



PRISCILA DESTRO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
CATALISADORES DE ZIRCÔNIA DOPADA
COM FERRO**

LAVRAS – MG

2012

PRISCILA DESTRO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
DE ZIRCÔNIA DOPADA COM FERRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

LAVRAS - MG

2012

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Destro, Priscila.

Preparação e caracterização de catalisadores de zircônia dopada
com ferro / Priscila Destro. – Lavras : UFLA, 2012.

68 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

Orientador: Mario Cesar Guerreiro.

Bibliografia.

1. Catálise heterogênea. 2. Desidratação. 3. Óxido de zircônio. 4.
Catalisadores oxidantes. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.

CDD – 660.2995

PRISCILA DESTRO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
DE ZIRCÔNIA DOPADA COM FERRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 17 de fevereiro de 2012.

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

Dra. Iara do Rosário Guimarães UFLA

Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

LAVRAS - MG

2012

E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.

1 Coríntios 13:2

*Aos meus pais, Valdivino e Maria de Lourdes,
por serem o maior presente que eu poderia receber.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por toda a força nesta caminhada! Por me iluminar sempre pelo melhor caminho, ser refúgio, proteção, guiar meus passos e, principalmente, por colocar pessoas tão maravilhosas na minha vida.

Aos meus pais, pelo exemplo e amor incondicional! Obrigada por viverem esse sonho comigo! A minha querida mãe, por todas as palavras de apoio e por todos os conselhos que me fizeram uma pessoa melhor. Ao meu querido pai, por ser meu maior exemplo de dedicação e honestidade. A minha irmã, Beatriz, que, com sua doçura e delicadeza, sempre esteve comigo! Sem vocês este trabalho não seria nem iniciado! Amo vocês!

Ao meu orientador, Mário Guerreiro, meu pai científico, exemplo de humildade que levo comigo! Obrigada pela confiança, paciência e por todos os conselhos que nortearam a minha.

Aos membros da banca, pelas valiosas contribuições; ao professor Jonas, pela companhia diária e, especialmente, durante a docência voluntária; à Dra. Iara, por dividir comigo angústias e comemorações e ao professor Teodorico, por ser um exemplo de profissional a ser seguido.

As minhas amadas amigas matissianas, pelas melhores risadas e pelos abraços carinhosos! Todas vocês fizeram uma enorme diferença na minha vida! Ainda vamos nos encontrar muito!!!

Aos amigos do CAPQ, por me ajudarem todos esses anos! Aos velhos amigos Elaine, Kele, Gui, Cinthia, Amanda e Isabela, que tomaram novos caminhos, mas que ainda fazem muita falta. A todos que estiveram comigo nos últimos anos: Eliane, Paulize, Cleiton, Cris, Anelise, Grasi, Deise, Saulo, Aline(s), Alice, Carlos, André, Júlio, Anna, Tati e Adriana. Em especial a Valéria, minha comadre querida, que me acompanhou em todas as etapas; a Estelita, minha amiga guerreira que, quantas vezes, ouviu minhas histórias com

a maior atenção do mundo e ao Joalis, por me ajudar sempre que batia o aperto, com fornos, gases, reagentes,... mesmo reclamando que eu falava demais!

Ao meu namorado, Rafael, pelo seu amor que faz a minha vida muito mais feliz. Seu apoio, carinho e atenção foram fundamentais durante este último ano. Estarei sempre com você!

A toda minha família de Bragança. Aos meus tios, tias, primos, primas, avós... todos!! Vocês nem imaginam o quanto fizeram parte deste trabalho! Foram a minha dose de energia positiva a cada fim de semana, cada festa, cada abraço ou palavra de incentivo! Obrigada!

As minhas lindas amigas de Bragança que entenderam minha ausência por muitas datas importantes e, mesmo assim, não deixaram de me acompanhar em cada conquista! Vocês são as melhores que eu poderia ter! Meu agradecimento especial à amiga Letícia e ao pequeno João Pedro que está a caminho e que a tia vai mimar muito!

Por todas as parcerias na realização deste trabalho. Ao Departamento de Ciências do Solo, pela ajuda nas análises DRX, em especial a Enio, Geila e Evanise. Ao Departamento de Fitopatologia, pelas análises de MEV-EDS, com carinho a Helô, Cláudia e Douglas. À amiga e mamãe Sarah, pela ajuda todos esses anos e pelas análises de TPD. Ao professor Luiz Carlos e sua equipe (Zé, Diana e Jake), pelas análises de Mössbauer, TPR e pela amizade. A amiga Kariny, pela ajuda com as reações e pela amizade e disponibilidade de sempre. Aos amigos de 2005/2! Em especial, a Ana, Dedé e Lê!

Aos meus queridos professores Filipe Rizzo e Lolozita, obrigada pelas conversas até altas horas. A Maysa, por ser minha grande companheira nesses últimos anos, nas horas mais hilárias ou mais difíceis. Tudo ficou mais fácil com a amizade de vocês.

Aos amigos da República Bendito Grau, por me acolherem tão bem em sua casa. Obrigada pelas risadas que me animavam a cada dia!

À Universidade Federal de Lavras, por proporcionar toda a infraestrutura e pessoas qualificadas para ajudarem em todos os momentos. Jamais poderia ter escolhido um melhor lugar para viver estes últimos anos.

Ao CNPq, pela bolsa concedida, que foi muito bem utilizada.

Ao Departamento de Química da UFLA, a todos os seus funcionários e professores, pela convivência diária.

Este é o resultado do apoio de cada um de vocês. Obrigada!

RESUMO

A zircônia é um óxido com características interessantes para uso na catálise, como capacidade redox, propriedades ácidas, alta seletividade e estabilidade em condições redutoras. Buscando novas aplicações deste material, foi estudada a sua dopagem com ferro, alterando, assim, sua acidez e capacidade redox. A rota de síntese proposta levou à formação de materiais com elevada área superficial, em torno de $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Os dados de caracterização indicaram a dopagem do material com ferro e fez-se a avaliação dessa dopagem nas propriedades ácidas e redoxes do material. Os catalisadores produzidos apresentaram maior capacidade redox, removendo até 95% da concentração inicial de azul de metileno e aumento significativo na acidez. Os catalisadores também foram empregados em reações de desidratação de etanol, em que o material Zr/Fe-1% apresentou rendimento de 81%, com seletividade elevada para etileno.

Palavras-chave: Zircônia. Catálise heterogênea. Desidratação.

ABSTRACT

Zirconia is an oxide with very interesting features for use in catalysis, as redox capacity, acid properties with high selectivity and stability in reducing conditions. For new applications of this catalyst was studied for its doping with iron, then changing its main characteristics. The synthesis proposed obtained high surface area, around $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Specific techniques of characterization confirmed the doping and so it was possible to evaluate the effect of doping in acidic and redox properties of the material. Doping the material provided a greater capacity redox proven by tests with methylene blue, being able to remove around 90% of the initial concentration. The strength of acid sites measured by TPD-NH₃ increased with doping. The catalysts were also employed in dehydration reactions of ethanol, where the material Zr/Fe-2,5% had a 91% yield with high selectivity.

