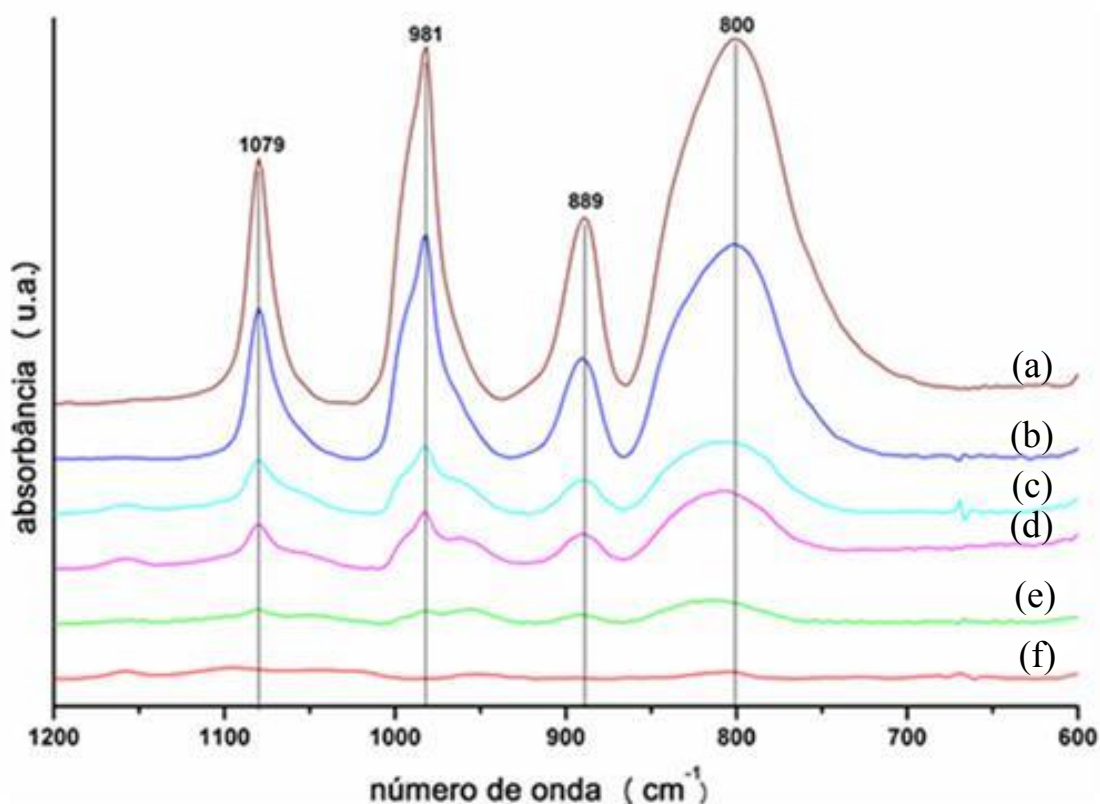
| Amostras   | %CeO <sub>2</sub><br>(m/m) | %ZrO <sub>2</sub><br>(m/m) | %HPW<br>real<br>(m/m) | %HPW<br>teórico<br>(m/m) | N°Camadas<br>reais* | N°Camadas<br>teóricas* |
|--|----------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------|------------------------|
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$           | 83,4                       | 16,6                       | 0                     | 0                        | 0                   | 0                      |
| 5,8%HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  | 78,7                       | 15,4                       | 5,8                   | 5                        | 0,4                 | 0,4                    |
| 10,5%HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ | 74,9                       | 14,6                       | 10,5                  | 10                       | 0,8                 | 0,7                    |
| 16,3%HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ | 69,9                       | 13,9                       | 16,3                  | 15                       | 1,3                 | 1,2                    |
| 22,1%HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ | 65,5                       | 12,5                       | 22,1                  | 20                       | 1,9                 | 1,7                    |
| 27,5%HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ | 61,2                       | 11,4                       | 27,5                  | 25                       | 2,5                 | 2,2                    |
| 44,7%HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ | 46,5                       | 8,9                        | 44,7                  | 40                       | 5,4                 | 4,4                    |

\*Número de camadas =  $\% \text{HPW}(\text{experimental}) \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,13 \times 10^{-18} / [2880 \times (\% \text{CeO}_2 + \% \text{ZrO}_2) \times \text{BET}_{\text{CeZrO}_2}]$ .



#### 4.1.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho dos catalisadores contendo HPW em diferentes teores são apresentados na Figura 10.



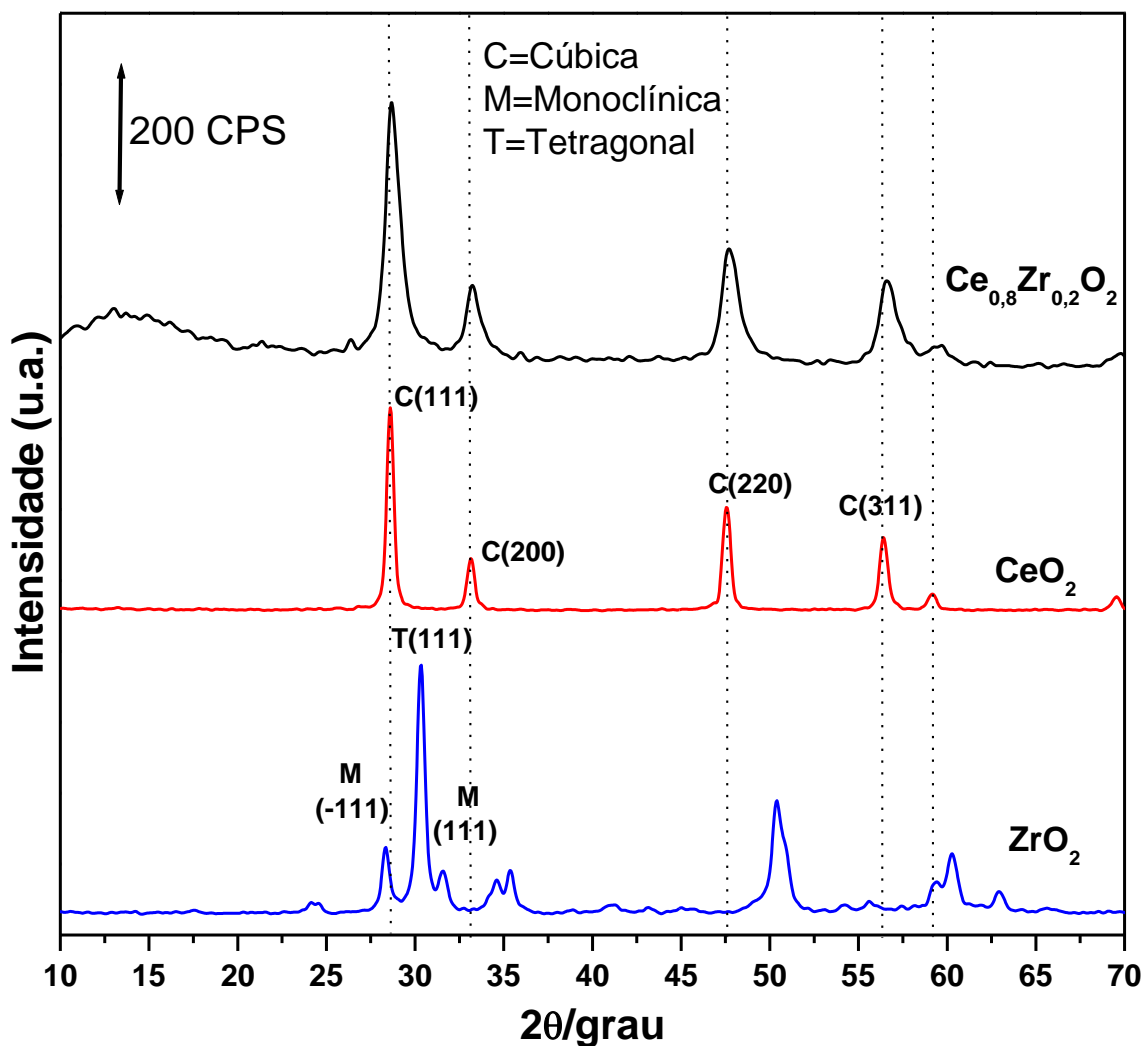
**Figura 10.** FT-IR das amostras contendo (a) 44,7%, (b) 27,5%, (c) 22,1%, (d) 16,3%, (e) 10,5%, (f) 5,8% de HPW suportado em  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ .

A região abaixo de  $1100\text{ cm}^{-1}$  é considerada a região de impressão digital do ânion de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$  (Figura 1). Cada átomo de P do HPW se liga a quatro átomos de oxigênios formando 12 octaedros  $MO_6$  que se agrupam entre si, compartilhando arestas e vértices, formando quatro tríades  $M_3O_{13}$ . O átomo central P fica envolvido pelas tríades, possui geometria tetraédrica e compartilha com cada tríade um átomo de oxigênio [45]. Os espectros de infravermelho dos catalisadores ( $\geq 16,3\%$  de HPW) apresentaram as quatro bandas que caracterizam a estrutura de Keggin, sugerindo que a estrutura do HPW foi mantida após a impregnação no suporte  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ . É observado bandas em  $1079, 981, 889, 800\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas são atribuídas às vibrações das ligações P-O, W-Ot (tungstênio ligado a oxigênio terminal), W-Ov-W (octaedros ligados pelo vértice), W-Oa-W (octaedros que se ligam pela aresta) e a vibração de flexão de P-O, respectivamente [51,71,72]. A não visualização das bandas características de Keggin para os catalisadores com proporção de HPW abaixo de 16,3% (Figura 10, e e f) não indica a degradação do heteropoliácido, apenas que a proporção de HPW é muito baixa para visualização de sua estrutura pela técnica de FT-IR.

### 4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas para o suporte foram obtidos através de uma varredura dos ângulos em  $2\theta$  de 10 a  $70^\circ$ , com incremento (*step*) de  $0,05^\circ$  e velocidade de  $1^\circ/\text{min}$ .

A Figura 11 apresenta uma comparação entre o DRX do suporte  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  sintetizado e os difratogramas dos óxidos de cério ( $\text{CeO}_2$ ) e zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) puros.

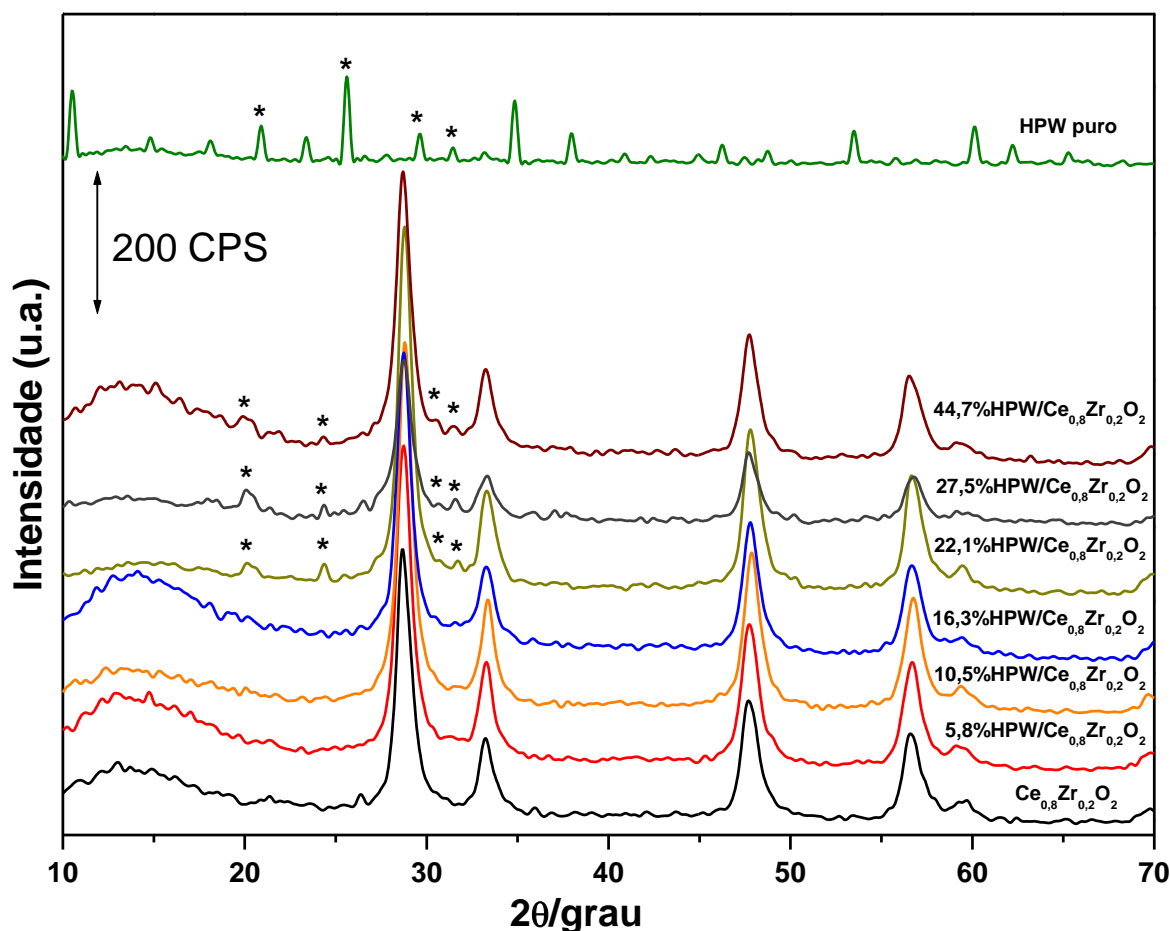


**Figura 11.** Difratogramas de Raios X do suporte e seus constituintes puros.

A figura acima permite determinar a estrutura cristalina do óxido misto de céria-zircônia ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ ), cujo difratograma é praticamente dominado pelo óxido de cério. As linhas de reflexão em  $2\theta = 28,52^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $47,40^\circ$  e  $56,52^\circ$  indicam a estrutura  $\text{CeO}_2$  em relação aos planos (*hkl*): (111), (200), (220) e (311) (referente a ficha cristalográfica PDF-2: 0431002). Esses planos correspondem à estrutura cúbica de face centrada (c.f.c.) com grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Os picos em  $2\theta = 28,2^\circ$  e  $31,5^\circ$  correspondem aos planos (-111) e (111) da estrutura monoclínica do  $\text{ZrO}_2$  (PDF-2: 01-0708739), respectivamente. Enquanto o pico em  $2\theta = 30,4^\circ$  (111) refere-se

à estrutura tetragonal (PDF-2: 00-0501089) [10,73]. Em contrapartida, a substituição de cátions  $\text{Ce}^{+4}$  (0,097 nm), por cátions menores,  $\text{Zr}^{+4}$  (0,084 nm), ocasionou um pequeno deslocamento e alargamento dos sinais do óxido misto em relação ao  $\text{CeO}_2$ , devido ao favorecimento da contração da estrutura cristalina, diminuindo o parâmetro de rede. Esse comportamento se deve ao comprimento de ligação de Zr-O (0,221 nm) ser menor do que o da ligação Ce-O (0,236 nm). A ausência de  $\text{ZrO}_2$  isolado no padrão de difração do óxido misto indica que os cátions  $\text{Zr}^{+4}$  foram introduzidos na estrutura do  $\text{CeO}_2$ , confirmando a formação de uma solução sólida sem segregação de fases, conforme identificado pelo deslocamento da linha de difração a  $2\theta = 28,53^\circ$  de  $\text{CeO}_2$  para  $28,81^\circ$ , atribuído ao  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  [10,73]. É importante salientar que o reagente de partida ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) fornece  $\text{Ce}^{+3}$  para a reação. Cui e colaboradores concluíram que o  $\text{Ce}^{+4}$  é formado ao longo do tempo de envelhecimento, portanto a quantidade de  $\text{Zr}^{+4}$  inserida na estrutura, além de outros parâmetros (área superficial, tamanho do cristalito, morfologia, etc.) estão relacionados com esse período [66].

Os difratogramas de raios X dos diferentes teores de HPW impregnados no suporte  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  são apresentados na Figura 12.



**Figura 12.** Difratogramas de Raios X dos materiais sintetizados.

Uma boa dispersão do HPW foi constatada para amostras com até 16,3% de HPW, devido à ausência de picos do heteropoliácido. Esse fato pode ser atribuído a tamanho de cristalitos muito pequenos do HPW. Já para as amostras a partir de 22,1% de HPW, é possível verificar a presença de picos característicos de HPW puro (asteriscos) com deslocamento discreto. As intensidades encontradas para esses picos indicam polidispersão do heteropoliácido sobre o suporte.

#### 4.1.4 Análise morfológica dos materiais

O cálculo do tamanho médio dos cristalitos foi realizado utilizando a equação 2 de *Scherrer* com as larguras a meia altura dos quatro picos mais intensos dos difratogramas da Figura 14 (28,7°, 33,3°, 47,8° e 56,7°) e os resultados são apresentados na Tabela 5. O óxido misto sem estar impregnado com HPW apresenta um tamanho médio de cristalito que varia entre 12 e 9 nm de amostras recém-sintetizadas sem e com calcinação, respectivamente. Esta diminuição no tamanho deve-se a remoção de ânions e compostos nitrogenados provenientes dos reagentes iniciais da síntese, o que provoca uma contração na estrutura do cristalito.