Keywords: Zirconia. Heterogeneous catalysis. Dehydration.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1	Histórico da utilização da catálise em processos	14
2.2	A zircônia (ZrO_2).....	16
2.3	Dopagem de zircônia	18
2.4	Zircônia dopada com ferro	19
2.5	Catalisadores oxidantes	20
2.5.1	Processos oxidativos avançados	20
2.5.2	Óxidos de ferro	21
2.5.2.1	Hematita	21
2.6	Etanol e alcoolquímica	22
2.6.1	Desidratação do etanol.....	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1	Produção dos materiais.....	24
4.1.1	Síntese da zircônia	24
4.1.2	Síntese da zircônia dopada com ferro.....	24
3.2	Caracterização dos materiais	25
3.2.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) ...	25
3.2.2	Difratometria de raios-x (DRX)	25
3.2.3	Área superficial BET	26
3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	26
3.2.5	Energia dispersiva de raios-x	26
3.2.6	Análise termogravimétrica (TG).....	26
3.2.7	Redução a temperatura programada	27
3.2.8	Espectroscopia Mössbauer	27
3.2.9	Termodessorção de amônia (TPD-NH ₃).....	27
3.2.10	Acidez titulável	28
3.3	Testes catalíticos	28
3.3.1	Testes de adsorção de azul de metileno	28
3.3.2	Decomposição de peróxido de hidrogênio	29
3.3.3	Testes de degradação de azul de metileno.....	29
3.3.4	Reação de desidratação de etanol	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1	Caracterização dos materiais	32
4.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	33
4.1.2	Difratometria de raios x (DRX)	34
4.2.3	Área superficial BET	35
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	39

4.2.5	Energia dispersiva de raios x.....	40
4.2.6	Análise termogravimétrica	42
4.2.7	Redução a temperatura programada	44
4.2.8	Espectroscopia Mössbauer	46
4.2.8	Termodesorção de amônia (TPD-NH ₃)	47
4.2.10	Acidez titulável	49
4.3	Testes catalíticos	50
4.3.1	Adsorção de azul de metileno	50
4.3.2	Teste de decomposição de peróxido	53
3.3.3	Degradação de azul de metileno	54
3.3.4	Desidratação de etanol	56
3.4.4.1	Conversão do etanol	57
3.4.4.2	Seletividade	59
5	CONCLUSÕES	63
	REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que grande parte dos processos industriais da atualidade utiliza a catálise em pelo menos uma de suas etapas. Os processos catalíticos surgem no intuito de diminuir etapas e energias envolvidas, sendo extremamente útil nas indústrias, em quaisquer que sejam os produtos desejados. Assim, surge a necessidade de desenvolvimento de novos catalisadores, procurando reduzir os subprodutos indesejáveis e a maximização do produto principal, atendendo, assim, às necessidades de um mercado tão exigente por inovação, tecnologia e sustentabilidade (CASCI; LOK; SHANNON, 2009).

Grande parte dos catalisadores utilizados atualmente é heterogênea, ou seja, apresenta-se em fase distinta da qual a reação é conduzida. Os catalisadores heterogêneos mais comuns são sólidos insolúveis que têm características específicas em sua superfície, como sítios ácidos, oxidantes ou redutores. Também é relatado o uso de catalisadores heterogêneos que têm a sua fase ativa dispersa em uma matriz geralmente inerte.

Como suporte catalítico, é relatado o uso de óxidos, os de alumínio, cério, silício, zircônio, entre outros. Tais óxidos têm características desejáveis para um catalisador, como área superficial considerável e boa estabilidade térmica.

Neste contexto, o óxido de zircônio, ou zircônia, apresenta-se como um material interessante para ser utilizado na catálise, por apresentar características especiais, como alta estabilidade térmica, características ácidas e estabilidade em condições redutoras. Sabe-se que a zircônia encontra-se, principalmente, em três polimorfos, sendo monoclinico, tetragonal e cúbico e suas características principais estão diretamente ligadas a estes polimorfos.

Dessa forma, este trabalho foi realizado com o objetivo de produzir catalisadores à base de zircônia modificados com ferro, a fim de produzir sítios

oxidantes na sua superfície. Os catalisadores produzidos foram utilizados em testes de oxidação utilizando o corante azul de metileno como molécula e modelo e também na reação de desidratação do etanol, envolvendo as características ácidas dos catalisadores propostos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Histórico da utilização da catálise em processos

Catálise foi o termo utilizado por J. J. Berzelius, em 1835, para descrever as propriedades de algumas substâncias em facilitar as reações, sem serem consumidas. Catalisador é toda substância que participa de uma reação tanto como reagente como produto da mesma; atua apenas na velocidade das reações, fazendo com que o equilíbrio seja mais rapidamente atingido. No entanto, a composição de reagentes e produtos no equilíbrio é dependente único da termodinâmica; mesmo com o uso de catalisadores, a composição do equilíbrio permanece constante em uma dada temperatura.

Um catalisador não é capaz de mudar a termodinâmica no equilíbrio da reação, portanto, somente reações espontâneas são passíveis de serem catalisadas. A importância da catálise se deve, principalmente, ao fato do grande número de aplicações na indústria química. Sabe-se que a catálise é usada direta ou indiretamente na síntese de 13 das 20 substâncias químicas mais sintetizadas no mundo e que 90% dos produtos químicos são produzidos por, pelo menos, uma etapa catalítica (ARMOR, 2011).

A catálise vem ao encontro dos interesses econômicos do mundo, visto que o setor industrial assume grandes desafios na tentativa de desenvolver tecnologias mais limpas, buscando processos menos danosos ao meio ambiente (ARMOR, 2011; ZHANG et al., 2008).

A utilização de catalisadores em processos industriais tem reconhecida contribuição em diversos setores. Podem-se destacar alguns processos industriais em que o uso dessas substâncias é indispensável, como nas indústrias petroquímicas que têm como base a obtenção de compostos que se destinam à produção de inúmeros artigos (plásticos, resinas, fibras, borrachas, solventes e

colas) a partir do petróleo ou do gás natural; nas indústrias químicas e farmacêuticas, para a produção e o desenvolvimento de uma extensa variedade de produtos químicos e fármacos que se encontram no mercado, como, por exemplo, a produção de amoníaco; a produção de ácido nítrico, que é produzido industrialmente pela ação de um catalisador à base de platina e a produção de polímeros que se encontram essencialmente na forma de fibras têxteis e borracha.

As reações catalíticas são, normalmente, classificadas em heterogêneas e homogêneas. Na catálise homogênea o catalisador encontra-se na mesma fase do solvente, formando uma solução entre os reagentes. Neste processo, todos os sítios ativos do catalisador estão disponíveis, o que o torna mais ativo, no entanto, ele é menos seletivo. No processo catalítico heterogêneo está envolvida mais de uma fase. Normalmente, o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Esse tipo de sistema catalítico é mais seletivo, porém, menos ativo, comparado aos sistemas homogêneos (CASCI; LOK; SHANNON, 2009).

A catálise heterogênea tem despertado grande interesse para aplicação em diversos processos, devido a inúmeras vantagens desse sistema, a começar pela facilidade de separação do catalisador do meio reacional. A necessidade por processos cada vez mais limpos e que apresentem altas taxa de conversão com elevada seletividade também tem contribuído significativamente para as pesquisas envolvendo estes catalisadores que, cada vez mais, têm apresentado crescente complexidade. A escolha de um bom catalisador está ligada diretamente ao tipo de reação na qual este será empregado, pois o seu destino, aliado às suas propriedades químicas e físicas, é fator determinantes para o sucesso do catalisador (YOUN et al., 2008).

2.2 A zircônia (ZrO₂)

Óxidos metálicos são empregados em inúmeros processos catalíticos, por suas propriedades redox, ácidas ou básicas (MEKHEMER; ISMAIL, 2000).

Entre os óxidos metálicos mais utilizados atualmente destaca-se a zircônia. O óxido de zircônio (zircônia) exibe propriedades físicas e químicas vantajosas, tais como estabilidade térmica e química excelentes, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e propriedades ácidas. Essas vantagens tornam materiais de zircônio adequados para aplicações em materiais estruturais, revestimentos de barreira térmica, sensores de oxigênio, células de combustível, catalisadores e suportes catalíticos (RUIZ-ROSAS et al., 2011).