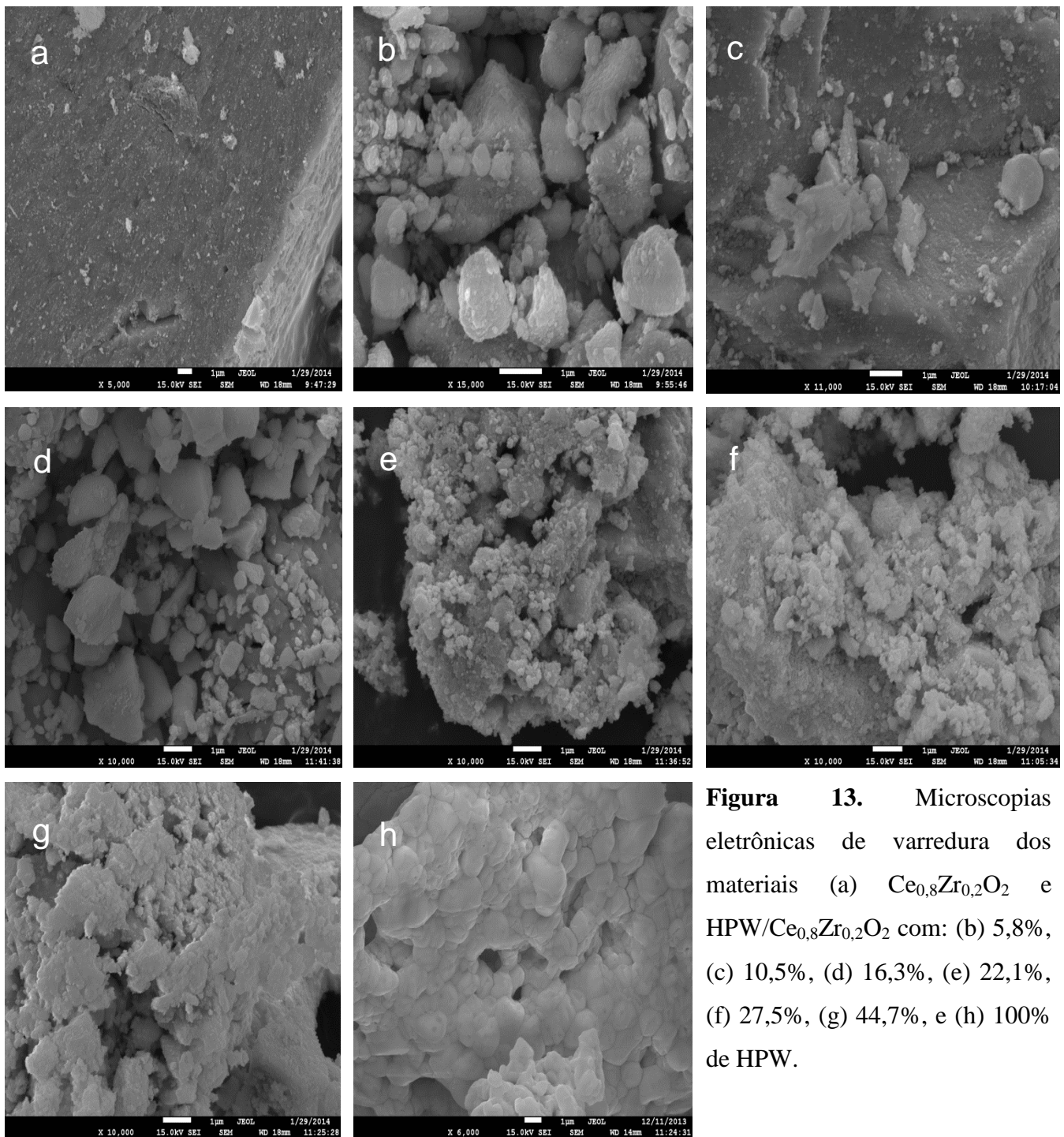
**Tabela 5.** Diâmetro médio (D) de cristalito de óxido misto com diferentes teores de HPW.

| Amostras                           | D (nm) |
|------------------------------------|--------|
| $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ <sup>a</sup> | 12     |
| $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ <sup>b</sup> | 9      |
| 5,8% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$    | 9      |
| 10,5% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$   | 10     |
| 16,3% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$   | 8      |
| 22,1% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$   | 10     |
| 27,5% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$   | 10     |
| 44,7% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$   | 10     |

<sup>a</sup> amostra não calcinada; <sup>b</sup> amostra calcinada a 650 °C/4 h

O tamanho do cristalito foi quase o mesmo para todas as amostras, semelhante ao tamanho do suporte calcinado puro (9 nm). Isto indica que a estrutura cristalina do óxido misto de ceria-zircônia permaneceu intacta após a deposição de HPW.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 13) mostram o aumento gradual do revestimento de HPW na superfície do suporte. A imagem (g) sugere que o suporte está completamente revestido pelo HPW.



**Figura 13.** Microscopias eletrônicas de varredura dos materiais (a)  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  e  $\text{HPW}/\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  com: (b) 5,8%, (c) 10,5%, (d) 16,3%, (e) 22,1%, (f) 27,5%, (g) 44,7%, e (h) 100% de HPW.

Os resultados de MEV mostram polidispersão do HPW no suporte de céria-zircônia, em oposição a monodispersão esperada, por ser a forma mais comum de precipitação do heteropoliácido em zeólitas, por exemplo.

#### 4.1.5 Conversão catalítica do etanol a etileno

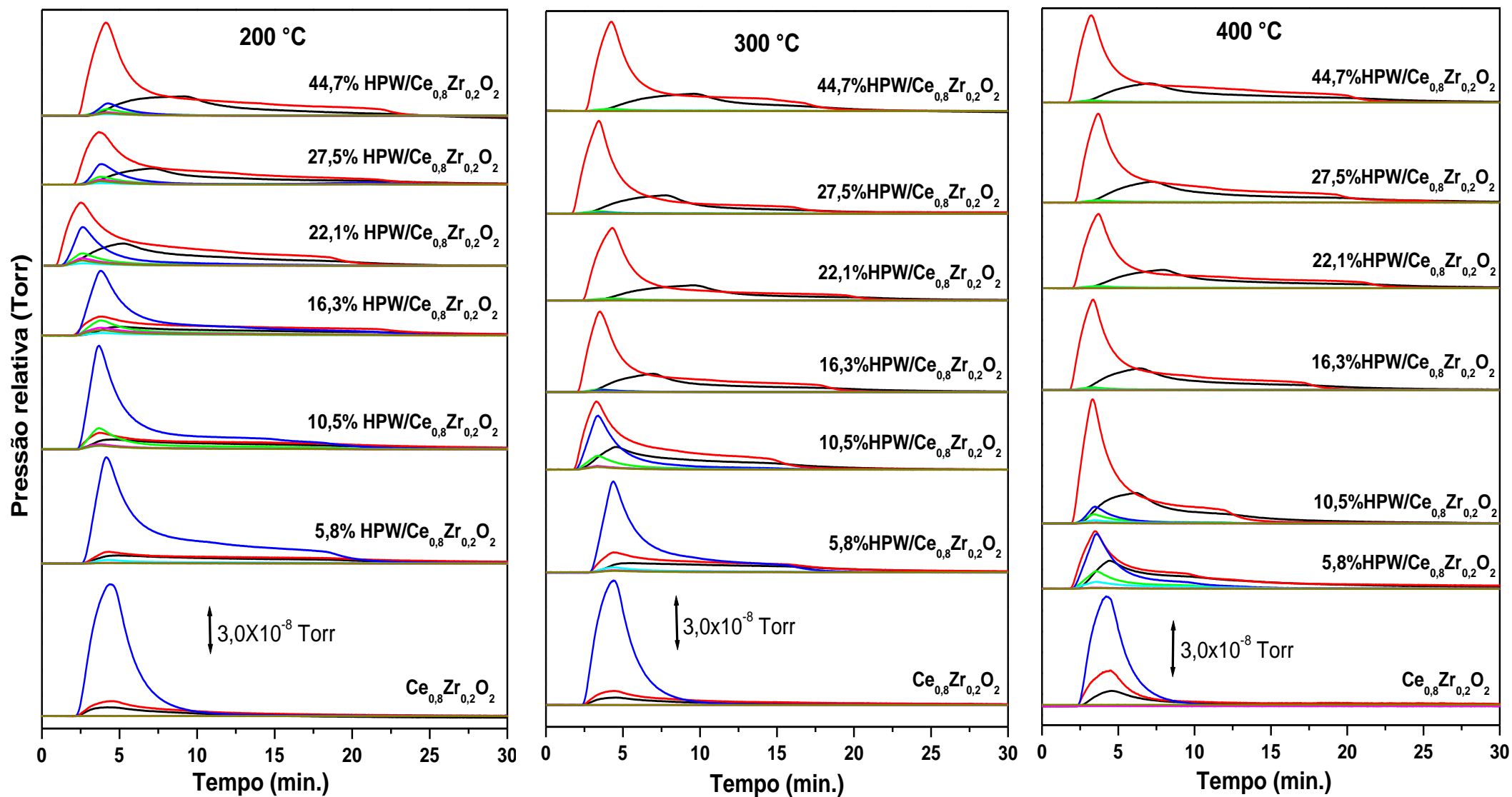
Os resultados dos testes catalíticos referentes às amostras com diferentes porcentagens de HPW sintetizadas sem controle de pH para as temperaturas de reação de 200, 300 e 400 °C são mostrados na Figura 14. Observa-se que o suporte puro ( $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ ) apresentou resultado de conversão significativo apenas para a temperatura de 400 °C (32%). De modo geral, a conversão do etanol aumentou com a temperatura. Também se observou que o aumento da proporção de HPW no suporte reflete diretamente na conversão. Levando-se em consideração o teor de HPW, a amostra 44,7% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , cujos resultados de conversão estão destacados em verde na Tabela 6, apresentou melhores resultados, pois a 200 °C ela já converteu 95% do etanol. Os cálculos de conversão do etanol foram realizados utilizando a equação 3, também em nota na Tabela 6.

**Tabela 6.** Valores obtidos de conversão do etanol para os suporte (sem controle de pH) e HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  com diferentes proporções.

| Amostras                        | Conversão do etanol % |        |        |
|---------------------------------|-----------------------|--------|--------|
|                                 | 200 °C                | 300 °C | 400 °C |
| $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$           | 5                     | 6      | 32     |
| 5,8%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  | 8                     | 12     | 62     |
| 10,5%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 12                    | 59     | 90     |
| 16,3%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 23                    | 100    | 100    |
| 22,1%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 44                    | 100    | 100    |
| 27,5%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 89                    | 100    | 100    |
| 44,7%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 95                    | 100    | 100    |

$$* \text{Conversão} = \left[ \frac{A_{m/z31}(\text{reator vazio}) - A_{m/z31}(\text{reator c/ catalisador})}{A_{m/z31}(\text{reator vazio})} \right] \times 100$$

Os espectros de massas m/z 29 e 44 referentes ao acetaldeído e m/z 59 e 74, ao éter etílico, não apresentaram intensidades significativas em relação aos espectros de massa do etileno (m/z 28), indicando que a reação de conversão do etanol a etileno, sobre estes catalisadores, apresentou boa seletividade para etileno (Figura 14). Este comportamento pode ser confirmado pelos sinais m/z 18 ( $H_2O$ ) presentes em todas as reações realizadas, uma vez que a água também é produto da reação de desidratação intramolecular do etanol (Esquema 1a). Os sinais pouco significativos de acetaldeído e éter etílico desapareceram completamente a partir de 300 °C nas amostras com teores iguais ou maiores que 16,3% de HPW.



**Figura 14.** Espectros contínuos de massas do suporte (sem controle de pH) e HPW/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  com diferentes percentuais de HPW. (—) m/z 18 água; (—) m/z 28 etileno; (—) m/z 29 acetaldeído; (—) m/z 31 etanol; (—) m/z 44 acetaldeído; (—) m/z 59 éter etílico; (—) m/z 74 éter etílico.

## 4.2 Caracterização estrutural dos catalisadores utilizando os suportes com controle de pH e aplicação na conversão de etanol em etileno

### 4.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX/EDX)

Apesar de ser observada uma precipitação de HPW no suporte  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  na forma polidispersa e não em monocamadas para as amostras com suporte sintetizado sem controle de pH (Figura 13), optou-se por considerar as camadas de revestimento de HPW 1, 2 e 4 no cálculo das proporções de HPW a serem impregnadas no suporte  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (pH 10, 10,3 e 10,7), visto que tais proporções permitiriam razoável comparação entre as amostras, pois o teor de HPW seria de 15, 25 e 40%, aproximadamente. Essas proporções estão entre as intermediárias e melhores no que diz respeito à conversão de etanol em etileno para as amostras com suporte sem controle de pH (Figura 14).

A Tabela 7 apresenta os dados obtidos da análise composicional por FRX/EDX dos suportes  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  sintetizados com pH 10, 10,3 e 10,7 e amostras já impregnadas com HPW, assim como o número de camadas calculado a partir da equação em nota na Tabela 3.

**Tabela 7.** Resultados experimentais de composição dos materiais obtidos.

| Amostras   | %CeO <sub>2</sub><br>(m/m) | %ZrO <sub>2</sub><br>(m/m) | Ce <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub><br>real | %HPW<br>(m/m)<br>real | %HPW<br>(m/m)<br>teórico | Nº Camadas*<br>Experimentais |
|--|----------------------------|----------------------------|--|-----------------------|--------------------------|------------------------------|
| Suporte pH 10,0  | 84,7                       | 15,3                       | Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>       | 0                     | 0                        | 0                            |
| Suporte pH 10,3  | 80,8                       | 19,2                       | Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>     | 0                     | 0                        | 0                            |
| Suporte pH 10,7  | 78,9                       | 21,1                       | Ce <sub>0,73</sub> Zr <sub>0,27</sub> O <sub>2</sub>     | 0                     | 0                        | 0                            |
| 1 camada de<br>HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>    | 73,4                       | 12,5                       | Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>       | 14,1                  | 15                       | 0,9                          |
| 2 camadas de<br>HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>   | 63,3                       | 10,3                       | Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>       | 26,4                  | 27                       | 2,0                          |
| 4 camadas de<br>HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>   | 47,3                       | 7,9                        | Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>       | 44,8                  | 42                       | 4,4                          |
| 1 camada de<br>HPW/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>  | 69,5                       | 16,0                       | Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>     | 14,6                  | 15                       | 1,0                          |
| 2 camadas de<br>HPW/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> | 63,8                       | 14,8                       | Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>     | 21,7                  | 26                       | 1,6                          |
| 4 camadas de<br>HPW/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub> | 53,9                       | 13,0                       | Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>     | 33,1                  | 41                       | 2,8                          |
| 1 camada de<br>HPW/Ce <sub>0,73</sub> Zr <sub>0,27</sub> O <sub>2</sub>  | 67,1                       | 17,7                       | Ce <sub>0,73</sub> Zr <sub>0,27</sub> O <sub>2</sub>     | 15,2                  | 17                       | 0,9                          |
| 2 camadas de<br>HPW/Ce <sub>0,73</sub> Zr <sub>0,27</sub> O <sub>2</sub> | 56,9                       | 14,0                       | Ce <sub>0,73</sub> Zr <sub>0,27</sub> O <sub>2</sub>     | 29,1                  | 29                       | 2,0                          |
| 4 camadas de<br>HPW/Ce <sub>0,73</sub> Zr <sub>0,27</sub> O <sub>2</sub> | 42,7                       | 10,9                       | Ce <sub>0,73</sub> Zr <sub>0,27</sub> O <sub>2</sub>     | 46,4                  | 45                       | 4,2                          |

\*Número de camada = %HPW(nominal) x 6,02 x 10<sup>-23</sup> x 1,13 x 10<sup>-18</sup> / [2880 x (%CeO<sub>2</sub> + %ZrO<sub>2</sub>) x BET Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>]



Para facilitar a escrita, adotarei a forma estequiométrica  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  para todos os suportes, ainda que eles não tenham as mesmas composições molares.

É possível observar que os valores de impregnação obtidos foram similares aos valores teóricos calculados. A proporção estequiométrica de Ce e Zr nos suportes diminuiu com o aumento do pH, saindo da condição ideal esperada de  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  acima do pH 10. Ainda assim, essa proporção não é alterada com a impregnação de HPW. É importante salientar também que as porcentagens de  $CeO_2$  e  $ZrO_2$  são mássicas e necessárias para os cálculos do número de camadas de HPW. Essas porcentagens foram calculadas utilizando as porcentagens atômicas de Ce, Zr e W obtidas pela técnica de FRX/EDX. Conforme se aumenta a proporção mássica de HPW impregnado, a % $CeO_2$  e % $ZrO_2$  diminuem.

#### 4.2.2 Análise textural e medidas de área superficial específica

Os resultados de área superficial específica BET e volume de poro BJH (*Barret-Joyner-Halenda*) de todos os materiais sintetizados estão elencados na Tabela 8. De modo geral, observa-se uma diminuição de área superficial e de volume de poro com o aumento do teor de HPW. Essa tendência ocorre devido a obstrução dos poros do catalisador pelo HPW, impedindo a adsorção gasosa do nitrogênio.

**Tabela 8.** Área superficial BET e volume de poros BJH dos materiais.

| Amostra                            | Área superficial BET ( $m^2 g^{-1}$ ) | Volume de poro BJH ( $cm^3 g^{-1}$ ) |
|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^a$            | 43                                    | 0,14                                 |
| 14,1% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^a$ | 38                                    | 0,11                                 |
| 26,4% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^a$ | 39                                    | 0,10                                 |
| 44,8% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^a$ | 36                                    | 0,09                                 |
| $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^b$            | 41                                    | 0,11                                 |
| 14,6% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^b$ | 48                                    | 0,10                                 |
| 21,7% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^b$ | 48                                    | 0,08                                 |
| 33,1% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^b$ | 37                                    | 0,05                                 |
| $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^c$            | 48                                    | 0,12                                 |
| 15,2% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^c$ | 46                                    | 0,09                                 |
| 29,1% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^c$ | 40                                    | 0,07                                 |
| 46,4% HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^c$ | 38                                    | 0,03                                 |

<sup>a</sup>pH 10 <sup>b</sup>pH 10,3 <sup>c</sup>pH 10,7

As isotermas obtidas para os suportes sintetizados em diferentes pH são todas do tipo IV (Figura 15), típicas de sólidos com poros razoavelmente grandes.