Como catalisador, a zircônia é utilizada em reações como síntese de α -olefinas a partir de álcoois, 1-buteno a partir de 2-butanamina e, 1-amino-2-propanol para formar alilamina, esterificação, hidrogenação de dióxido de carbono, olefinas, dienos, etc. (CHEN et al., 2006).

Sua grande aplicação é como catalisador ácido, sendo utilizada na isomerização do isobuteno, na esterificação de ácidos graxos ou até em craqueamento catalítico. A grande vantagem de seu emprego, em relação a outros catalisadores ácidos, como a alumina, é a sua maior seletividade (OLIVEIRA et al., 2010). Por ser extremamente seletiva e apresentar excelente atividade catalítica, a zircônia tem sido utilizada como componente padrão de catálise automotiva, na reforma de petróleo, na conversão de NO_x para filtração de gases, nas reações catalíticas a altas temperaturas, nas aplicações em cromatografia gasosa e no tratamento de água para consumo humano (CHUAH, 1999).

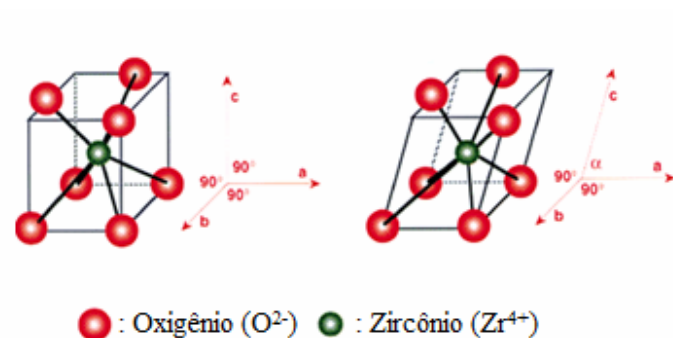
Quando a zircônia é dopada com certos elementos químicos, especialmente um óxido metálico, materiais que a apresentam em sua constituição são também utilizados como catalisadores, devido à sua baixa

condutividade térmica e boa resistência química, apresentando alto fluxo de separação de compostos gasosos (BERGAMASCHI, 2005).

A zircônia é um dos materiais cerâmicos mais importantes industrialmente e também um suporte catalítico muito utilizado, sendo o polimorfismo um dos seus aspectos mais importantes. Este material tem três polimorfos: monoclinica ou (fase abaixo 1.170 °C), tetragonal ou quadrática (entre 1.170 e 2.370 °C) e cúbica (acima de 2.370 °C). As fases cúbica e tetragonal podem ser estabilizadas em temperatura ambiente por incorporação de dopantes na rede, como, por exemplo CaO, MgO, Y₂O₃ e CeO₂. A fase tetragonal fase (ZrO₂-t), tem ambas as propriedades, ácidas e básicas e, assim, oferece ao catalisador uma grande atividade em diversas reações catalíticas (CAPEL; MOURE; DURA, 2002; REZAEI et al., 2006).

Maior densidade de fase tetragonal em relação à monoclinica confere maior acidez. No entanto, a estabilidade térmica de ZrO₂-t é crucial, pois a transição do tetragonal para fase monoclinica resulta em sinterização e, conseqüentemente, uma desativação do catalisador (CAPEL; MOURE; DURA, 2002).

A utilização de zircônia na catálise exige elevada área superficial específica e porosidade adequada. Portanto, esforços são feitos, a fim de preparar zircônia tetragonal com área de superfície elevada.



(A)

(B)

Figura 1 Estruturas das células unitárias das formas (A) tetragonal e (B) monoclínica

Por ser um óxido de elevada área superficial e características peculiares, como sua estabilidade térmica, a zircônia é largamente utilizada como suporte catalítico para metais, como, por exemplo, Ru, Rh ou Au, em reações de oxidação (SUN et al., 2008).

2.3 Dopagem de zircônia

A dopagem de óxidos metálicos é uma interessante alternativa para alterar os maximizar algumas características desejáveis de um catalisador. Esse processo consiste na substituição de átomos de metal do óxido por um segundo elemento metálico. Na Figura 2 apresenta-se uma representação esquemática da zircônia e do material dopado, em que o elemento dopante é representado por m.

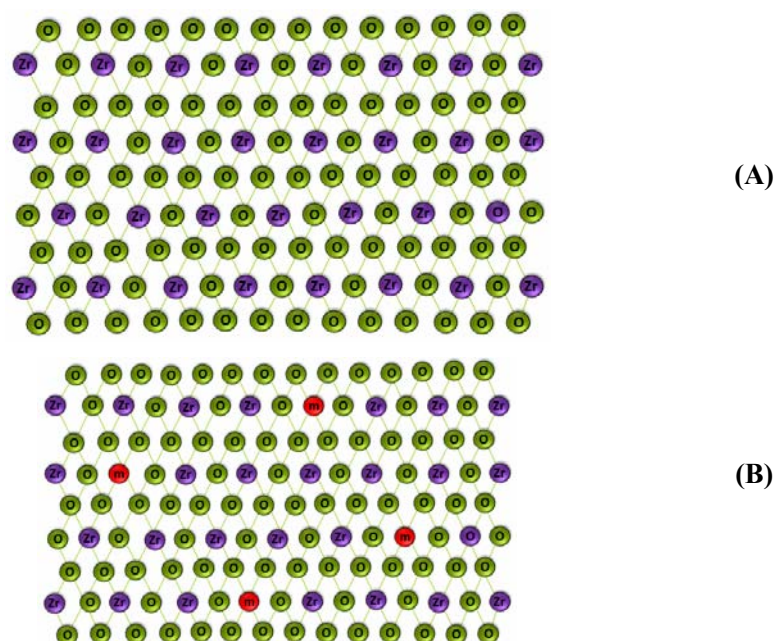


Figura 2 Representação esquemática (A) do óxido de zircônio e (B) da zircônia modificada

Os íons metálicos utilizados como dopantes podem ser de menor tamanho e menor valência, comparados com o íon do suporte usado. Quando os íons de menor valência são substituídos por íons de maior valência, existe a criação de espaços na estrutura, criando vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias criadas na estrutura do suporte têm uma função importante na estabilização do sistema catalítico (BERGAMASCHI, 2005).

2.4 Zircônia dopada com ferro

Nedyalkova, Niznansky e Roger (2009) relataram a utilização do catalisador de zircônia e ferro para a oxidação seletiva de metano a formaldeído.

Este processo catalisador torna-se interessante, por ser seletivo a uma oxidação mais branda, chegando a formaldeído.

Pereira et al. (2008) avaliaram a influência do teor de ferro em zircônia sulfatada e observaram que o material se torna ainda mais estável com a incorporação dos íons de ferro em sua rede. Esta incorporação possibilitou um aumento na acidez e a formação de sítios ácidos mais brandos, que seriam interessantes na catálise.

Dessa forma torna-se interessante avaliar estas duas propriedades do mesmo catalisador, uma vez que a dopagem com ferro provoca um aumento em sua acidez e a atividade redox.

2.5 Catalisadores oxidantes

Trypolskyi, Gurnyk e Strizhak (2011) observaram bons resultados da zircônia como um catalisador oxidante em reações com monóxido de carbono. Dessa forma, associando as características da zircônia às propriedades do ferro, têm-se catalisadores com interessantes aplicações em tratamento oxidativo, haja vista a vasta aplicação dos óxidos de ferro nesta área.

2.5.1 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados são tecnologias inovadoras que se baseiam na geração de radicais hidroxila (OH[•]). Esse radical apresenta elevado poder oxidante ($E^{\circ}=2,8V$), o que permite a rápida e a indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes levando à oxidação completa de componentes orgânicos (CARVALHO, 2009).

2.5.2 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são compostos comuns na natureza e facilmente sintetizados em laboratório. Eles estão presentes em diferentes componentes do sistema global, como atmosfera, pedosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera (CORNEL; SCHWERTMANN, 2003a).