Duas curvas distintas são observadas nas isotermas. A curva inferior (preto) mostra a quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto que a superior (vermelho) representa a quantidade de gás dessorvido no processo inverso. Esse tipo de isoterma é característico de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. Além disso, já em baixas pressões relativas  $< 0,05 P/P_0$  é possível constatar uma adsorção de  $10 \text{ cm}^3/\text{g}$  de nitrogênio, indicando também a presença de microporos no suporte de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ . Estas observações se estendem para as amostras impregnadas com HPW (Figuras A-1 e A-2) [68]. As isotermas de adsorção e dessorção foram praticamente iguais para o mesmo suporte impregnado com diferentes proporções de HPW, além de muito semelhantes entre suportes sintetizados em pH diferentes.

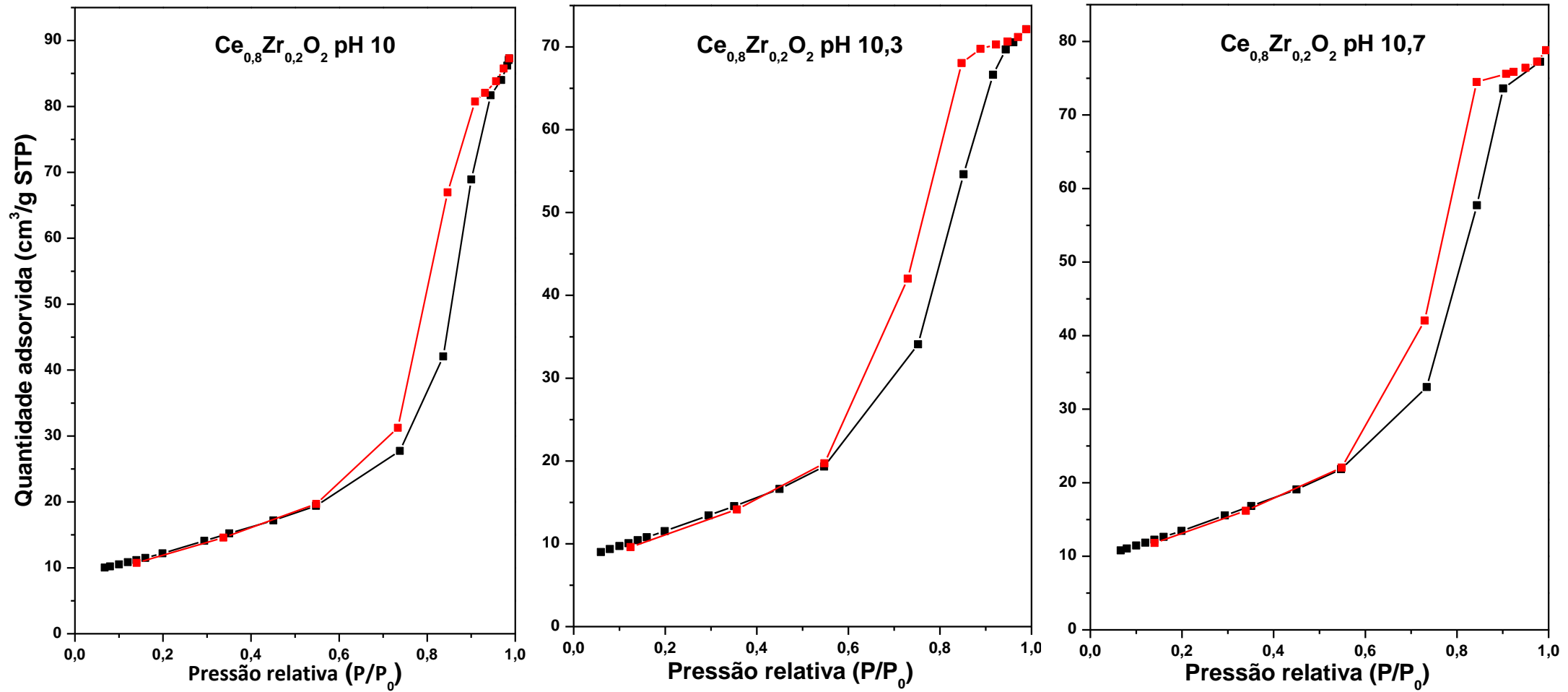
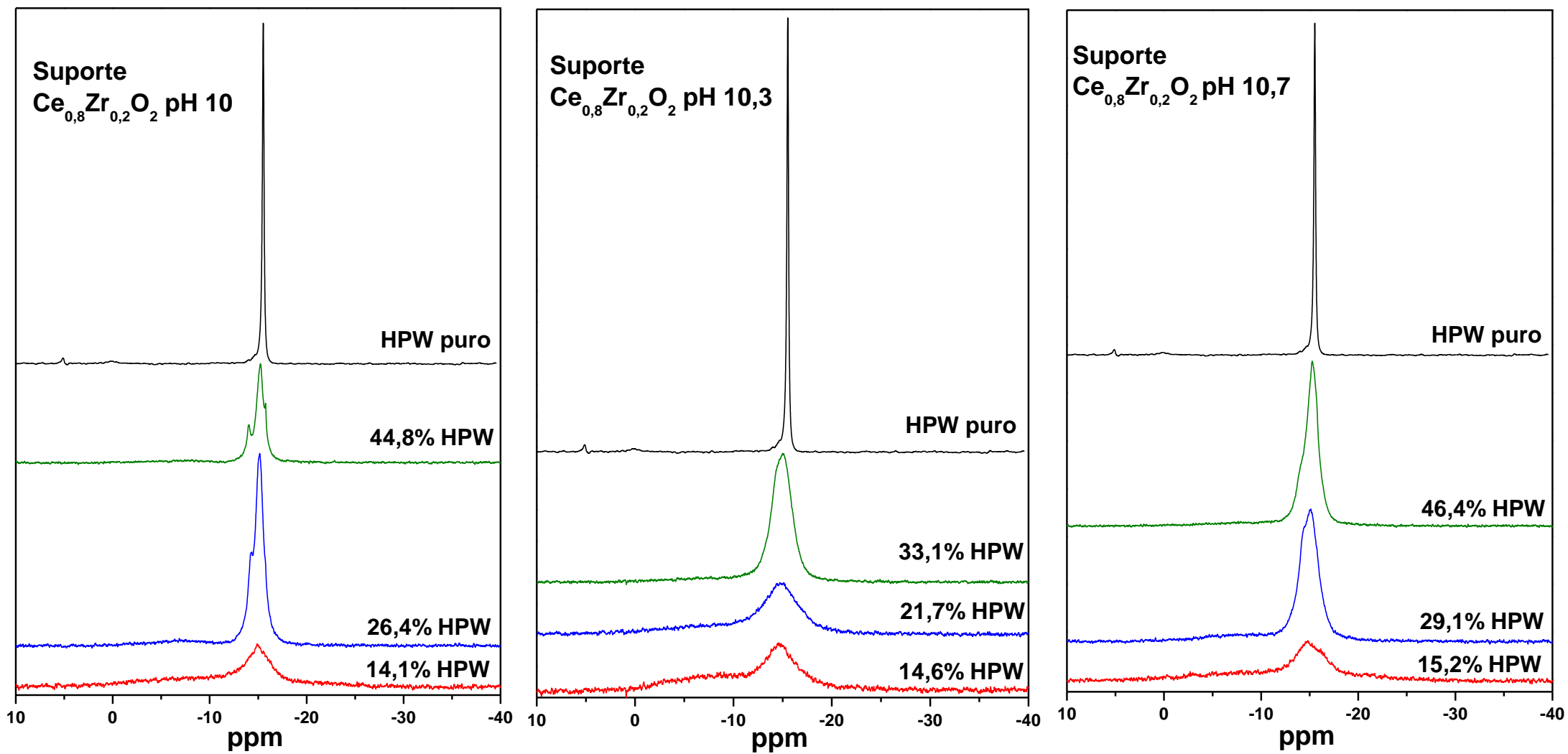


Figura 15. Isothermas de adsorção (—) /dessorção (—) de nitrogênio 77K nos suportes sintetizados em diferentes pH.

#### 4.2.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de MAS-RMN de  $^{31}\text{P}$  dos catalisadores com HPW impregnado em diferentes proporções nos suportes sintetizados com diferentes pH, encontram-se na Figura 16. Todos os espectros referentes aos catalisadores com HPW em diferentes suportes apresentaram o pico característico de fósforo na posição tetraédrica da estrutura de Keggin, aproximadamente em  $-15,1$  ppm [74]. Estes picos são característicos de HPW contendo água de hidratação e eles tornam-se mais largos com a diminuição do heteropoliácido suportado. O motivo para esse alargamento está relacionado ao ambiente químico que o  $^{31}\text{P}$  está inserido. No HPW puro este elemento apresenta-se em um ambiente químico mais simples, pois está associado através de ligações químicas com os átomos de oxigênio na estrutura de Keggin e essa apenas interage com outras estruturas de Keggin. Já o  $^{31}\text{P}$  presente na estrutura de HPW suportado no  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  está em ambiente químico variado, pois o HPW (ou as estruturas de Keggin que o define) está distribuído na superfície do óxido misto, levando  $^{31}\text{P}$  a diferentes ambientes químicos devido a interações de longa distância. Portanto, a distribuição normal destes sinais torna-se mais larga a medida que o HPW suportado no  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  torna-se mais disperso.



**Figura 16.** Espectros de MAS-RMN de  $^{31}P$  dos catalisadores com proporções de HPW para obter camadas 1 (—), 2 (—) e 4 (—) do heteropoliácido.

#### 4.2.4 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas (Figura 17) para os suportes  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  no pH 10, pH10,3 e pH10,7 foram obtidos através de uma varredura dos ângulos em  $2\theta$  de 10 a  $70^\circ$ , com incremento (step) de  $0,05^\circ$  e velocidade de  $0,5^\circ/\text{min}$ .

As estruturas cristalinas dos suportes sintetizados com diferentes pH seguem o mesmo padrão de difração do suporte sintetizado sem controle de pH, indicando a formação de uma única fase (c.f.c.) (Figuras 11 e 12). Os difratogramas das amostras obtidas para baixas proporções de HPW (14-15%) nos três suportes, não apresentaram picos relativos de HPW puro. Entretanto, para proporções acima de 21,7% de HPW picos relativos do HPA com intensidades significativas foram observados nos difratogramas, sugerindo polidispersão do heteropoliácido. Resultados de microscopia eletrônica de varredura são necessários para melhor elucidação da morfologia dos materiais sintetizados em diferentes pH.

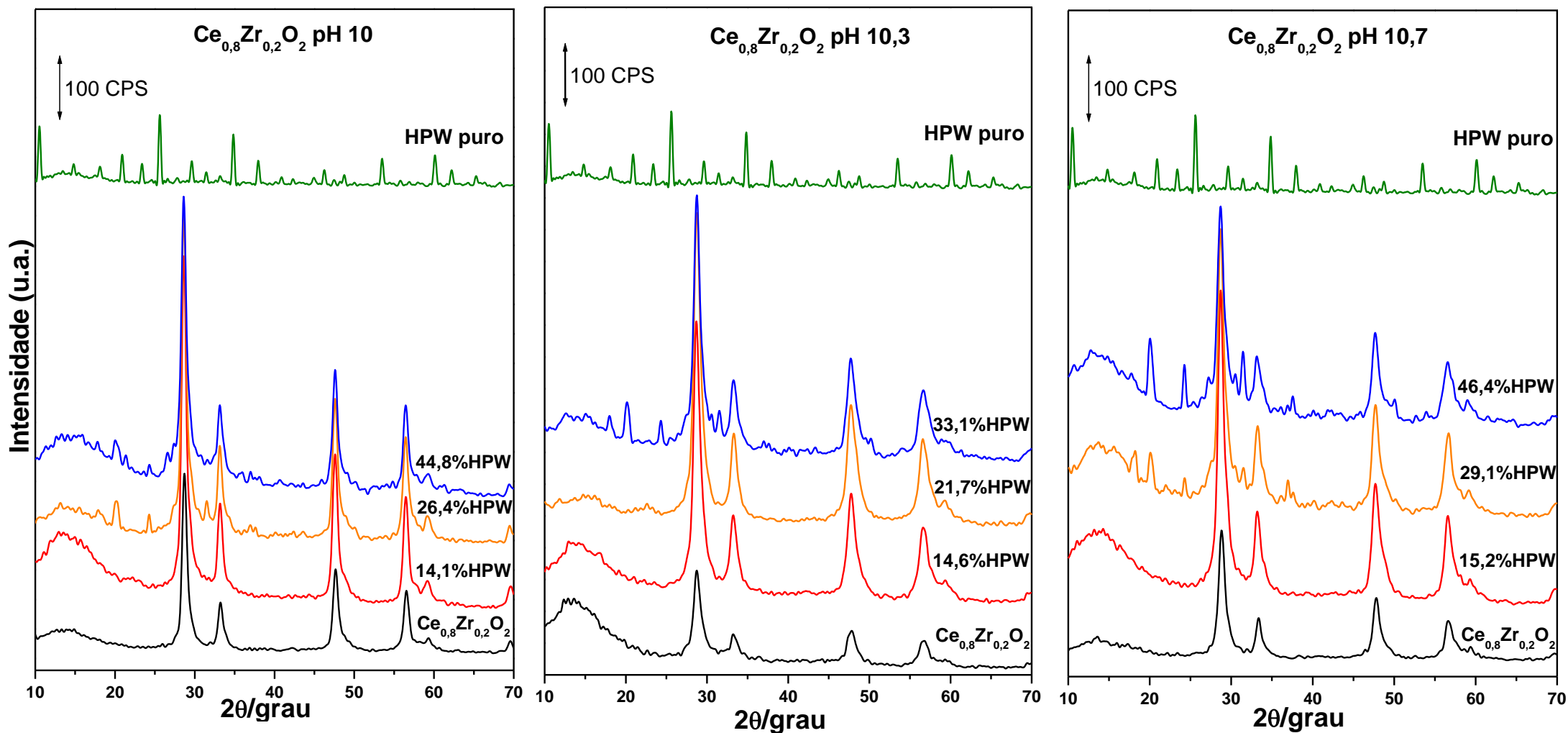


Figura 17. Difratogramas de Raios X de HPW suportado em  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  sintetizado em diferentes pH. Suporte puro (—), camadas 1 (—), 2 (—) e 4 (—) de HPW e HPW puro (—).

A Tabela 9 apresenta os tamanhos de cristalitos dos materiais cujos difratogramas foram apresentados na Figura 17. Os diâmetros médios não apresentaram tendência ao variar o pH ou o teor de HPW impregnado. Contudo, os valores calculados para as amostras com suporte sintetizado em pH 10 foram maiores em comparação com as amostras dos outros suportes (pH 10,3 e 10,7).

**Tabela 9.** Diâmetro médio (D) dos cristalitos dos catalisadores.

| <b>Amostra</b>   | <b>D (nm)</b> |
|--|---------------|
| <b>pH 10</b>   |               |
| Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>           | 13            |
| 14,1% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 11            |
| 26,4% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 14            |
| 44,8% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 15            |
| <b>pH 10,3</b>   |               |
| Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>           | 9             |
| 14,6% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 9             |
| 21,7% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 8             |
| 33,1% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 9             |
| <b>pH 10,7</b>   |               |
| Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub>           | 10            |
| 15,2% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 11            |
| 29,1% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 10            |
| 46,4% HPW/Ce <sub>0,8</sub> Zr <sub>0,2</sub> O <sub>2</sub> | 8             |

#### **4.2.5 Conversão catalítica do etanol a etileno medido por espectrometria de massas**

Os suportes sintetizados com controle de pH e impregnados com diferentes porcentagens de HPW foram submetidos aos testes catalíticos de conversão nas temperaturas de reação de 200, 250, 300, 350 e 400 °C. Os espectros de massas são mostrados nas Figuras 18-20.

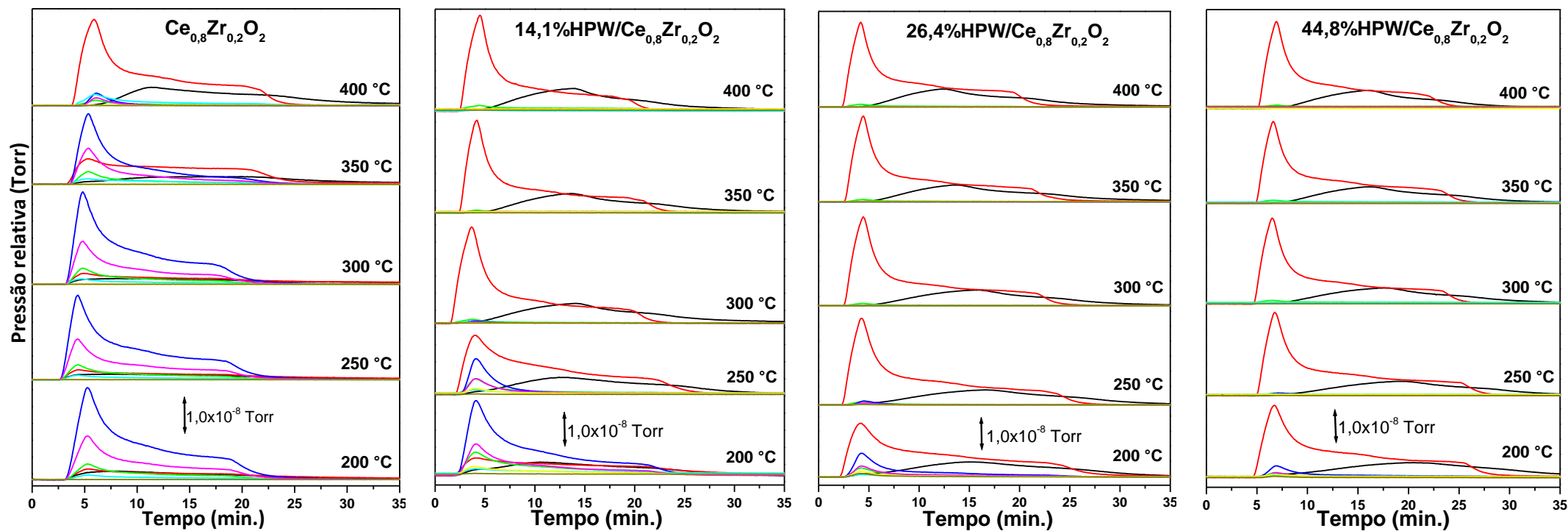
Observa-se nos espectros de massas das Figuras 18-20 e nos resultados de conversão da Tabela 10, que dentre os suportes puros o Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> sintetizado com pH 10 apresentou os melhores resultados de conversão do etanol para baixas temperaturas de reação (200 e 250 °C).