A maior parte do ferro encontrado na crosta terrestre está presente originalmente como Fe^{2+} , mas a ação oxidante da atmosfera faz com que ele rapidamente passe a Fe^{3+} . Os óxidos de ferro são coloridos, variando entre amarelo, marrom e vermelho, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal (CORNEL; SCHWERTMANN, 2003a).

O ferro apresenta algumas características interessantes, como comportamento químico redox, baixo custo e baixa toxicidade. Pesquisas relatam o uso tecnológico dos óxidos de ferro, principalmente em estudos relacionados à aplicação em reações catalíticas (SILVA, 2010).

2.5.2.1 Hematita

No presente trabalho, o óxido de ferro utilizado foi a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O nome hematita vem da sua intensa coloração vermelha, quando transformado em pó.

A hematita apresenta célula unitária hexagonal formada por pares de $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados. Ela é muito estável e pode ser obtida a partir do tratamento térmico da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou magnetita (Fe_3O_4), que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal.

2.6 Etanol e alcoolquímica

O etanol desperta de modo crescente a atenção de pesquisadores, empresas e governos. Isso decorre das pressões de preços e perspectivas de esgotamento das fontes não renováveis de combustíveis fósseis, assim como de preocupações de natureza ambiental, relacionadas à emissão de substâncias que comprometem o ambiente.

As ações governamentais dirigidas ao etanol orientam-se, inicialmente, por preocupações na área de energia e combustíveis. Nesse sentido, reproduzem as ações do governo brasileiro de meados dos anos 1970, quando a crise do petróleo levou à incorporação do etanol (ou álcool) à matriz energética, tornando-o uma alternativa à gasolina.

Mesmo com a interrupção da trajetória virtuosa do etanol, no início da década de 1990, em resposta à queda nos preços relativos do petróleo e aos problemas de natureza fiscal do governo, que eliminaram os subsídios e levaram a uma perda de espaço relativo para a gasolina, um novo ímpeto foi garantido ao etanol combustível, graças aos novos veículos bicomcombustíveis (*flex fuel*). Nesse novo cenário, as atenções voltadas para o etanol não estão mais restritas ao etanol combustível, mas incorporam o etanol grau químico, fonte de matérias-primas (químicas) utilizadas em diversos setores da indústria de transformação.

A alcoolquímica é o segmento da indústria química que utiliza o álcool etílico como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos químicos. Com efeito, boa parte dos produtos químicos derivados do petróleo pode ser obtida também do etanol, em particular o etileno, matéria-prima para resinas, além de produtos hoje importados derivados do etanol, como os acetatos e o éter etílico.

Da mesma forma, muitos produtos químicos eram obtidos de outras fontes fósseis, como o carvão, até serem suplantados pela petroquímica como

fonte principal de matérias-primas, quando o modelo de produção americano calcado no petróleo barato tornou-se hegemônico. Hoje, a indústria química mundial obtém mais de 90% da matéria-prima para síntese de moléculas orgânicas com base no petróleo. No futuro, por razões econômicas, a álcoolquímica poderá vir a substituir a petroquímica e o etanol poderá assumir o lugar do petróleo como fonte de matérias- primas (BASTOS, 2007).

2.6.1 Desidratação do etanol

O etileno (C_2H_4) é uma matéria-prima importante para a indústria química, sendo utilizado na preparação de polietileno, de óxido de eteno e dicloroetano, entre outros. Convencionalmente, tem sido produzido pelo craqueamento térmico de gás liquefeito de petróleo (GLP), ou nafta.

Este processo consiste em uma reação endotérmica de altas temperaturas, em torno de 600 a 1.000 °C. Em comparação com a rota convencional, a desidratação catalítica do etanol para etileno é muito atrativa, já que requer temperatura mais baixa e oferece maior rendimento. Além disso, o etanol pode ser produzido a partir de fontes renováveis e, então, a produção de etileno não dependeria de fontes não renováveis, como o petróleo.

No Brasil, a síntese do etileno a partir do etanol é uma interessante alternativa, tendo em vista o grande volume de etanol produzido ao ano no país. A busca por novos produtos de alto valor e necessidade no mercado abre espaço para a álcoolquímica, que ficou de lado quando o país resolveu investir capital e pesquisas na indústria petroquímica. Visando dar novos rumos para indústria brasileira, o país novamente volta seus olhos ao álcool e seus derivados, por, principalmente, ser advindo de fontes renováveis, diferentemente do petróleo extraído (BI et al., 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Produção dos materiais

4.1.1 Síntese da zircônia

De acordo com a metodologia proposta por Chuah (1997), o material foi produzido a partir da reação entre $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, em solução (10% em massa) e solução de NaOH 5 mol.L⁻¹. A solução de oxicloreto de zircônio foi adicionada lentamente à solução de base, sob agitação constante, a 100 °C. A solução resultante foi deixada em envelhecimento sob refluxo, por 18 horas, a 100 °C (CHUAH, 1999).

Após o tempo de envelhecimento, a suspensão foi lavada até neutralização do pH e eliminação dos íons cloreto em solução. Em seguida, o material foi filtrado, utilizando-se uma bomba de vácuo.

Depois de filtradas, as amostras foram secas, por 12 horas, a 100 °C.

4.1.2 Síntese da zircônia dopada com ferro

Para a síntese dos materiais dopados foram preparadas soluções de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e $Fe(NO)_3$, variando-se a quantidade em mols de ferro em relação ao zircônio. Dessa forma, foram preparadas as soluções, variando-se as quantidades de 1%, 2,5% e 5% de ferro em relação ao zircônio.

Estas soluções foram adicionadas lentamente à solução de base, sob agitação constante, a 100 °C. A solução resultante foi deixada em envelhecimento sob refluxo, por 18 horas, a 100 °C.

Assim como no óxido puro, após o tempo de envelhecimento, a suspensão foi lavada até neutralização do pH e a eliminação dos íons cloreto em solução e também dos íons nitrato. Em seguida, o material foi filtrado a vácuo.

Depois de filtradas, as amostras foram secas, por 12 horas, a 100 °C, obtendo-se, então, os materiais relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 Identificação dos materiais produzidos

<i>MATERIAL</i>	<i>CÓDIGO</i>
Óxido de zircônio puro	ZrO ₂
Óxido de zircônio dopado com 1% de ferro em relação ao zircônio	Zr/Fe-1%
Óxido de zircônio dopado com 2,5% de ferro em relação ao zircônio	Zr/Fe-2,5%
Óxido de zircônio dopado com 5% de ferro em relação ao zircônio	Zr/Fe-5%

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

As análises dos materiais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em equipamento Digilab Excalibur, série FTS 3000, na faixa espectral de 400 a 4.000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas de KBr.

3.2.2 Difratometria de raios X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por DRX, utilizando-se um difratômetro de raios X da Rigaku, radiação de CoK α ($\lambda=1,78897$ Å), corrente de 35 mA e

tensão de 40 kV. A velocidade de varredura foi de $0,1^\circ/\text{min}$, variando de $10-80^\circ$.

3.2.3 Área superficial BET

A área superficial e a distribuição de tamanho dos poros dos materiais foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K, em um equipamento Autosorb-1, Quantachrome. As amostras foram inicialmente tratadas a 200°C , por doze horas. A área superficial específica foi calculada pelo método BET e a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para se obter as micrografias, as amostras foram montadas em suportes de alumínio (*stubs*), com uma fita de carbono dupla face colocada sobre uma película de papel alumínio, cobertas com ouro (evaporador Balzers SCD 050) e observadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP.

3.2.5 Energia dispersiva de raios X

As análises de EDS foram realizadas em um equipamento MEV (LEO EVO 40XVP) acoplado com o EDS (analisador de energia de raios X dispersos).