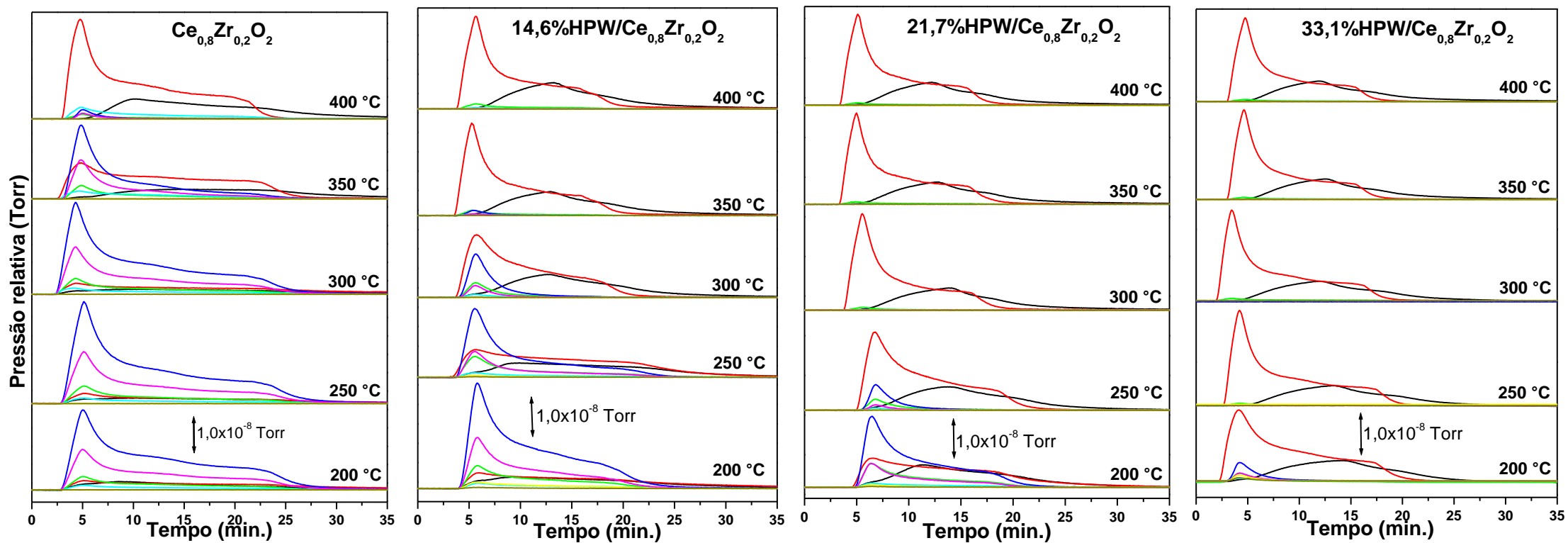
Entretanto, para temperaturas acima de 300 °C, o suporte preparado em pH 10,3 obteve os melhores resultados de conversão do etanol.

A atividade catalítica do suporte  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ , ainda que baixa, foi superior ao suporte sintetizado pelo primeiro método (Figura 14), aonde não se tinha o controle de pH e não foi realizado o envelhecimento do precipitado. Na temperatura de 400 °C os diferentes suportes (pH 10, 10,3 e 10,7) apresentaram conversão de 100% do etanol (Figuras 18-20), diferentemente do suporte da Figura 14, que obteve apenas 32% de conversão (Tabela 6). Cui e colaboradores, ao estudarem a influência do envelhecimento na síntese do óxido de céria-zircônia, descobriram que o tempo de envelhecimento do precipitado modifica a área superficial específica, o tamanho dos cristalitos, a morfologia e a estrutura cristalina do óxido [66]. De fato, os tamanhos de cristalitos dos materiais (pH 10) envelhecidos por 24 h aumentaram (Tabela 9 e Tabela 5), assim como as áreas superficiais de todos os suportes (pH 10, 10,3 e 10,7) apresentadas na Tabela 8, quando comparadas à área superficial de 35,6 m<sup>2</sup>/g do  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  sintetizado sem controle de pH e sem envelhecimento. Cui e colaboradores atribuem esse comportamento a possibilidade do  $Zr^{+4}$  entrar gradualmente na estrutura cristalina cúbica do  $CeO_2$  durante o processo de envelhecimento do precipitado. Como existe uma grande diferença entre o raio iônico do  $Ce^{+3}$  (0,104 nm) em relação ao do  $Zr^{+4}$  (0,084 nm) bem como entre suas valências (+3 e +4), a solução sólida não é facilmente formada. No entanto, a oxidação de  $Ce^{+3}$  para  $Ce^{+4}$  poderia ocorrer em condições alcalinas pelo ar durante o envelhecimento sob agitação do precipitado, levando a uma mudança de cor de cinza para amarelo, também observado em meus experimentos durante o processo de envelhecimento. Assim, o  $Zr^{+4}$  poderia ser inserido gradualmente na estrutura do  $CeO_2$ , formando uma solução sólida devido à mesma valência e a proximidade entre os valores dos raios iônicos do  $Ce^{+4}$  (0,097 nm) e  $Zr^{+4}$  (0,084 nm).

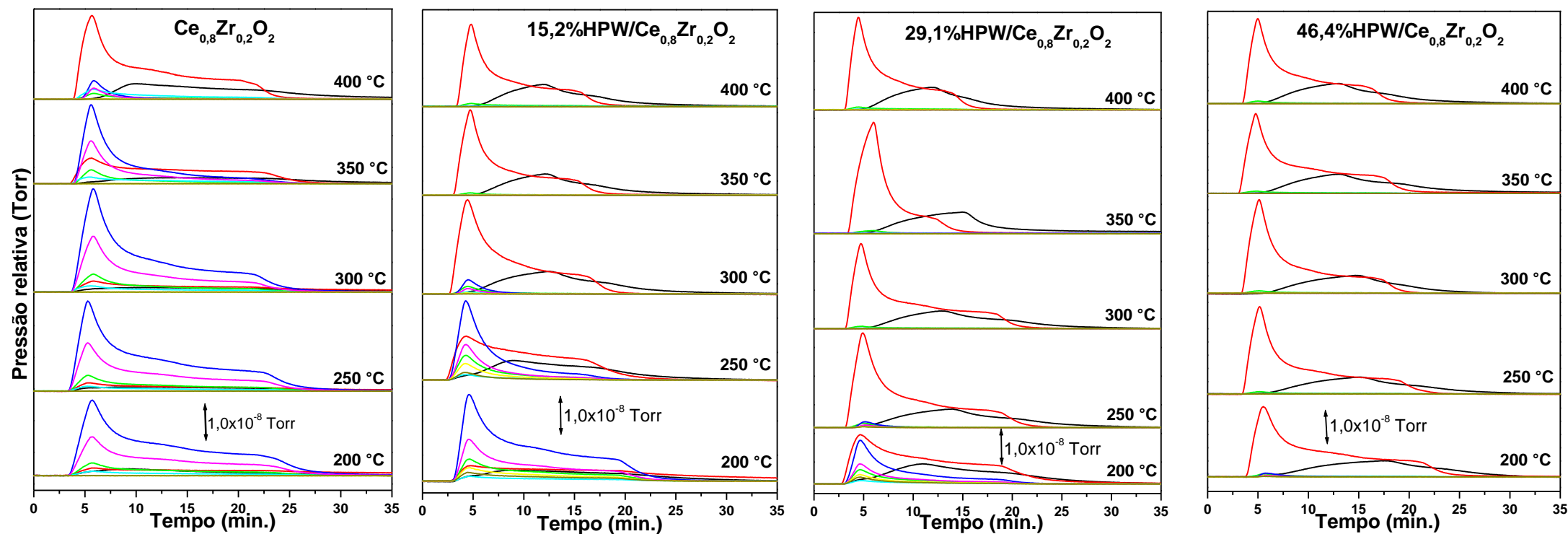
A capacidade de armazenar oxigênio no  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  é maior em relação ao  $CeO_2$ , pois a inserção de cátions  $Zr^{+4}$  enfraquecem as ligações Ce-O (distorção na estrutura  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ ), facilitando a liberação de oxigênio através da redução  $Ce^{+4}$  para  $Ce^{+3}$ . Assim, a capacidade de armazenar oxigênio é aumentada com o tempo de envelhecimento [66] e isso certamente reflete na conversão, pois é este estoque de oxigênio que oxida coque depositado na superfície do catalisador, impedindo o seu envenenamento. Justificando assim, o resultado de 100% de conversão de etanol no experimento com os suportes envelhecidos por 24 h, quando comparados ao suporte sem envelhecimento, cuja conversão foi apenas 32%.



**Figura 18.** Espectros contínuos de massas do suporte (pH 10) e %HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes temperaturas. (—) m/z 18 (H<sub>2</sub>O); (—) m/z 28 (etileno); (—) m/z 29 (acetaldeído); (—) m/z 31 (etanol); (—) m/z 44 (acetaldeído); (—) m/z 45 (etanol); (—) m/z 59 (éter etílico); (—) m/z 74 (éter etílico).



**Figura 19.** Espectros contínuos de massas do suporte (pH 10,3) e %HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes temperaturas. (—) m/z 18 (H<sub>2</sub>O); (—) m/z 28 (etileno); (—) m/z 29 (acetaldeído); (—) m/z 31 (etanol); (—) m/z 44 (acetaldeído); (—) m/z 45 (etanol); (—) m/z 59 (éter etílico); (—) m/z 74 (éter etílico).



**Figura 20.** Espectros contínuos de massas do suporte (pH 10,7) e %HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes temperaturas. (—) m/z 18 (H<sub>2</sub>O); (—) m/z 28 (etileno); (—) m/z 29 (acetaldeído); (—) m/z 31 (etanol); (—) m/z 44 (acetaldeído); (—) m/z 45 (etanol); (—) m/z 59 (éter etílico); (—) m/z 74 (éter etílico).

Os espectros de massa das Figuras 18-20 indicam que, de forma geral, os melhores valores de conversão são obtidos com o aumento da proporção de HPW, nos três suportes. Ademais, a seletividade para etileno com o aumento da proporção de HPW, também é visualizada, já que os espectros de massas  $m/z$  29 e 44 referentes à acetaldeído e  $m/z$  59 e 74, do éter etílico, diminuem de intensidade (pouco expressiva) em relação aos espectros de massa do etileno ( $m/z$  28). A formação de etileno é confirmada pelos sinais  $m/z$  18 ( $H_2O$ ) presentes em todas as reações realizadas, uma vez que a água também é produto da reação de desidratação intramolecular do etanol. Essas afirmações são confirmadas pelos resultados de conversão da Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores referentes à conversão do etanol a etileno para os suportes e HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  com diferentes proporções.

| Amostras                          | Conversão do etanol % |        |        |        |        |
|-----------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
|                                   | 200 °C                | 250 °C | 300 °C | 350 °C | 400 °C |
| $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^a$           | 15,8                  | 26,3   | 28,8   | 56,3   | 100    |
| 14,1%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^a$ | 39,3                  | 91,0   | 100    | 100    | 100    |
| 26,4%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^a$ | 83,1                  | 100    | 100    | 100    | 100    |
| 44,8%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^a$ | 94,2                  | 100    | 100    | 100    | 100    |
| $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^b$           | 13,3                  | 12,9   | 38,4   | 69,7   | 100    |
| 14,6%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^b$ | 20,2                  | 57,0   | 85,3   | 100    | 100    |
| 21,7%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^b$ | 53,4                  | 91,6   | 100    | 100    | 100    |
| 33,1%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^b$ | 92,4                  | 100    | 100    | 100    | 100    |
| $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^c$           | 15,5                  | 19,2   | 31,2   | 67,4   | 100    |
| 15,2%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^c$ | 16,2                  | 60,3   | 95,2   | 100    | 100    |
| 29,1%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^c$ | 66,5                  | 100    | 100    | 100    | 100    |
| 46,4%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2^c$ | 100                   | 100    | 100    | 100    | 100    |

<sup>a</sup>pH 10 <sup>b</sup>pH 10,3 <sup>c</sup>pH10,7

\*Conversão =  $[A_{m/z31}(\text{reator vazio}) - A_{m/z31}(\text{reator c/ catalisador}) / A_{m/z31}(\text{reator vazio})] \times 100$

As marcações em verde e amarelo na Tabela 10 são um comparativo da conversão dos catalisadores com menor teor de HPW e é possível notar uma diferença significativa nos valores em baixas temperaturas, 200 a 300 °C. O grupo de catalisadores que apresentaram melhores resultados de conversão foram aqueles obtidos utilizando o suporte sintetizado em pH 10. Isso é nítido nas amostras com número teórico de camadas de HPW igual a 1 (14,1, 14,6 e 15,2% de HPW).

Com apenas 14,1% de HPW, o suporte  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  sintetizado em pH 10 obteve 39,3% de conversão do etanol, já a 200 °C, aproximadamente 2 vezes maior do que os catalisadores com 14,6 e 15,2% de HPW. Esse comportamento é similar para o catalisador 26,4%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  em relação aos seus semelhantes (2 camadas) em pH 10,3 e 10,7. Portanto, as marcações em verde correspondem ao melhor grupo de catalisadores (pH 10), em razão da conversão ser próxima de 100% já na temperatura de 250 °C, considerada baixa para reações de desidratação catalítica, além de baixos teores de HPW (14,1 e 26,4%). Embora proporções maiores de HPW (acima de 40%) apresentem conversão de etanol próxima a 100% para todas as temperaturas de reação, catalisadores contendo elevados teores do heteropoliácido levam ao revestimento quase total do suporte  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ . Esse comportamento é esperado segundo os resultados de MEV dos catalisadores sem controle de pH (Figura 13). O revestimento do suporte por HPW dificulta a propriedade OSC do óxido misto de céria-zircônia em queimar o coque eventualmente depositado. Ademais, a quantidade de coque formada é maior quanto mais ácido é o catalisador, portanto proporções elevadas de HPW levam a maior deposição de coque.

#### 4.2.6 Análise elementar (CHN) dos catalisadores exaustos

Foram realizadas medidas de CHN para verificação da presença de coque nos catalisadores após sua utilização nos testes catalíticos. Os valores obtidos estão elencados na Tabela 11.