3.2.6 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu DSC/DTG -60A. As amostras foram aquecidas, a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, com fluxo de ar, de 25°C a 1.000°C .

3.2.7 Redução à temperatura programada

Os materiais foram analisados por redução à temperatura programada, utilizando-se um aparelho Chambet-3000 (Quantachrome), sob fluxo de 80 mL/minuto de uma mistura de 5% de H₂ em N₂, detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 32.

3.2.8 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram coletados com as amostras a 298 K, por um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante, CMTE modelo MA250 e uma fonte de 50 mCi de ⁵⁷Co em matriz de ródio. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter ferro na proporção de 10 mg cm⁻². Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao α Fe, padrão também utilizado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo dos mínimos quadrados, com uso do programa de computador Normos[®] †90¹.

3.2.9 Termodessorção de amônia (TPD-NH₃)

As propriedades ácidas dos catalisadores foram determinadas pelo método de dessorção por temperatura programada (*temperature programmed desorption*-TPD), usando amônia. As análises foram obtidas utilizando-se o equipamento Chambet-3000 (American Quantachrome Company). Cerca de 0,2 g de cada sólido foram tratados à temperatura em torno de 200 °C, por 50 minutos, em fluxo contínuo de hélio antes da dessorção de NH₃ a, aproximadamente, 100 °C. Depois de a amostra ser purgada, o espectro de TPD

foi obtido em faixas de temperatura que variaram de 150 °C a 800 °C, usando detector térmico.

3.2.10 Acidez titulável

A acidez dos catalisadores foi obtida por meio de titulação. Para isso, 100 mg do material foram deixados em contato com 0,020 L de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, por 3 horas, sob leve agitação. Após esse período, foram retiradas alíquotas da solução básica e estas foram tituladas com HCl 0,1 mol.L⁻¹, para verificar a quantidade de NaOH que reagiu com o material. A acidez foi determinada em mmol de H⁺ por grama de material.

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Testes de adsorção de azul de metileno

Para avaliar a capacidade de adsorção dos catalisadores, foram realizados testes com 10 mg de catalisador e 10 mL de solução do corante azul de metileno. Este corante é muito utilizado como molécula modelo em testes de adsorção. A estrutura do azul de metileno é apresentada na Figura 3.

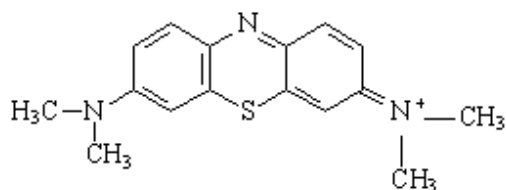


Figura 3 Representação estrutural da molécula modelo azul de metileno.

A concentração de corante variou entre 10, 25, 100, 250, 500 e 1.000 mgL⁻¹. Os frascos foram deixados em agitação, por 24 horas, à temperatura ambiente. Após atingir o equilíbrio, as amostras foram analisadas utilizando-se espectroscopia de UV-Vis, em $\lambda=665$ nm.

3.3.2 Decomposição de peróxido de hidrogênio

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio da decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Para tal, foram utilizados 30 mg dos materiais, 5 mL de água destilada e 2 mL de H₂O₂.

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi acompanhada por meio da medida da liberação de O₂ (Equação 1), pelo deslocamento de uma coluna de água em sistema de coluna de líquido (água), com um sistema de equalização de pressão.



3.3.3 Testes de degradação de azul de metileno

Os testes de degradação com azul de metileno foram realizados à temperatura ambiente, utilizando-se 10 mg de catalisador, 0,1 mL de H₂O₂ e 9,9 mL de solução de azul de metileno, variando-se as concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500 e 1.000 ppm. Para comparação, foram realizados testes de adsorção, utilizando-se 10 mg de catalisador e 10 mL de solução do corante, variando suas concentrações.

3.3.4 Reação de desidratação de etanol

Para a avaliação do desempenho catalítico, foram realizadas reações de reforma a vapor do etanol, na linha de reação catalítica (Figura 4), analisando-se, assim, a atividade para geração de etileno. As condições de reação foram estabelecidas, a fim de maximizar a produção de etileno.

Os ensaios foram realizados no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, campus São Carlos, em reator de leito fixo (quartzo), contendo lã de quartzo e quartzo moído, sobre o qual foram depositados 150 mg do catalisador a ser estudado. O reator foi alimentado com a mistura água/etanol, com razão molar de 3:1, com auxílio de uma bomba dosadora (Eldex), à vazão de 2,5 mL.h⁻¹. As reações foram conduzidas a 500 °C, por 6 horas.

As reações na linha catalítica acontecem segundo as seguintes etapas: a solução é alimentada até o evaporador, que se encontra a 180 °C. Em seguida, passa pelo reator, onde está presente o catalisador e ocorrem as reações; o efluente passa por um condensador para a separação das fases líquida e gasosa. A fase líquida fica retida no condensador até o final da reação. A fase gasosa passa por um filtro de zeólita, para que as possíveis partículas líquidas remanescentes sejam retiradas e, então, é dirigida ao cromatógrafo, por intermédio de válvulas pneumáticas de injeção.

Os gases efluentes do reator são analisados em linha por cromatografia a gás, utilizando-se um cromatógrafo Varian Chrompack, modelo 3800. O cromatógrafo contém dois detectores de condutividade térmica e duas colunas empacotadas do tipo peneira molecular 13X, que utiliza N₂ como gás de arraste para a quantificação do H₂ e Porapak N, que utiliza He como gás de arraste para a quantificação de N₂, CO₂, CH₄, CO e C₂H₂. Os resultados coletados são integrados em tempo real, com a ajuda de um programa do cromatógrafo.

Após o tempo de reação estudado (6h), o fluxo dos reagentes é interrompido, o líquido é recolhido e o reator é guardado em estufa para posteriores análises.

O produto líquido é analisado em um cromatógrafo a gás da Shimadzu, modelo CG 2014, com detector de ionização de chamas (FID), coluna carbowax com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 μm . A temperatura inicial da análise foi de 35 $^{\circ}\text{C}$ e a final, de 150 $^{\circ}\text{C}$, com velocidade de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

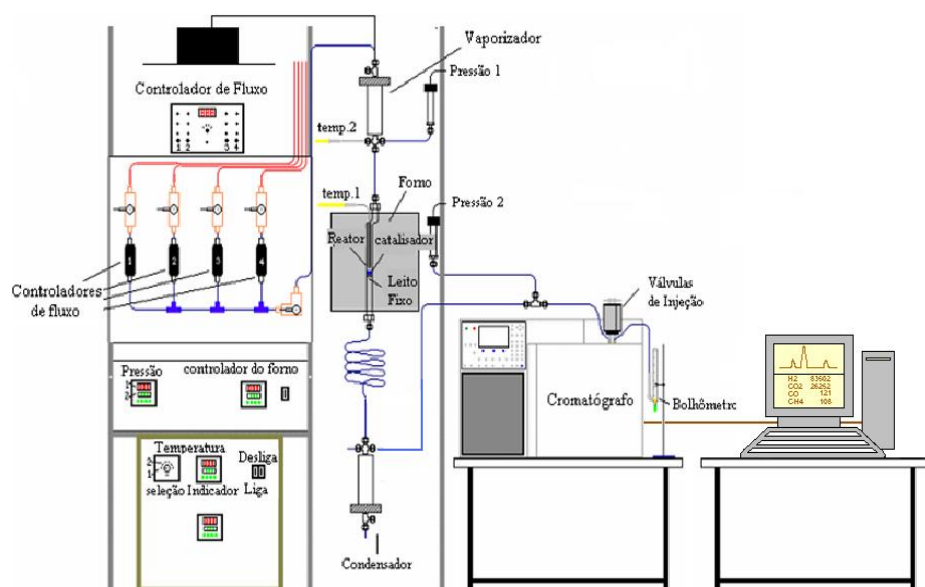


Figura 4 Ilustração da linha de reação utilizada para testes catalíticos

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

A primeira evidência da modificação dos materiais sintetizados foi visual, tendo eles apresentado coloração avermelhada, cuja intensidade foi diretamente proporcional à quantidade de ferro presente.