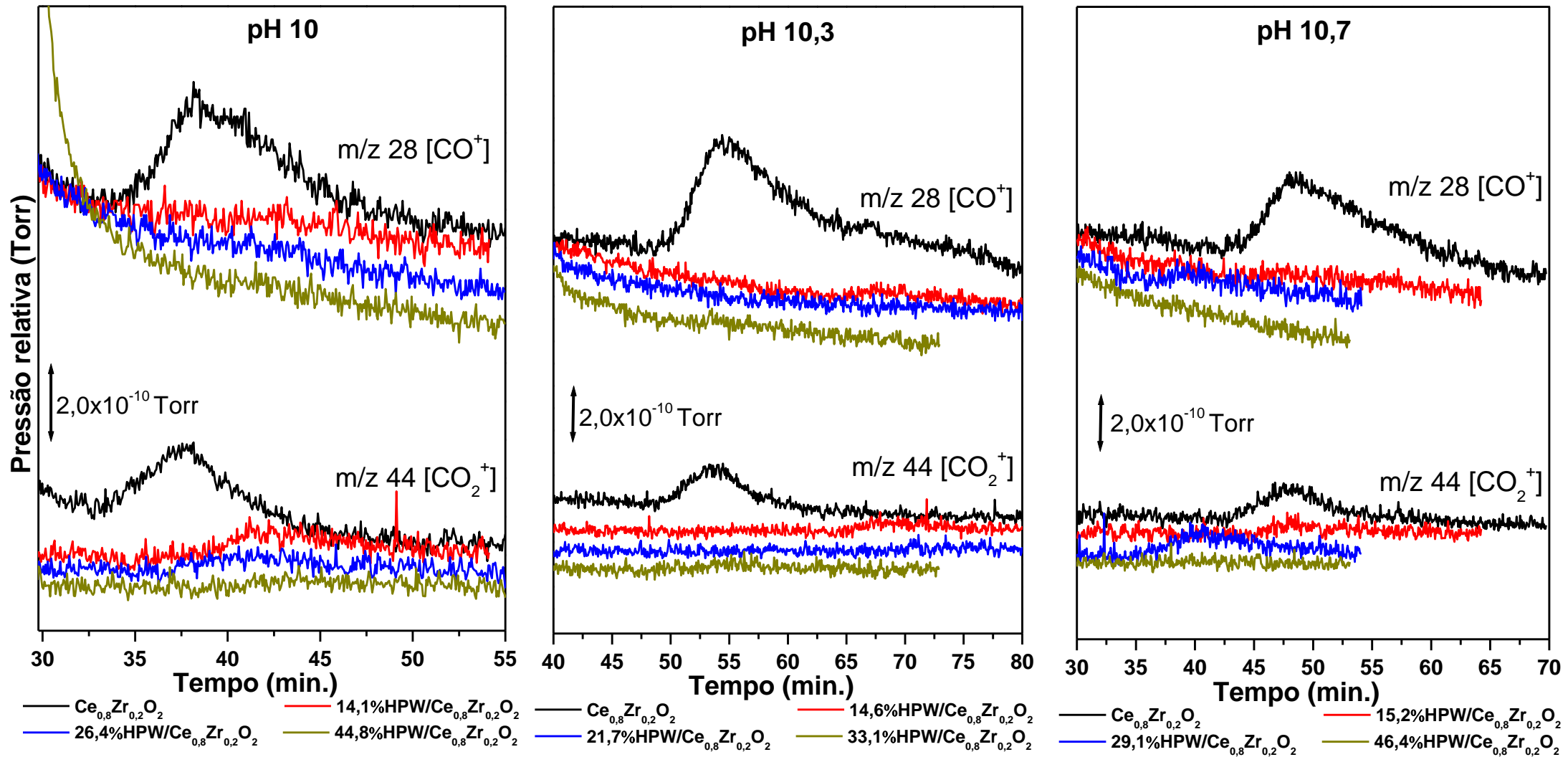
**Tabela 11.** Resultados de %C (CHN) para os catalisadores após testes catalíticos.

| Amostra pH 10                   | %C   | Amostra pH 10,3                 | %C   | Amostra pH 10,7                 | %C   |
|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|
| $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$           | 0,39 | $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$           | 0,42 | $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$           | 0,54 |
| 14,1%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 0,56 | 14,6%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 1,34 | 15,2%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 0,62 |
| 26,4%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 0,70 | 21,7%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 0,77 | 29,1%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 1,1  |
| 44,8%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 0,80 | 33,1%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 1,13 | 46,4%HPW/ $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ | 1,06 |

De forma geral, os quantitativos de coque depositados nos suportes puros foram inferiores aos observados com as amostras contendo HPW. Dentre os suportes puros analisados, o  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (suporte pH 10) apresentou menor deposição residual de coque devido à ocorrência de maiores quantidades de queima. Estes resultados são confirmados nos espectros de massas (Figura 21) obtidos com rampa de aquecimento (400-450 °C) estabelecida após o último pulso de etanol ocorrido a 400 °C. Os espectros contínuos de massas m/z 28 e m/z 44 são relativos aos fragmentos  $CO^+$  e  $CO_2^+$ , respectivamente. A Figura 21 evidencia uma maior queima de coque nos suportes puros (linhas pretas) em relação aos catalisadores com HPW. Essa

tendência pode ser relacionada a maior mobilidade de átomos de oxigênios na rede  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  e a uma possível diminuição dessa mobilidade com o aumento da proporção do heteropoliácido impregnado no óxido misto. Analisando apenas os resultados obtidos para os suportes (pH 10, 10,3 e 10,7) observa-se uma diminuição no sinal de  $CO_2$  com o aumento do pH (Figura 21). Esse comportamento é similar para a saída de CO na temperatura de 200-250 °C representada no Apêndice B (Figuras B-1).

Cui e colaboradores demonstraram com estudos de síntese realizados com pH (8, 9, 10 e 11) para o óxido  $Ce_{0,35}Zr_{0,55}(LaPr)_{0,1}O_2$  que a capacidade de armazenagem de oxigênio está diretamente relacionada com o ciclo redox  $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$  e a presença deste na estrutura está relacionada com o pH. A síntese do óxido em pH 8 resultou em um material com capacidade de estocagem de oxigênio de 302,4  $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ . Observou-se que a capacidade de estocagem de oxigênio foi maior em pH 10 (442,8  $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ ). Os autores atribuíram esse fato à possível dissolução de cério da estrutura do óxido ser maior em pH 8. No pH de síntese 9 ocorreu precipitação muito rápida dos cátions  $Zr^{+4}$  formando estruturas amorfas com ligantes  $OH^-$  e  $H_2O$ . O zircônio formou micelas no processo de precipitação em pH 11, prejudicando a difusão das partículas. Assim, não houve formação completa da estrutura de óxido misto de céria-zircônia nos pH 8, 9 e 11. Apenas o óxido sintetizado em pH 10 apresentou uma estrutura sem segregação de fases, indicando que apenas esse pH foi ideal para proporcionar a homogeneidade da estrutura do material e estabilidade de dispersão. Apesar dos materiais serem diferentes, em relação aos suportes  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  sintetizados neste trabalho (pH 10, 10,3 e 10,7), os dados de FRX/EDX da Tabela 7 corroboram com as mesmas observações obtidas por Cui e colaboradores, uma vez que a saída de  $CO_2$  gerada pela oxidação do coque está diretamente relacionada com a porcentagem de  $CeO_2$  (m/m) presente no suporte, pois o  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  sintetizado em pH 10 apresentou a maior porcentagem de óxido de cério (84,7%) em relação aos outros dois suportes, pH 10,3 (80,8%) e pH 10,7 (78,9%) [75].



**Figura 21.** Espectros contínuos de massas na rampa 400-450 °C do suporte e HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> com diferentes percentuais de HPW.



Os espectros de massas  $m/z$  28 e  $m/z$  44 dos catalisadores contendo HPW obtidos nas rampas de aquecimento 200-250 °C e 300-350 °C encontram-se no (Apêndice B). Observa-se maior saída de monóxido de carbono ( $m/z$  28  $\text{CO}^+$ ) para os catalisadores com número de camada de HPW igual a 1 (14,1, 14,6 e 15,2% de HPW) na rampa de 200-250 °C (Figura B-1), assim como maior saída de dióxido de carbono ( $m/z$  44  $\text{CO}_2^+$ ) para os diferentes suportes puros na rampa de 300-350 °C (Figura B-2). Não é possível descartar a queima de coque durante o período de formação de etileno, já que  $m/z$  44 e  $m/z$  28 são também, respectivamente, acetaldeído e etileno. Para uma melhor elucidção, faz-se necessária a análise elementar de CHN após cada rampa de aquecimento.

#### 4.2.7 Conversão catalítica do etanol a etileno medido por cromatografia gasosa

Testes de longa duração foram realizados por cromatografia gasosa nas temperaturas de reação de 200 e 300 °C para um dos catalisadores com melhor conversão de etanol (44,8%HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ ), além do HPW e suporte  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  (pH 10) puros.

O catalisador 44,8%HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  apresentou apenas três picos cromatográficos atribuídos a: etileno (TR 13,5 min.) , etanol (TR 19,0 min.) e etil éter (TR 22,5 min.) nas duas temperaturas de reação. Embora o tempo da corrida tenha se estendido para 60 min, sinais relativos a hidrocarbonetos de cadeias longas não foram observados. A Tabela 12 lista a quantidade de pulsos de etanol injetados quando a intensidade do pico relativo ao etanol tornou-se significativa em relação ao etileno, neste momento assumimos que o catalisador exauriu-se.

**Tabela 12.** Tempo de vida dos catalisadores nas temperaturas de 200 e 300 °C.

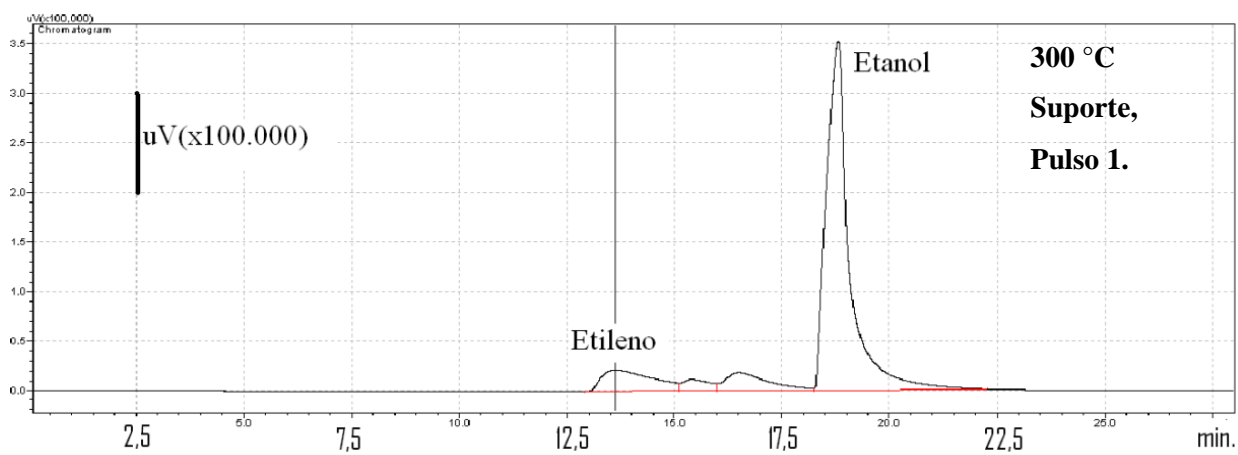
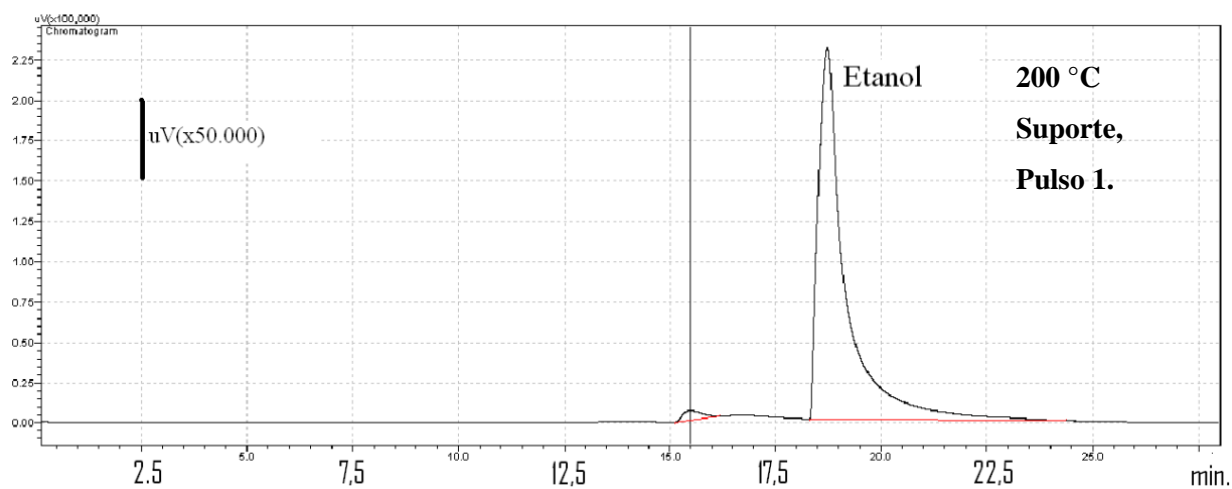
|  | 200 °C |           | 300 °C |           |
|--|--------|-----------|--------|-----------|
|  | Pulsos | Tempo (h) | Pulsos | Tempo (h) |
| $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2^a$           | 0      | 0         | 0      | 0         |
| HPW  | 10     | 4,66      | 113    | 52,7      |
| 44,8%HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2^a$ | 27     | 12,6      | >>>147 | >>>68,6   |

<sup>a</sup>pH 10

O suporte puro  $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  não apresentou conversão significativa de etanol a etileno em nenhuma das temperaturas estudadas já na primeira injeção, visto que o pico de etanol (TR 19,0 min.) foi identificado acompanhado de sinais pouco expressivos do etileno (Figura 22). Isto demonstra inatividade do suporte puro na reação de ETO. Por outro lado, o HPW puro

mostrou excelente conversão de etanol a etileno em ambas as temperaturas de reação (200 e 300 °C) no primeiro pulso. A 200 °C o pico do etileno é acompanhado por sinais de etanol e etil éter pouco expressivos ( $\cong 5\%$ ). Na temperatura de 300 °C a conversão de etanol a etileno é total, também no primeiro pulso (Figura 23). A 200 °C o HPW torna-se exausto (pico do etanol = pico do etileno em intensidade) após apenas 10 pulsos, totalizando 4,66 h de reação. Já na temperatura de 300 °C isso acontece após 113 pulsos de etanol, totalizando 52,7 h. Isto indica que o aumento da temperatura favoreceu o tempo de uso do catalisador. O catalisador 44,8%HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> desativou após 12 h, ainda na temperatura de 200 °C (Figura 24). Esse tempo é ultrapassado em muito pelas 69 h de reação do experimento realizado na temperatura de 300°C. Saliento que por uma limitação técnica não foi possível verificar o ponto de exaustão deste catalisador, mas estimamos que este tempo possa triplicar, visto que apenas o pico de etileno foi observado no último pulso de etanol realizado (pulso 147), Figura 24.

O tempo de vida do catalisador 44,8%HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> mostrou-se maior quando comparado ao HPW puro, isto indica que a reação do etanol a etileno depende não apenas da presença dos sítios ácidos de Brønsted, mas possivelmente também da capacidade do suporte Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> em armazenar oxigênio capaz de queimar coque depositado na superfície do catalisador durante a reação [10]. Esta conclusão também foi extraída dos experimentos realizados utilizando-se a espectrometria de massas para medir qualitativamente o gás CO<sub>2</sub> formado pela queima do coque no suporte puro (Figura B-2), pois era esperado que esse se formasse na superfície do Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>. Neste experimento, os materiais contendo HPW não apresentaram sinal referente à CO<sub>2</sub> devido à baixa quantidade formada de coque na superfície dos mesmos, por ocasião de ter apenas um pulso de etanol administrado, mas isso não exclui a possibilidade do coque se acumular na superfície destes catalisadores ao longo de vários pulsos, como realizado nas análises de CG.



**Figura 22.** Cromatogramas dos testes catalíticos realizados no suporte ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ ) puro.

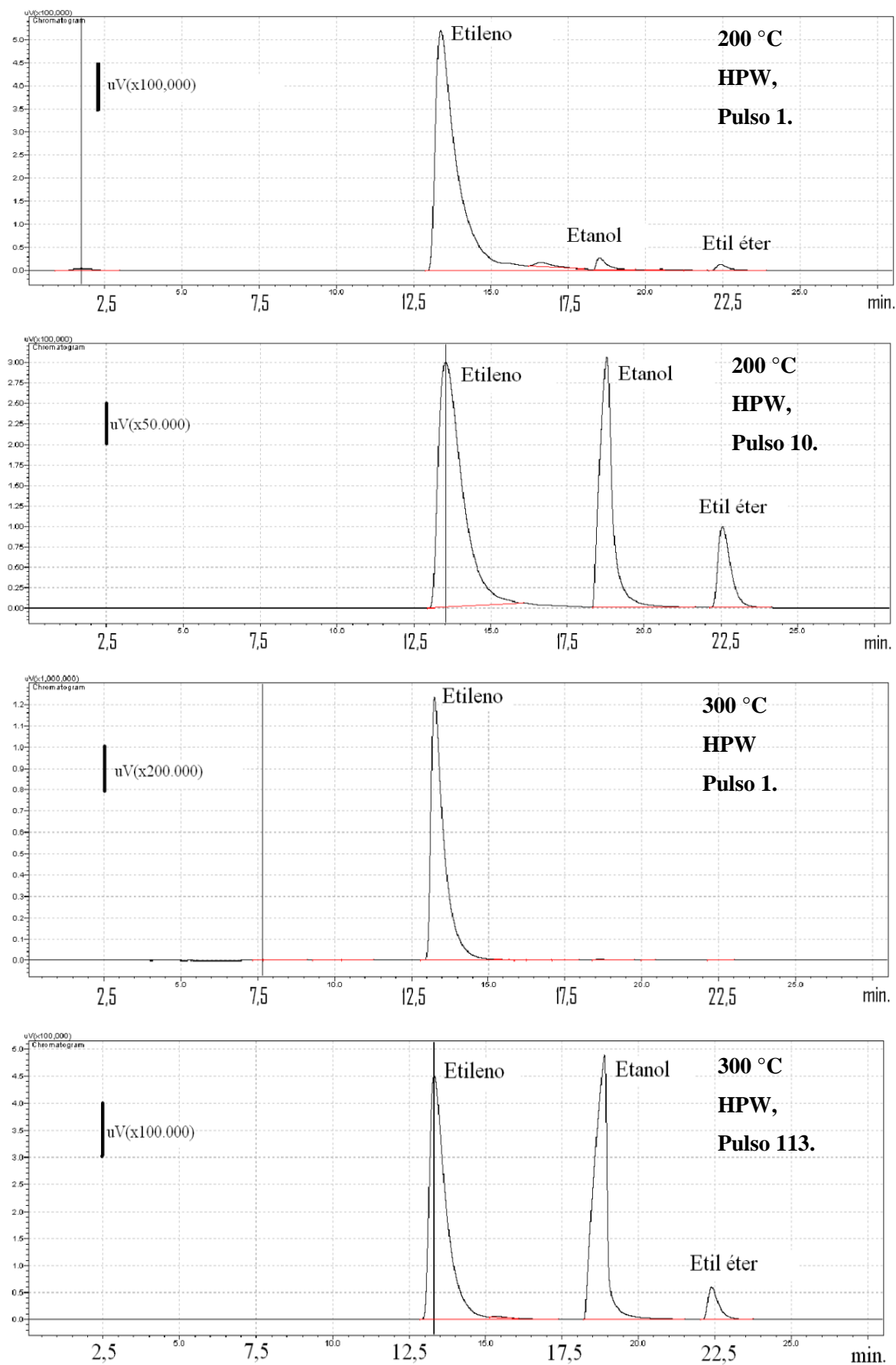


Figura 23. Cromatogramas dos testes catalíticos realizados no HPW puro.