(A) (B) (C) (D)
Figura 5 Catalisadores produzidos com diferentes quantidades de ferro. (A) ZrO_2 ; (B) Zr/Fe-1%; (C) Zr/Fe-2,5%; (D) Zr/Fe-5%

4.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

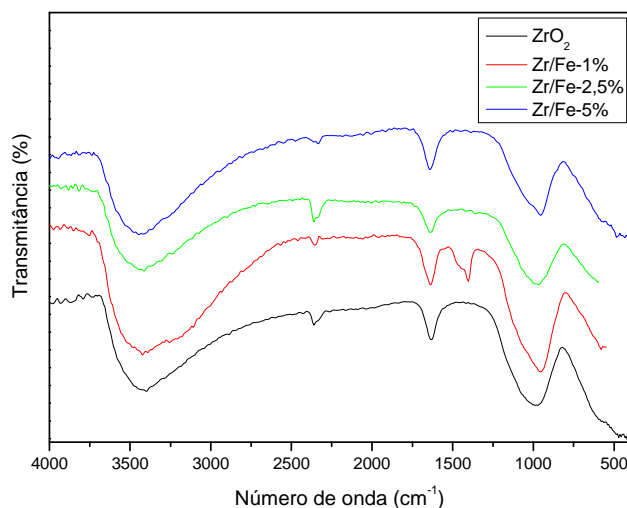


Gráfico 1 Espectro de infravermelho dos catalisadores ZrO_2 ; $Zr/Fe-1\%$, $Zr/Fe-2,5\%$; $Zr/Fe-5\%$

O espectro de FTIR da zircônia (ZrO_2) apresentou uma banda intensa e larga em torno 3.400 cm^{-1} , atribuída à hidratação da amostra. A banda em 1640 cm^{-1} deve-se à deformação HOH, também atribuída à presença de água, no entanto, coordenada ao material (PEREIRA et al., 2008).

A banda presente em 990 cm^{-1} refere-se à ligação Zr-O presente em todos os materiais sintetizados. Observa-se uma deformação na banda referente à ligação Zr-O nos materiais dopados com ferro, a qual é indicativa da incorporação de ferro no material sintetizado.

No material $Zr/Fe-1\%$ observa-se uma banda em 1.380 cm^{-1} , referente à presença de íons nitrato no material, provenientes do nitrato de ferro utilizado na dopagem.

4.1.2 Difractometria de raios X (DRX)

No Gráfico 2 são apresentados os difratogramas de raios X dos materiais estudados. Esta técnica é de grande importância para o estudo de materiais, pois é possível avaliar cristalinidade e fase que os compõem.

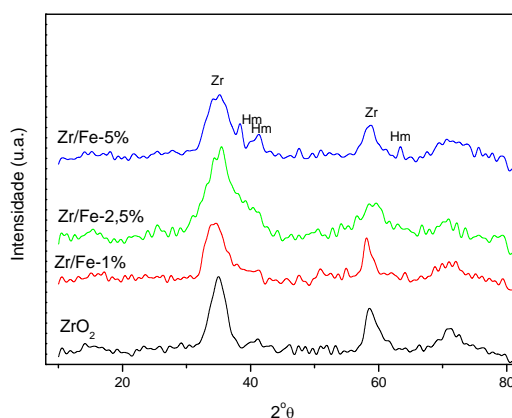


Gráfico 2 Difratogramas dos catalisadores

Os sinais em $2^\circ = 35^\circ$; 58° e 70° referem-se ao óxido de zircônio em fase tetragonal, fase esta que é desejável em um catalisador, pois confere maior acidez e estabilidade ao material.

No material Zr/Fe-1% observa-se uma pequena modificação no difratograma quando comparado ao ZrO_2 . Notam-se o alargamento e um pequeno deslocamento nos picos $2^\circ = 35^\circ$ e 58° , sendo um indicativo de dopagem do material.

O material Zr/Fe-2,5% apresenta um alargamento $2^\circ = 58^\circ$, dando início a dois novos sinais em $2^\circ = 38^\circ$ e 41° , que são referentes à fase segregada de ferro na forma hematita. Desta forma, pode-se observar que, com o aumento da quantidade de ferro na síntese do material, uma parte do ferro utilizado na

dopagem não é capaz de entrar na rede da zircônia, formando, então, a fase segregada de ferro. O mesmo comportamento é observado no material Zr/Fe-5%, porém, neste, os sinais referentes à hematita estão mais evidenciados, por haver uma maior quantidade de ferro na fase hematita.

Pela equação de Scherrer foi possível calcular o tamanho do cristalito,

$$l = \frac{0,94 \lambda}{B \cos \theta}$$

em que λ é o comprimento de onda (em nanômetros) da radiação incidente, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (em 2θ) e θ é o ângulo referente ao ponto de maior intensidade do pico (em radianos). Na Tabela 2 são apresentados os valores dos tamanhos de cristalito calculados pela Equação de Scherrer. Outro forte indício de dopagem é a diminuição no tamanho do cristalito, que foi observada nos materiais estudados.

Tabela 2 Tamanho do cristalito dos catalisadores obtidos pela equação de Scherrer

MATERIAL	TAMANHO DO CRISTALITO (nm)
ZrO ₂	60
Zr/Fe-1%	45
Zr/Fe-2,5%	33
Zr/Fe-5%	42

4.2.3 Área superficial BET

A área superficial de um catalisador é um parâmetro muito importante para o entendimento de suas propriedades catalíticas. Uma elevada área

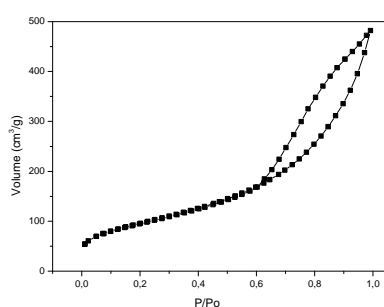
superficial pode significar um maior contato da fase ativa do catalisador com os reagentes e, portanto, pode ter uma maior atividade.

Na Tabela 3 são apresentados os valores de área superficial BET dos materiais estudados.

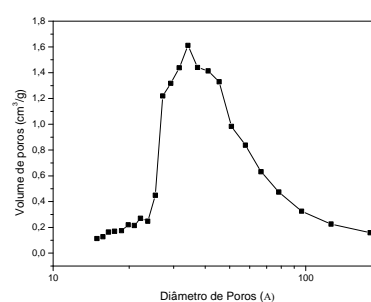
Tabela 3 Valores de área superficial BET dos materiais ZrO_2 , $Zr/Fe-1\%$, $Zr/Fe-2,5\%$ e $Zr/Fe-5\%$

<i>Material</i>	<i>Área superficial BET ($m^2.g^{-1}$)</i>
ZrO_2	260
$Zr/Fe-1\%$	228
$Zr/Fe-2,5\%$	240
$Zr/Fe-5\%$	255

A modificação dos materiais resultou em uma pequena diferença na área superficial, tendo a zircônia pura (ZrO_2) apresentado uma elevada área superficial ($260 m^2.g^{-1}$). Suas isotermas de adsorção/dessorção referem-se ao tipo IV, característico de materiais mesoporosos. A distribuição de poros é homogênea, não havendo ocorrência de microporos no material (de acordo com a IUPAC, materiais mesoporosos são aqueles apresentam diâmetro de poros de 20 a 500 Å).



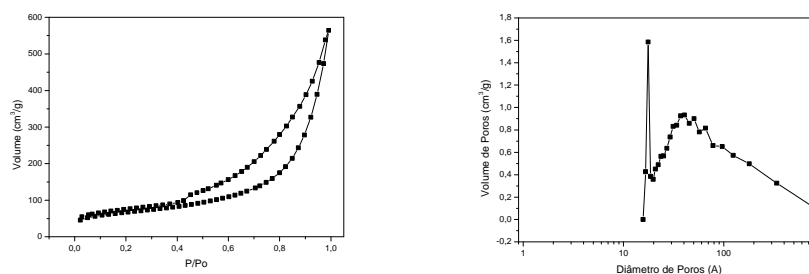
(A)



(B)

Gráfico 3 (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 de ZrO_2 ; (B) distribuição de poros de ZrO_2

O material Zr/Fe-1% apresentou uma pequena diferença de área superficial em relação ao óxido puro ($228 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). No entanto, a forma das isotermas de adsorção/dessorção, bem como a distribuição de poros, alterou-se consideravelmente. A isoterma assumiu o tipo V, que caracteriza materiais com presença de microporos, o que foi demonstrado pela análise de distribuição de poros (Gráfico 4).



(A) (B)
Gráfico 4 (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ de Zr/Fe-1%; (B) distribuição de poros de Zr/Fe-1%

O material Zr/Fe-2,5% apresentou área superficial elevada ($240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e presença ainda maior de microporos. Este fato pode estar relacionado com a fase segregada de ferro formada, que tem estrutura microporosa.

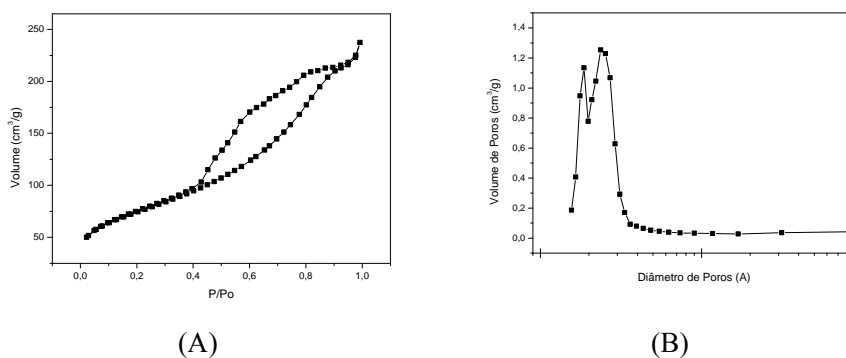


Gráfico 5 (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ de Zr/Fe-2,5%;
(B) distribuição de poros de Zr/Fe-2,5%

O material Zr/Fe-5% apresentou área superficial de 255 m²g⁻¹ e maior quantidade de microporos.

Em todos os materiais analisados observou-se um anel de histerese, característico de materiais porosos de alta área superficial.

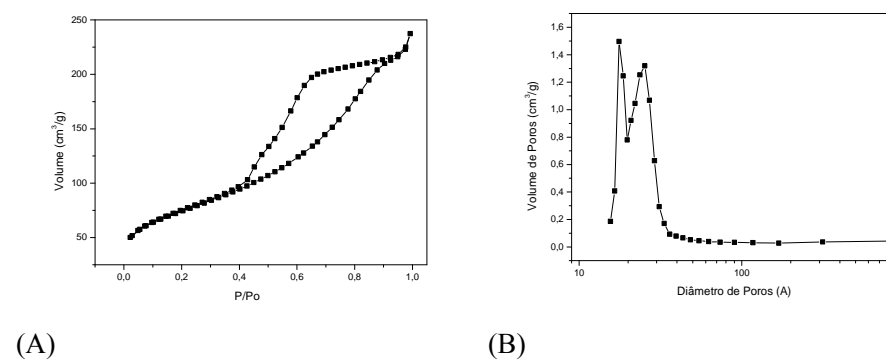


Gráfico 6 (A) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ de Zr/Fe-5%; (B)
distribuição de poros de Zr/Fe-5%

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e as micrografias dos materiais são apresentadas na Figura 6.

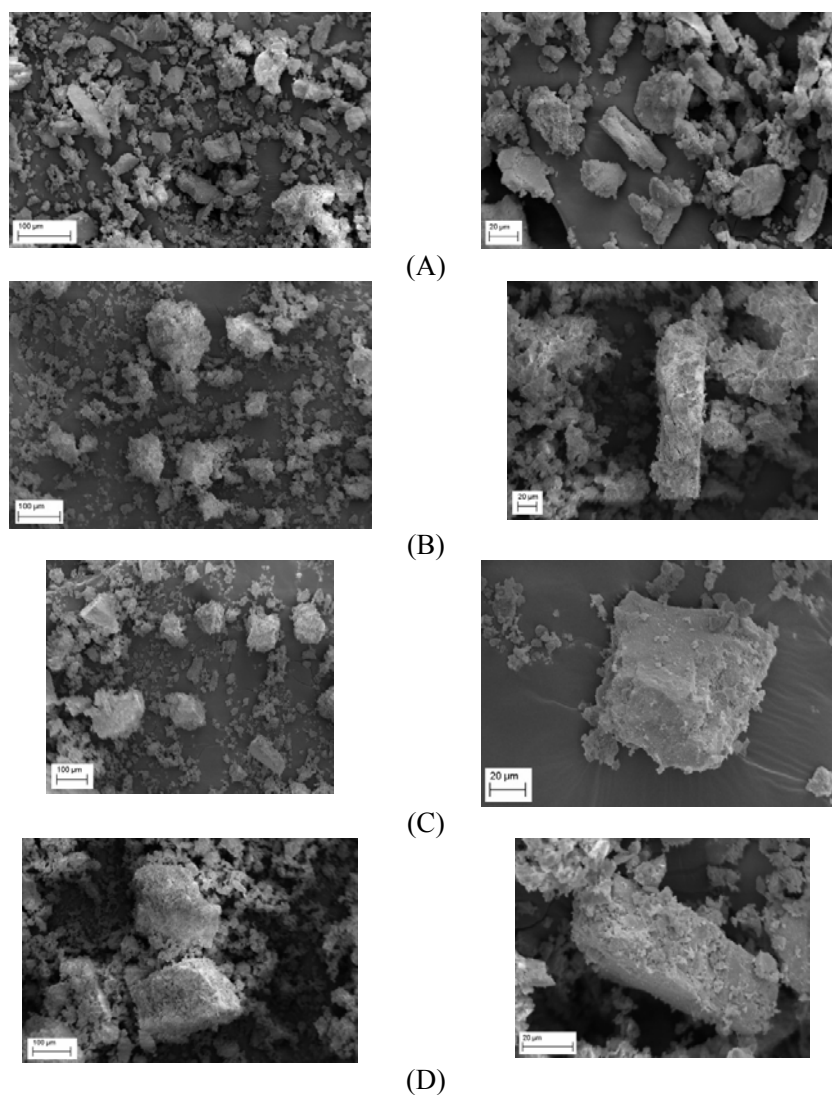


Figura 6 Micrografias dos materiais (A) ZrO_2 , (B) Zr/Fe-1%, (C) Zr/Fe-2,5% e (D) Zr/Fe-5%

Os resultados apresentados pela MEV mostram a formação de cristais de tamanhos irregulares com pequenas aberturas em sua superfície. Não são observadas diferenças significativas entre os cristais formados dos materiais sem dopagem com os materiais dopados, evidenciando mudanças texturais nos catalisadores produzidos.

4.2.5 Energia dispersiva de raios X

Esta técnica é uma importante caracterização para materiais, pois permite a identificação e a quantificação dos constituintes da amostra.