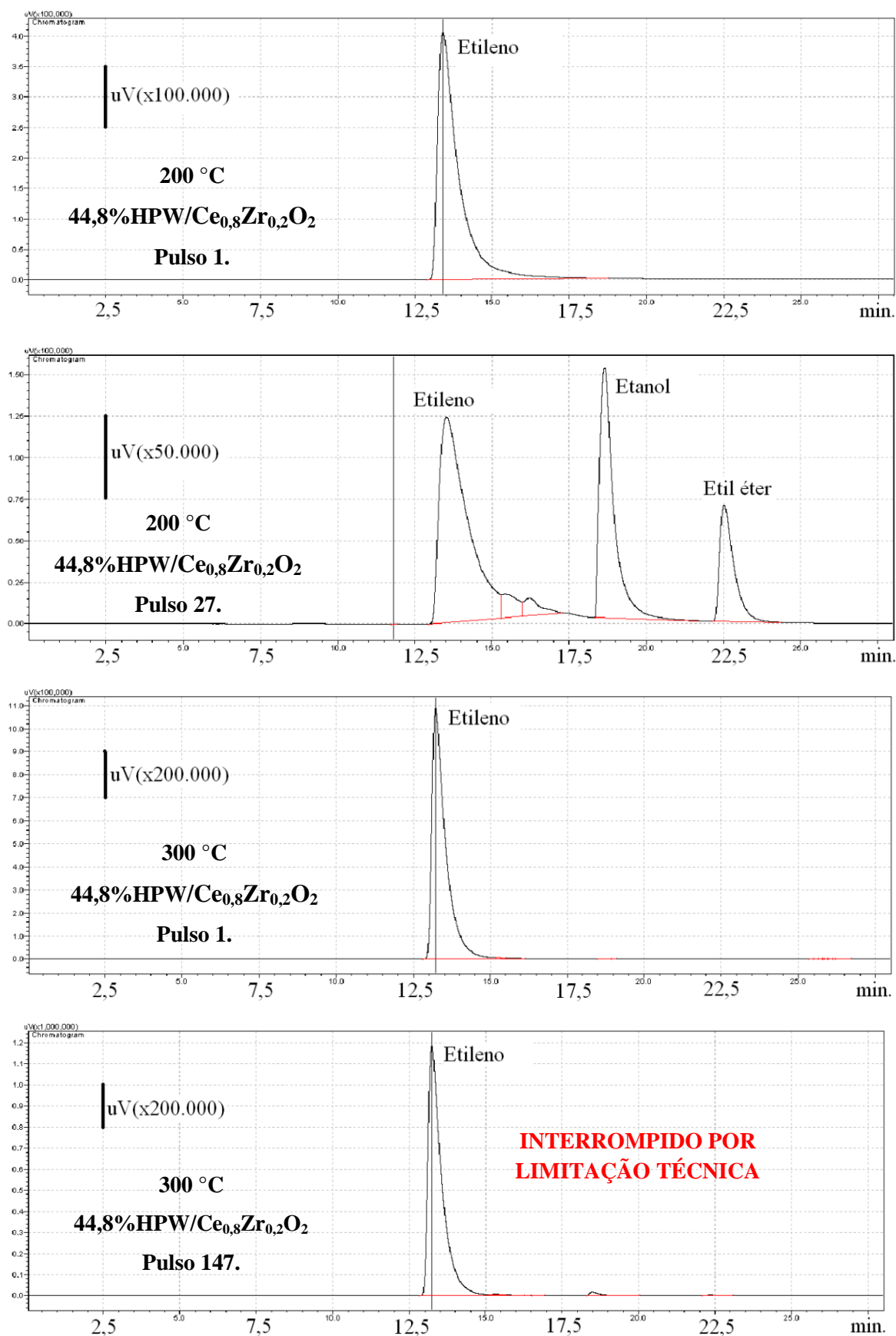
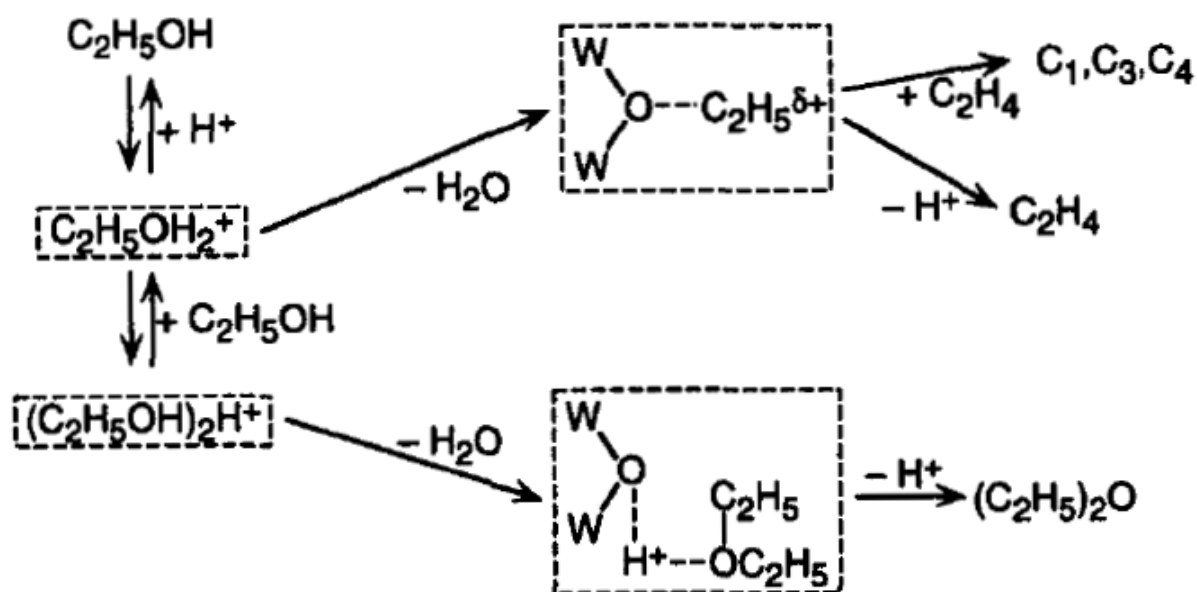


Figura 24. Cromatogramas dos testes catalíticos realizados em 44,8%HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>.

De modo geral, assumimos que o melhor tipo de catálise para explicar os produtos pela reação de ETO sobre HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> é do tipo *bulk* I conforme proposto por Okuhara e colaboradores, pois é sabido que moléculas reagentes polares como o etanol tendem a passar entre os poliânions de Keggin e acessar todos os sítios ácidos de Brønsted do catalisador [9]. Neste tipo de catálise ocorrerá difusão das moléculas de etanol para o interior do retículo cristalino mais rapidamente do que a reação em si, formando uma fase pseudo-líquida. Neste caso, as moléculas de etanol chegam até o interior do sólido, substituindo águas de cristalização e muitas vezes expandindo a estrutura secundária onde ocorre a reação.



**Esquema 3.** Mecanismos de desidratação de etanol em HPW proposto por Okuhara e colaboradores [9].

Em nível molecular, ocorre inicialmente a protonação do etanol que pode posteriormente ser desidratado para formar etileno e alcenos de peso molecular maior ou reagir com outra molécula de etanol e em seguida ser desidratado, formando éter etílico conforme mostram os mecanismos no Esquema 3. É importante salientar que mesmo previstos, os alcenos de maior peso molecular não foram observados nos experimentos realizados, tornando o catalisador 44,8% HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> altamente ativo e seletivo no processo de conversão de etanol a etileno.

## 5. Conclusões

Os catalisadores contendo HPW suportado em  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  foram sintetizados com sucesso e comprovados por diferentes técnicas de caracterização. Os resultados experimentais de FT-IR indicaram a presença das bandas características da estrutura de Keggin, assim como os dados de RMN de  $^{31}P$ , referentes às amostras com suportes sintetizados com controle de pH. Análises por DRX indicaram que os materiais preparados pelo método sol-gel formaram óxidos mistos para a síntese sem e com controle de pH, pois não se verificou a segregação de fases. Os suportes obtidos com controle de pH apresentaram maior área superficial específica, indicando a influência dessa condição na síntese de  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ .

Nas amostras com até 27,5% de HPW foi observada uma boa dispersão desse material, enquanto na amostra de 44,7% ocorreu o revestimento quase completo do suporte pelo HPW. Isso foi confirmado por imagens de MEV, que indicaram um revestimento gradual do suporte com o aumento do teor de HPW. Apesar do esperado, a morfologia do revestimento de HPW se dá por polidispersão e não em monocamadas.

Os testes catalíticos realizados em diferentes proporções de HPW demonstraram que a conversão de etanol em etileno aumenta com o teor de HPW e com a temperatura, para as duas metodologias de síntese do suporte. Além disso, os espectros de massas pouco expressivos para o acetaldeído e éter etílico indicaram uma boa seletividade para a reação de desidratação intramolecular do etanol.

Os catalisadores mais promissores para a reação de desidratação do etanol foram os que utilizaram o suporte sintetizado com pH 10, pois apresentaram melhores resultados de conversão do etanol, além de menores valores de %C, indicando uma maior queima do coque. É conhecido que a síntese de óxidos mistos de céria-zircônia é realizada em pH acima de 8. Neste trabalho os pH de síntese do  $Ce_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  foram 10, 10,3 e 10,7, valores adequados para promover a mineralização dos reagentes durante a síntese. Entretanto, verificou-se que a área superficial variou com o pH, indicando que um estudo mais aprofundado de modificações morfológicas e texturais dos materiais em função do pH é necessário para melhor compreensão deste comportamento.

A escolha do melhor catalisador é dificultada pois essa depende de vários parâmetros, tais como: percentual de HPW no suporte, temperatura de reação, tempo de residência do reagente no catalisador, etc. Assim, a obtenção de dados financeiros que viabilizem um catalisador em detrimento de outro é tarefa complexa não prevista neste trabalho, já que estes dependem de parâmetros cinéticos de catálise. Entretanto, testes catalíticos utilizando o catalisador que pode ser promissor na reação de ETO (44,8%HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub>) comprovam que o suporte proporciona a oxidação de coque durante o processo catalítico, visto que este catalisador manteve vida útil mais longa do que o HPW puro. Além da vida útil mais elevada, ele se mostrou altamente seletivo a etileno.



## 6. Perspectivas

Como perspectiva para o trabalho, faz-se necessária à realização de ensaios em dimensões de plantas piloto para finalizar o entendimento em relação ao tempo de vida do catalisador 44,8%HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> quando utilizado a 300 °C e também avaliar sua resistência mecânica em leitos catalíticos fluidizados, bem como a elucidação de parâmetros cinéticos da reação, que são necessários para a determinação do melhor catalisador.

Testes de TPR (Redução a Temperatura Programada) também fazem-se necessários para quantificar a capacidade de armazenar O<sub>2</sub> dos catalisadores e conseguir determinar se realmente o suporte Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> sintetizado em pH 10 apresenta essa capacidade aumentada, já que mostrou melhor queima do coque com os dados dos espectros de massas de CO e CO<sub>2</sub> e das análises de CHN.

## 7. Referências

- [1] A. Galadima, O. Muraza, Zeolite catalysts in upgrading of bioethanol to fuels range hydrocarbons: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 31 (2015) 1–14. doi:10.1016/j.jiec.2015.07.015.
- [2] K.K. Ramasamy, Y. Wang, Ethanol conversion to hydrocarbons on HZSM-5: Effect of reaction conditions and Si/Al ratio on the product distributions, *Catal. Today.* 237 (2014) 89–99. doi:10.1016/j.cattod.2014.02.044.
- [3] X. Ji, X. Long, A review of the ecological and socioeconomic effects of biofuel and energy policy recommendations, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 61 (2016) 41–52. doi:10.1016/j.rser.2016.03.026.
- [4] P. Eichler, F. Santos, M. Toledo, P. Zerbin, G. Schmitz, C. Alves, L. Ries, F. Gomes, Biomethanol Production Via Gasification of Lignocellulosic Biomass, *Quim. Nova.* 38 (2015) 828–835. doi:10.5935/0100-4042.20150088.
- [5] J. De Almeida Andrade, F. Augusto, I.C.S. Fontes Jardim, Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados, *Eclét. Quim.* 35 (2010) 17–43. doi:10.1590/S0100-46702010000300002.
- [6] P.N.R. Vennestrøm, C.M. Osmundsen, C.H. Christensen, E. Taarning, Beyond petrochemicals: The renewable chemicals industry, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 10502–10509. doi:10.1002/anie.201102117.
- [7] P.L. de Andrade Coutinho, A.T. Morita, L.F. Cassinelli, A. Morschbacker, R. Werneck Do Carmo, Braskem's Ethanol to Polyethylene Process Development, *Catal. Process Dev. Renew. Mater.* (2013) 149–165. doi:10.1002/9783527656639.ch6.
- [8] D. Fan, D.J. Dai, H.S. Wu, Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations, *Materials (Basel).* 6 (2013) 101–115. doi:10.3390/ma6010101.
- [9] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds, *Adv. Catal.* 41 (1996) 113–252. doi:10.1016/S0360-0564(08)60041-3.
- [10] C.F. Oliveira, F.A.C. Garcia, D.R. Araújo, J.L. MacEdo, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion, *Appl. Catal. A Gen.* 413-414 (2012) 292–300. doi:10.1016/j.apcata.2011.11.020.

- [11] E.F. Sousa-Aguiar, J.M.A.R. De Almeida, P.N. Romano, R.P. Fernandes, Y. Carvalho, *Química verde: A evolução de um conceito*, *Quim. Nova.* 37 (2014) 1257–1261. doi:10.5935/0100-4042.20140212.
- [12] R.A. Sheldon, *Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass*, *J. Mol. Catal. A Chem.* 422 (2016) 3–12. doi:10.1016/j.molcata.2016.01.013.
- [13] Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, *Química Verde no Brasil: 2010-2030 - Ed. rev. e atual - Brasília, DF, 2010.*
- [14] E.J. Lenardão, R.A. Freitag, M.J. Dabdoub, A.C. Ferreira Batista, C. Da Cruz Silveira, “Green chemistry” - Os 12 princípios da Química Verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa, *Quim. Nova.* 26 (2003) 123–129. doi:10.1590/S0100-40422003000100020.
- [15] C. Renan, G. Serrão, I.C. Maria, D. De Brito, S. Pq, *A Química Verde presente nos artigos da Revista Química Nova : A divulgação científica dos últimos 10 anos ., (2010).*
- [16] D. Çelik, M. Yıldız, *Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles*, *Int. J. Hydrogen Energy.* (2017) 1–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.104.
- [17] P. Anastas, N. Eghbali, *Green Chemistry: Principles and Practice*, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2009) 301. doi:10.1039/b918763b.
- [18] P.T. Anastas, L.B. Bartlett, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, *The Role of Catalysis in the Design, Development, and Implementation of Green Chemistry*, *Catal. Today.* 55 (2000) 11–22. doi:10.1016/S0920-5861(99)00222-9.
- [19] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, *Catalysis as a foundational pillar of green chemistry*, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 3–13. doi:10.1016/S0926-860X(01)00793-1.
- [20] J. Wisniak, *The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes*, *Educ. Quim.* 21 (2010) 60–69.
- [21] J.K. Smith, *History of Catalysis*, *Encycl. Catal.* (2002). doi:10.1002/0471227617.eoc098.pub2.
- [22] a J.B. Robertson, *The Early History of Catalysis*, *Platin. Met. Rev.* 19 (1975) 64–69.

doi:10.1007/BF03214875.

- [23] B. Lindström, L.J. Pettersson, A brief history of catalysis, *Cattech.* 7 (2003) 130–138. doi:10.1023/A:1025001809516.
- [24] J.N. Armor, A history of industrial catalysis, *Catal. Today.* 163 (2011) 3–9. doi:10.1016/j.cattod.2009.11.019.
- [25] I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, The past, present and future of heterogeneous catalysis, *Catal. Today.* 189 (2012) 2–27. doi:10.1016/j.cattod.2012.04.003.
- [26] Catalyst, IUPAC Compend. Chem. Terminol. 2291 (2014) 2293. doi:10.1351/goldbook.C00876.
- [27] J. Dupont, A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: Uma história de sucesso, *Quim. Nova*, 25 (2002) 12–13.
- [28] M. Schmal, D. Cardoso, Catalysis update from Brazil, *Cattech.* 7 (2003) 6–9. doi:10.1023/A:1021276124855.
- [29] S.M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen, K. Kohse-Höinghaus, Alcohol combustion chemistry, *Prog. Energy Combust. Sci.* 44 (2014) 40–102. doi:10.1016/j.pecs.2014.04.003.
- [30] P. Haro, P. Ollero, F. Trippe, Technoeconomic assessment of potential processes for bio-ethylene production, *Fuel Process. Technol.* 114 (2013) 35–48. doi:10.1016/j.fuproc.2013.03.024.
- [31] Z.S.B. Sousa, C.O. Veloso, C.A. Henriques, V. Teixeira da Silva, Ethanol conversion into olefins and aromatics over HZSM-5 zeolite: Influence of reaction conditions and surface reaction studies, *J. Mol. Catal. A Chem.* (2016). doi:10.1016/j.molcata.2016.03.005.
- [32] R.A.F. Alvarenga, J. Dewulf, Plastic vs. fuel: Which use of the Brazilian ethanol can bring more environmental gains?, *Renew. Energy.* 59 (2013) 49–52. doi:10.1016/j.renene.2013.03.029.
- [33] M. Zhang, Y. Yu, Dehydration of ethanol to ethylene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9505–9514. doi:10.1021/ie401157c.
- [34] K.K. Ramasamy, H. Zhang, J. Sun, Y. Wang, Conversion of ethanol to hydrocarbons on

- hierarchical HZSM-5 zeolites, *Catal. Today*. 238 (2014) 103–110. doi:10.1016/j.cattod.2014.01.037.
- [35] T.K. Phung, L. Proietti Hernández, A. Lagazzo, G. Busca, Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects, *Appl. Catal. A Gen.* 493 (2015) 77–89. doi:10.1016/j.apcata.2014.12.047.
- [36] S.S. Jewur, Conversão catalítica do etanol, *Quim. Nova*. 7 (1984) 67–79.
- [37] E.G. Derouane, J.B. Nagy, P. Dejaifve, J.H.C. van Hooff, B.P. Spekman, J.C. Védrine, C. Naccache, Elucidation of the mechanism of conversion of methanol and ethanol to hydrocarbons on a new type of synthetic zeolite, *J. Catal.* 53 (1978) 40–55. doi:10.1016/0021-9517(78)90006-4.
- [38] X. Zhang, R. Wang, X. Yang, F. Zhang, Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene, *Microporous Mesoporous Mater.* 116 (2008) 210–215. doi:10.1016/j.micromeso.2008.04.004.
- [39] J. Gurgul, M. Zimowska, D. Mucha, R.P. Socha, L. Matachowski, The influence of surface composition of  $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  salts on their catalytic activity in dehydration of ethanol, *J. Mol. Catal. A Chem.* 351 (2011) 1–10. doi:10.1016/j.molcata.2011.09.016.
- [40] D. Varisli, T. Dogu, G. Dogu, Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5349–5352. doi:10.1016/j.ces.2007.01.017.
- [41] D. Varisli, T. Dogu, G. Dogu, Silicotungstic acid impregnated MCM-41-like mesoporous solid acid catalysts for dehydration of ethanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4071–4076. doi:10.1021/ie800192t.
- [42] C.F. Oliveira, L.M. Dezaneti, F.A.C. Garcia, J.L. de Macedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, K.S.P. Alvim, Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia, *Appl. Catal. A Gen.* 372 (2010) 153–161. doi:10.1016/j.apcata.2009.10.027.
- [43] Y.P. Jeannin, The Nomenclature of Polyoxometalates: How To Connect a Name and a Structure., *Chem. Rev.* 98 (1998) 51–76. doi:10.1021/cr960397i.
- [44] L. Francesconi, Keggin Structure Polyoxometalates, 36 (2014) 210–217.

- [45] I. V Kozhevnikov, I. V Kozhevnikov, Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids, *J. Mol. Catal.* 262 (2007) 86–92. doi:10.1016/j.molcata.2006.08.072.
- [46] I. V. Kozhevnikov, Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171–198. doi:10.1021/cr960400y.
- [47] M. Misono, Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state, *Chem. Commun.* (2001) 1141–1152. doi:10.1039/b102573m.
- [48] M. Pope, Heteropoly And Isopoly Oxometalates (Inorganic Chemistry Concepts) (Volume 8 ) By Michael Pope, 8 (n.d.) 8.
- [49] G. Poignant, Catalysts for Fine Chemical Synthesis Catalysts for Fine Chemical Synthesis, 2002.
- [50] S. Omwoma, C.T. Gore, Y. Ji, C. Hu, Y.F. Song, Environmentally benign polyoxometalate materials, *Coord. Chem. Rev.* 286 (2014) 17–29. doi:10.1016/j.ccr.2014.11.013.
- [51] T. Kumaraguru, A.V. Devi, V. Siddaiah, K. Rajdeo, N.W. Fadnavis, Regioselective acylation of 2-methoxy naphthalene catalyzed by supported 12-Phosphotungstic acid, *Appl. Catal. A Gen.* 486 (2014) 55–61. doi:10.1016/j.apcata.2014.08.026.
- [52] L. Fan, C. Wang, M. Chen, B. Zhu, Recent development of ceria-based (nano)composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells, *J. Power Sources.* 234 (2013) 154–174. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.138.
- [53] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics.* 129 (2000) 63–94. doi:10.1016/S0167-2738(99)00318-5.
- [54] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, The utilization of ceria in industrial catalysis, *Catal. Today.* 50 (1999) 353–367. doi:10.1016/S0920-5861(98)00515-X.
- [55] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5987–6041. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00603.

- [56] C. Sun, H. Li, L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8475. doi:10.1039/c2ee22310d.
- [57] T.C. Rojas, M. Ocaña, Uniform nanoparticles of Pr(III)/Ceria solid solutions prepared by homogeneous precipitation, *Scr. Mater.* 46 (2002) 655–660. doi:10.1016/S1359-6462(02)00047-7.
- [58] Bases de estruturas cristalinas, “*Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*”. Página consultada em 4 de janeiro de 2018, <<http://bdec.dotlib.com.br/inicio>>.
- [59] M. Capdevila-Cortada, G. Vilé, D. Teschner, J. Pérez-Ramírez, N. López, Reactivity descriptors for ceria in catalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 299–312. doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.035.
- [60] J. Wang, L. Deng, D. He, J. Lu, S. He, S. He, Y. Luo, A facile and rapid route to synthesize  $\text{CuO}_x/\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  catalysts with high performance for CO preferential oxidation (CO-PROX), *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 12478–12488. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.063.
- [61] A.C. Sajeevan, V. Sajith, Synthesis of stable cerium zirconium oxide nanoparticle - Diesel suspension and investigation of its effects on diesel properties and smoke, *Fuel.* 183 (2016) 155–163. doi:10.1016/j.fuel.2016.06.048.
- [62] M.A. Waghmare, K.S. Pawar, H.M. Pathan, A.U. Ubale, Influence of annealing temperature on the structural and optical properties of nanocrystalline zirconium oxide, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 72 (2017) 122–127. doi:10.1016/j.mssp.2017.09.036.
- [63] S.-M. Ho, On the Structural Chemistry of Zirconium Oxide, *Mater. Sci. Eng.* 54 (1982) 23–29. doi:10.1016/0025-5416(82)90026-X.
- [64] D. Tian, C. Zeng, H. Wang, H. Luo, X. Cheng, C. Xiang, Y. Wei, K. Li, X. Zhu, Performance of cubic  $\text{ZrO}_2$  doped  $\text{CeO}_2$ : First-principles investigation on elastic, electronic and optical properties of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ , *J. Alloys Compd.* 671 (2016) 208–219. doi:10.1016/j.jallcom.2016.02.075.
- [65] G.R. Rao, T. Rajkumar, Interaction of Keggin anions of 12-tungstophosphoric acid with  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  solid solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 324 (2008) 134–141. doi:10.1016/j.jcis.2008.04.070.
- [66] Q. Zhong, M. Cui, M. Yue, Q. Wang, L. Wang, R. Guo, Z. Long, X. Huang, Effects of

- precipitate aging time on the cerium-zirconium composite oxides, *J. Rare Earths.* 32 (2014) 1010–1015. doi:10.1016/S1002-0721(14)60175-7.
- [67] D. Louër, Powder X-Ray Diffraction, Applications, *Encycl. Spectrosc. Spectrom.* (2017) 723–731. doi:10.1016/B978-0-12-803224-4.00257-0.
- [68] V.G. Teixeira, F.M.B. Coutinho, A.S. Gomes, The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins, *Quim. Nova.* 24 (2001) 808. doi:10.1590/S0100-40422001000600019.
- [69] G. Aranovich, M. Donohue, Determining Surface Areas from Linear Adsorption Isotherms at Supercritical Conditions, 397 (1997) 392–397.
- [70] *National Institute of Standards and Technology*, “Livro de Química na Web”. Página consultada em 20 de maio de 2017, <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>.
- [71] F. Meng, N. V. Aieta, S.F. Dec, J.L. Horan, D. Williamson, M.H. Frey, P. Pham, J.A. Turner, M.A. Yandrasits, S.J. Hamrock, A.M. Herring, Structural and transport effects of doping perfluorosulfonic acid polymers with the heteropoly acids,  $H_3PW_{12}O_{40}$  or  $H_4SiW_{12}O_{40}$ , *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 1373–1379. doi:10.1016/j.electacta.2007.06.047.
- [72] A.E.R.S. Khder, H.M.A. Hassan, M.S. El-Shall, Acid catalyzed organic transformations by heteropoly tungstophosphoric acid supported on MCM-41, *Appl. Catal. A Gen.* 411-412 (2012) 77–86. doi:10.1016/j.apcata.2011.10.024.
- [73] R.C.R. Neto, M. Schmal, Synthesis of  $CeO_2$  and  $CeZrO_2$  mixed oxide nanostructured catalysts for the iso-syntheses reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 450 (2013) 131–142. doi:10.1016/j.apcata.2012.10.002.
- [74] T. Rajkumar, G.R. Rao, Investigation of hybrid molecular material prepared by ionic liquid and polyoxometalate anion, *J. Chem. Sci.* 120 (2008) 587–594. doi:10.1007/s12039-008-0089-x.
- [75] Q. Wang, M. Cui, Y. Hou, Q. Zhong, M. Yue, X. Huang, The effect of precipitation pH on thermal stability and structure of  $Ce_{0.35}Zr_{0.55}(LaPr)_{0.1}O_2$  oxides prepared by co-precipitation method, *J. Alloys Compd.* 712 (2017) 431–436. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.105.

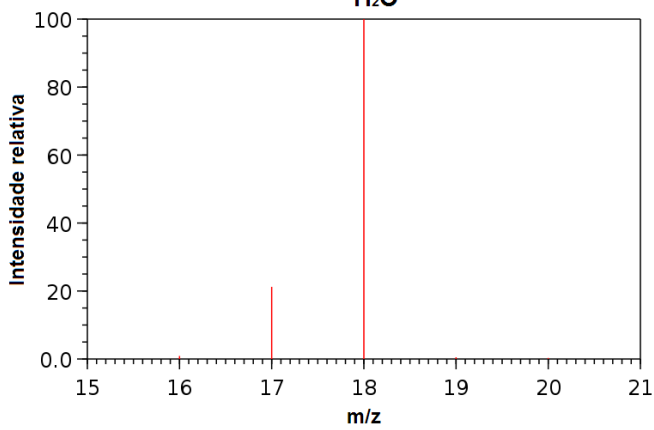




# **Anexo A**

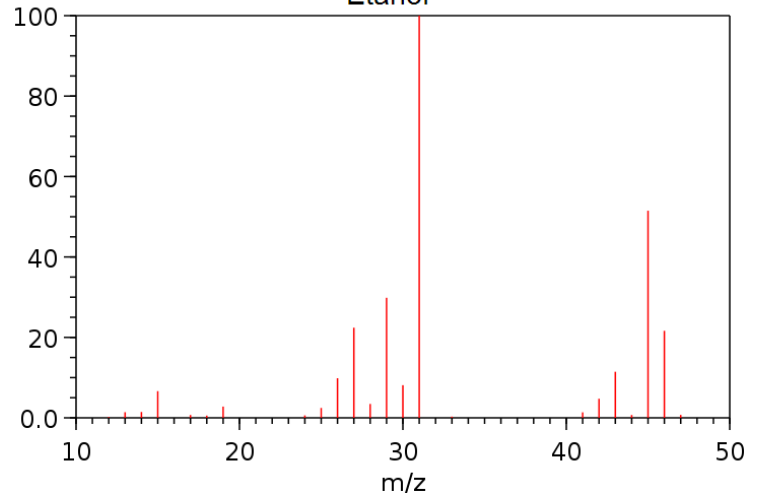


Espectro de massas  
 $H_2O$

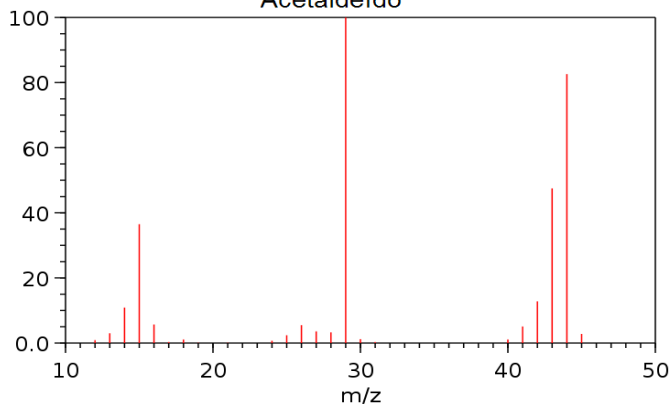


NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

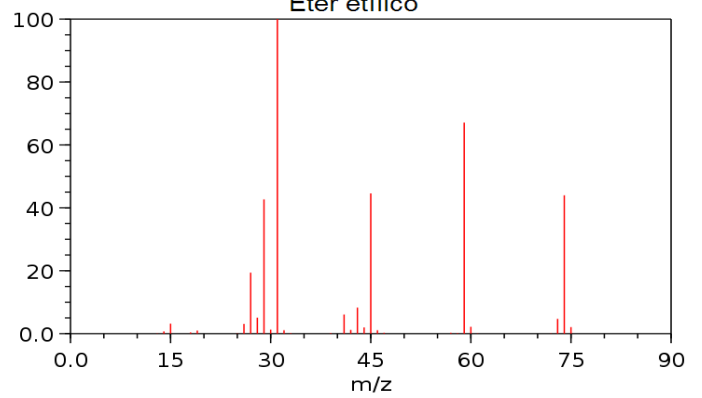
Etanol



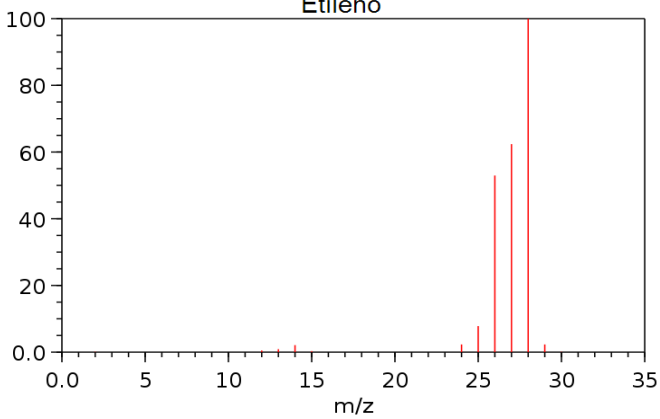
Acetaldeído



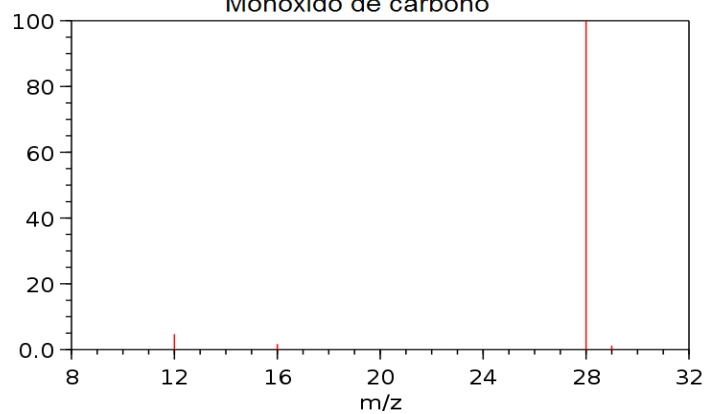
Éter etílico



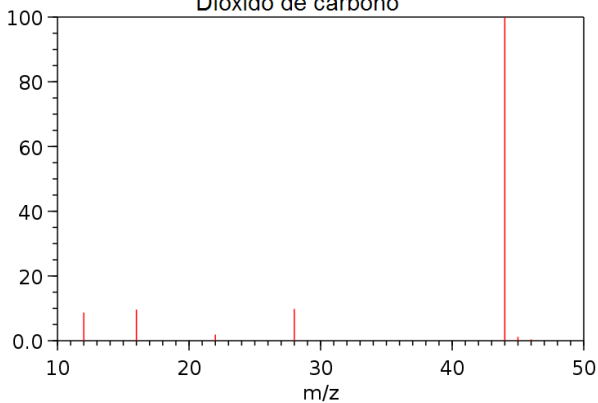
Etileno



Monóxido de carbono

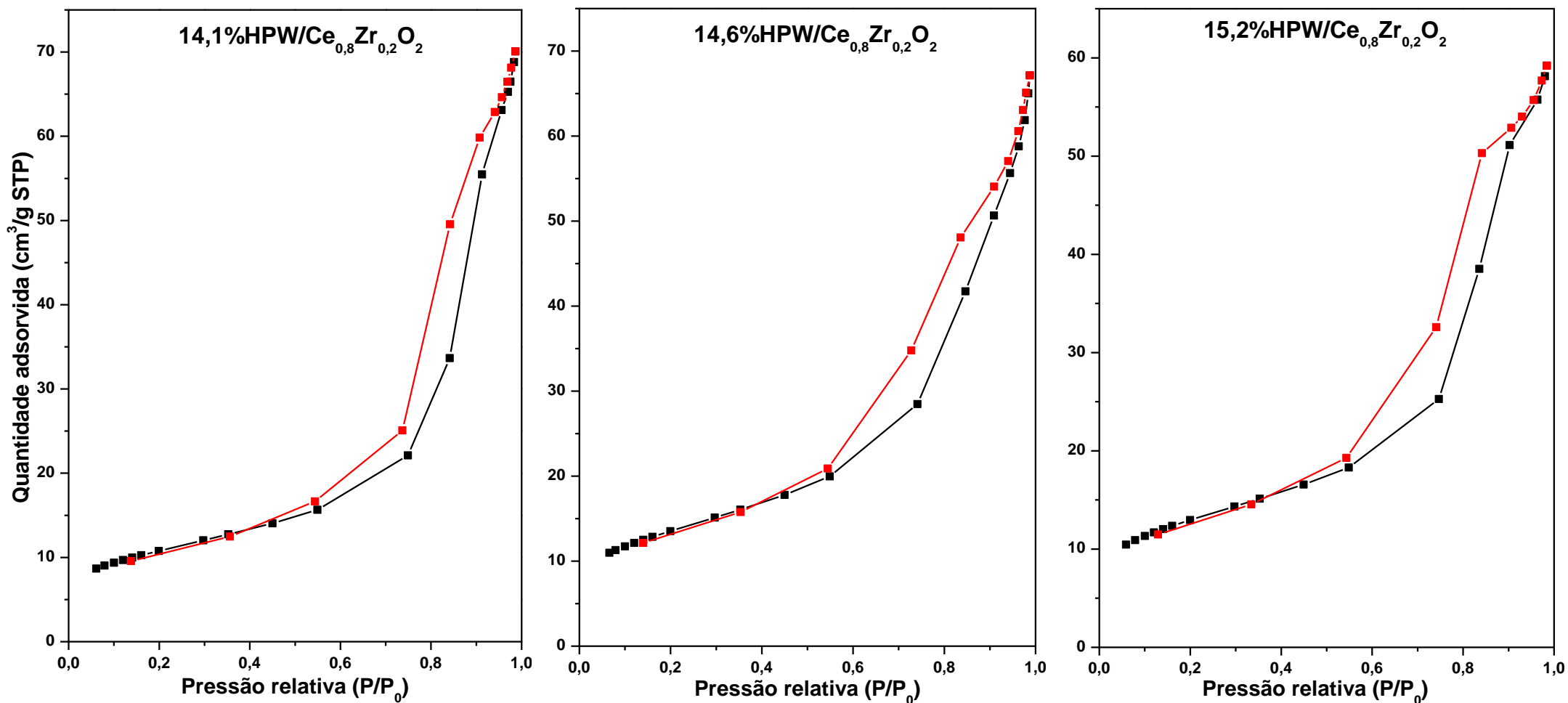


Dióxido de carbono

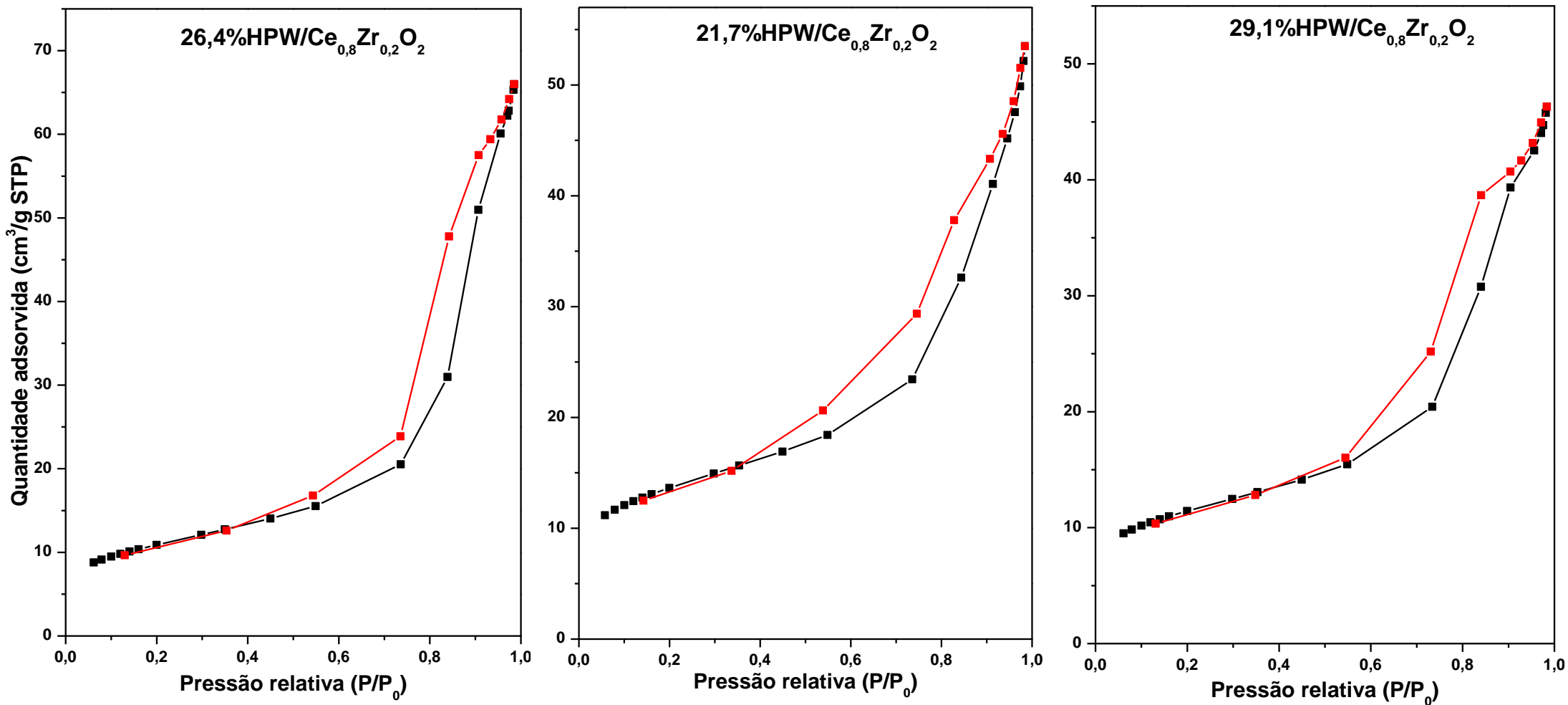




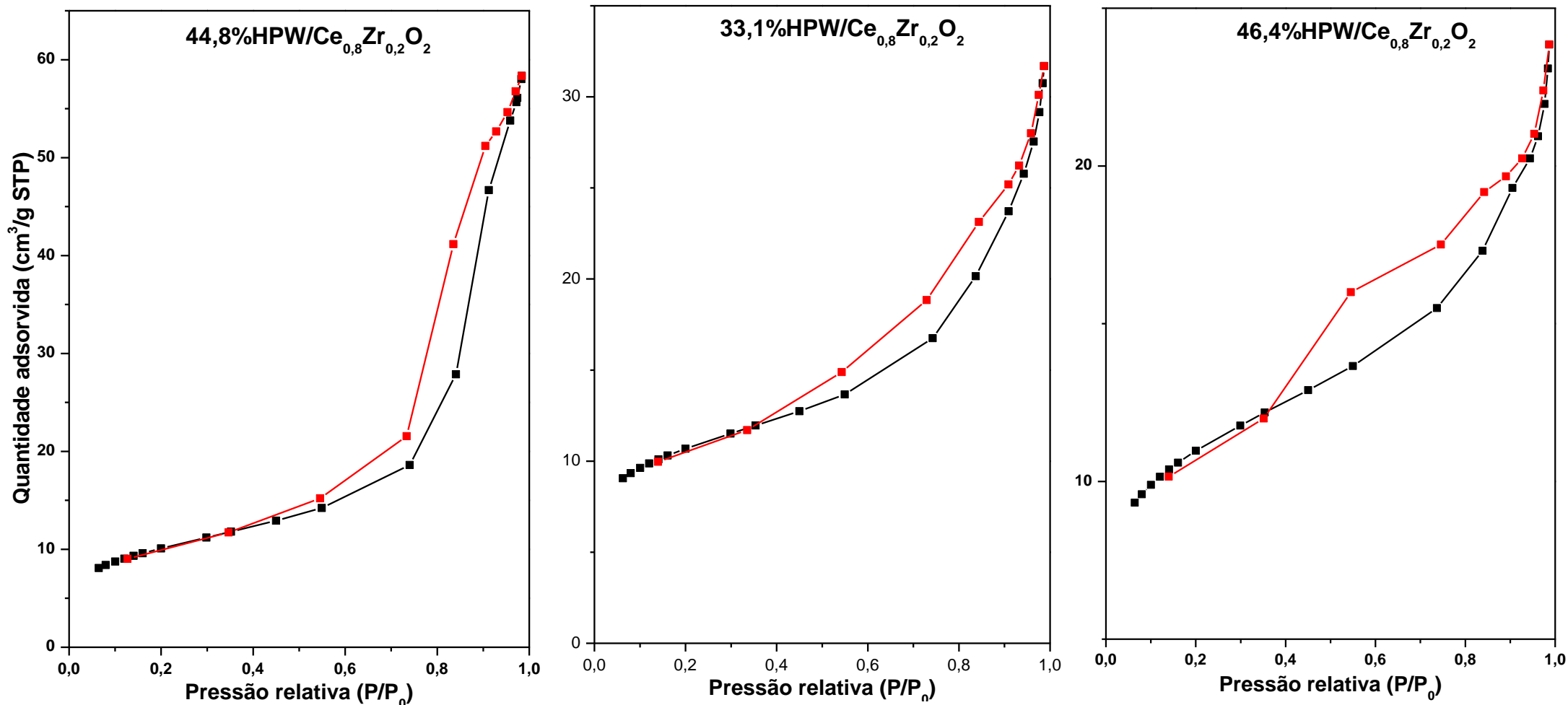
# **Apêndice A**



**Figura A-1.** Isothermas de adsorção (—) /dessorção (—) de nitrogênio 77K dos catalisadores com suporte Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (pH 10, 10,3 e 10,7, da esquerda pra direita) impregnados com proporções para obter 1 camada de HPW.

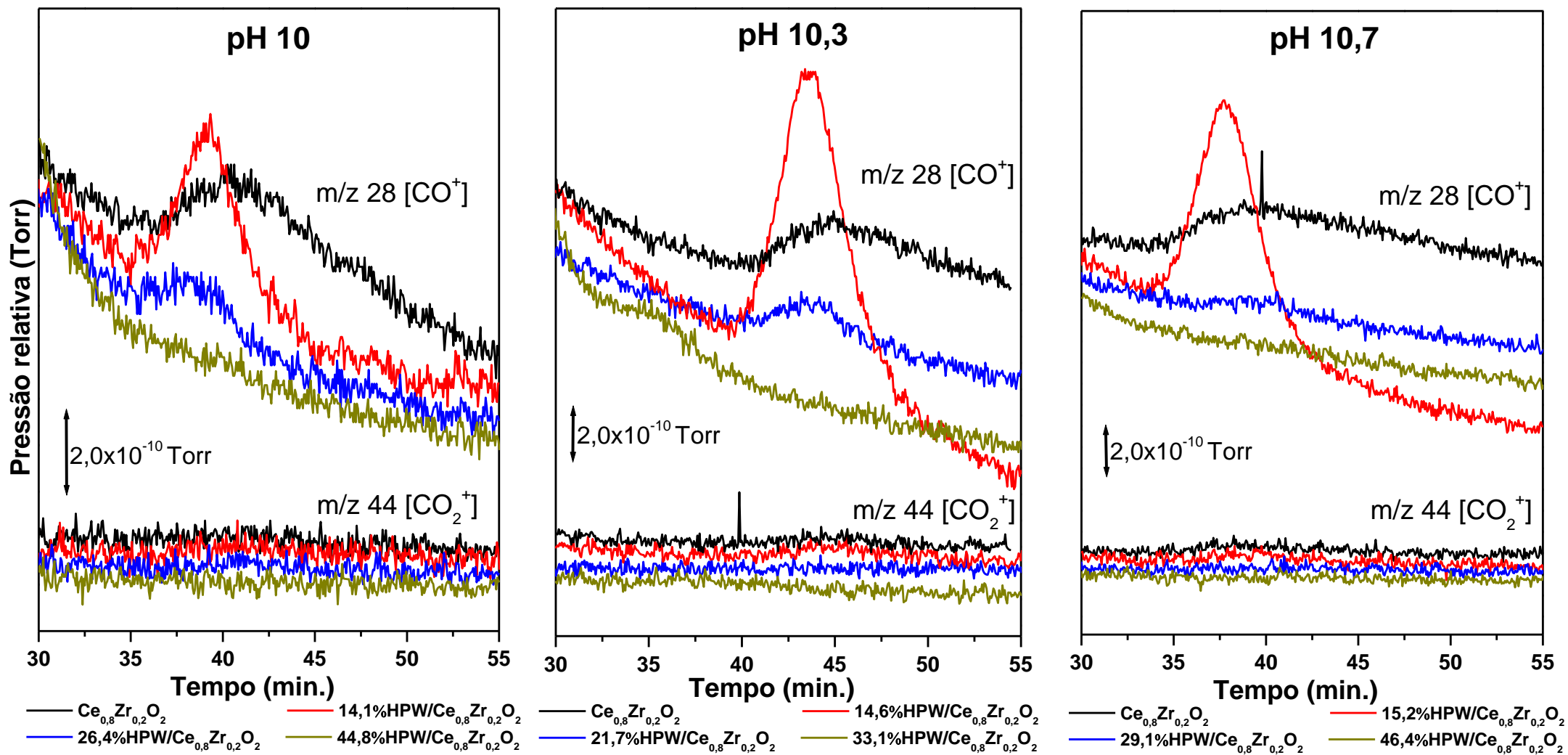


**Figura A-2.** Isotermas de adsorção (—) /dessorção (—) de nitrogênio 77K dos catalisadores com suporte Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (pH 10, 10,3 e 10,7, da esquerda pra direita) impregnados com proporções para obter 2 camadas de HPW.



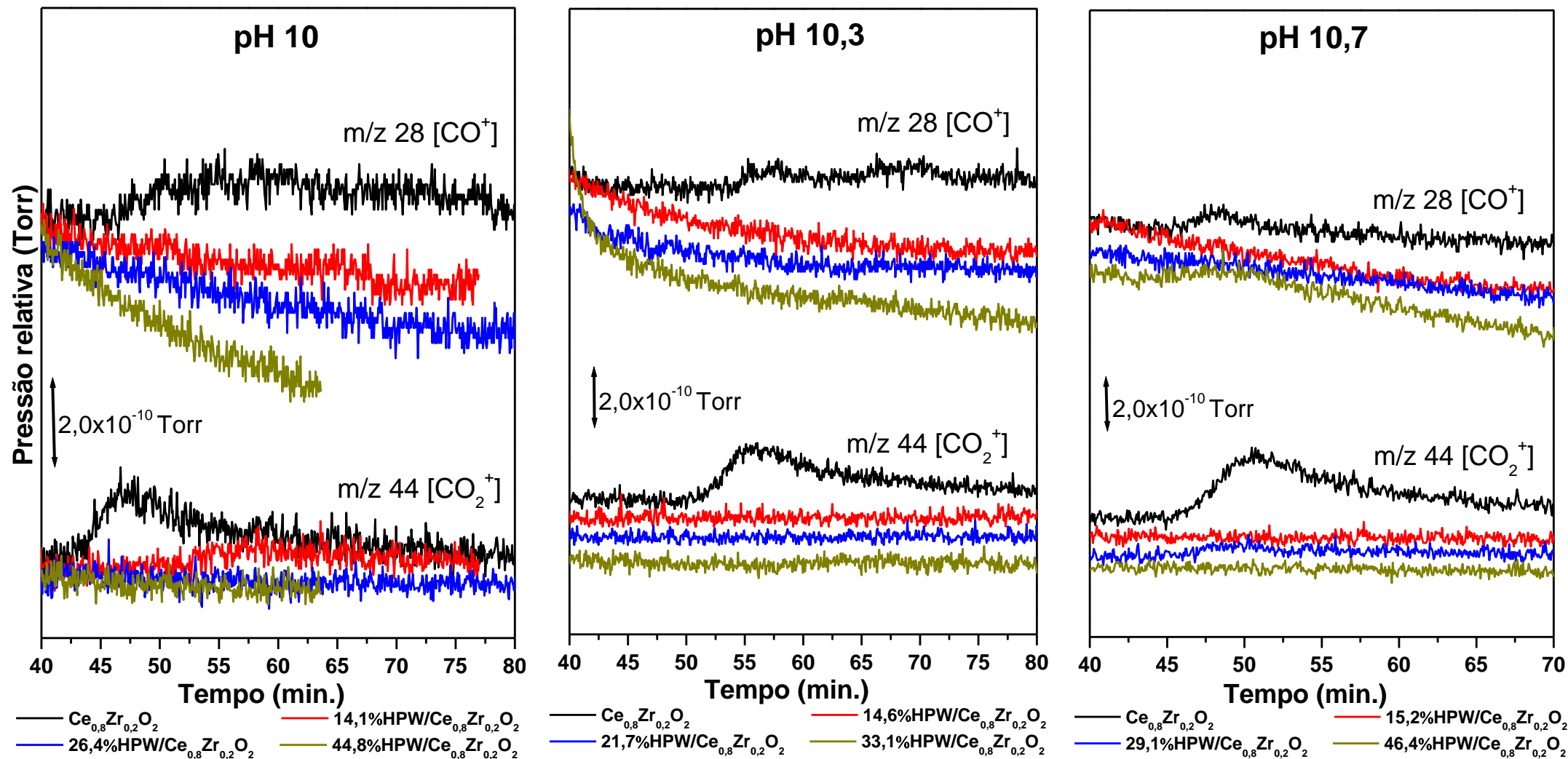
**Figura A-3.** Isothermas de adsorção (—) /dessorção (—) de nitrogênio 77K dos catalisadores com suporte Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> (pH 10, 10,3 e 10,7, da esquerda pra direita) impregnados com proporções para obter 4 camadas de HPW.

# **Apêndice B**



**Figura B-1.** Espectros contínuos de massas na rampa 200-250 °C do suporte e HPW/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$  com diferentes percentuais de HPW.





**Figura B-2.** Espectros contínuos de massas na rampa 300-350 °C do suporte e HPW/Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> com diferentes percentuais de HPW.