Na Tabela 4 são apresentados os teores de ferro obtidos em cada uma das amostras analisadas. Os resultados obtidos foram próximos aos valores calculados para a síntese, tendo observada pequena variação dos valores em relação ao desejado. Esta pequena diferença está dentro dos erros experimentais de análise.

Tabela 4 Teores de ferro quantificados por EDS

<i>MATERIAL</i>	<i>TEOR DE FERRO (%)</i>
ZrO ₂	-----
Zr/Fe-1%	0,96
Zr/Fe-2,5%	2,77
Zr/Fe-5%	5,55

Outra importante ferramenta utilizada com esta técnica é o mapeamento dos elementos presentes na amostra, que possibilita observar a dispersão dos elementos na área selecionada, parâmetro muito importante para avaliar a atividade catalítica dos materiais. Cada elemento foi identificado com uma cor (zircônio como lilás, oxigênio da cor laranja e ferro da cor verde). No material sem dopagem é observada uma homogeneidade na amostra, em que oxigênio e zircônio estão dispersos uniformemente.

Nos materiais dopados pode-se observar que o ferro está disperso em todos os materiais produzidos. Ao aumentar o teor de ferro na amostra, observa-se maior quantidade de áreas esverdeadas, evidenciando a formação de fase segregada de ferro sobre a superfície da zircônia. Nas Figuras 7, 8, 9 e 10 apresentam-se as micrografias e o mapeamento dos elementos das amostras estudadas. Observa-se também maior quantidade de ferro nas extremidades do material, evidenciando que o ferro encontra-se nos defeitos.

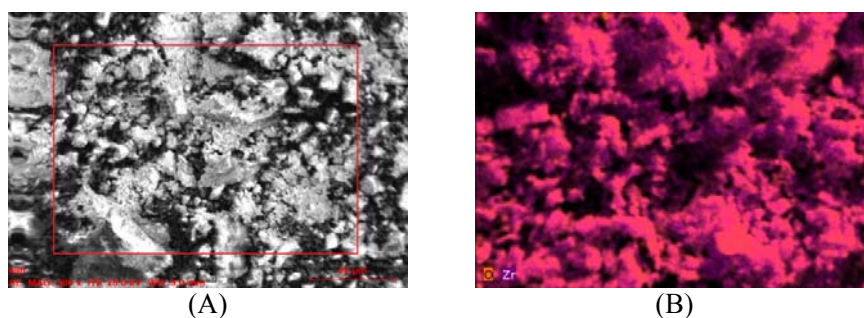


Figura 7 (A) Micrografia de ZrO_2 ; (B) mapeamento dos elementos de ZrO_2

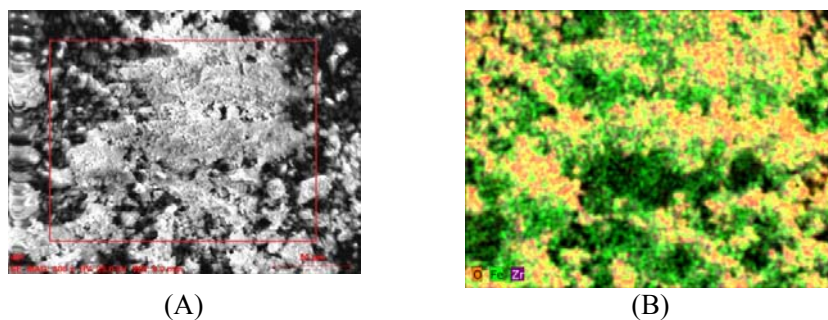


Figura 8 (A) Micrografia de Zr/Fe-1%; (B) mapeamento dos elementos de Zr/Fe-1%

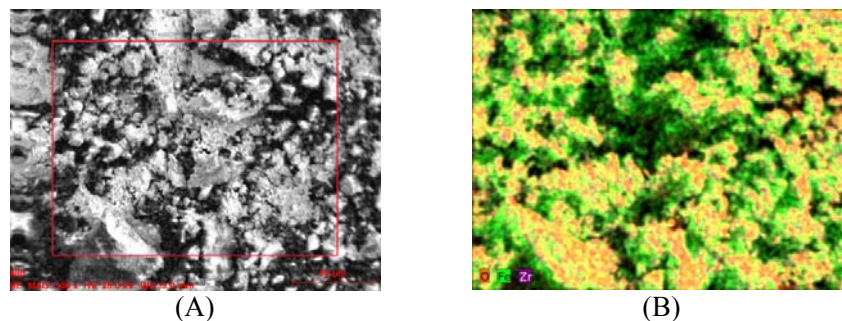


Figura 9 (A) Micrografia de Zr/Fe-2,5%; (B) mapeamento dos elementos de Zr/Fe-2,5%

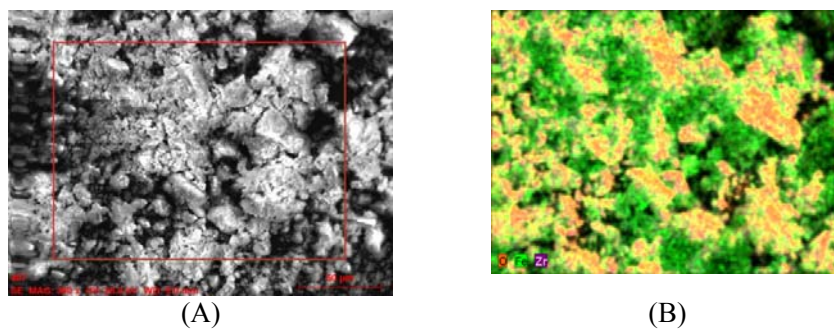


Figura 10 (A) Micrografia de Zr/Fe-5%; (B) mapeamento dos elementos de Zr/Fe-5%

4.2.6 Análise termogravimétrica

No Gráfico 7 são apresentadas as curvas termogravimétricas dos materiais produzidos.

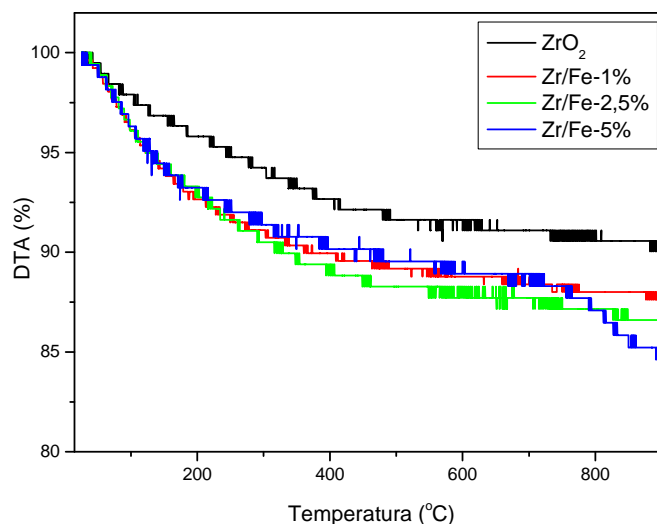


Gráfico 7 Curvas termogravimétricas dos materiais produzidos

Todos os materiais produzidos apresentaram boa estabilidade térmica. O que revelou maior estabilidade térmica foi a zircônia sem a dopagem, apresentando perda de massa de apenas 10% ao final da análise. Este resultado era esperado, uma vez que em inúmeros trabalhos relata-se a zircônia como um material de elevada estabilidade térmica, característica que aumenta cada vez mais as suas aplicações.

Com a dopagem, os materiais apresentam menor estabilidade térmica em função da quantidade de ferro presente. O material com 1% de ferro apresentou elevada estabilidade, perdendo apenas 13% de sua massa ao atingir a temperatura máxima da análise. Uma curva semelhante foi observada para o material com 2,5% de ferro, apresentando perda final de 14% de sua massa. Já o material com 5% de ferro tem uma curva semelhante ao material com 1% de ferro até, aproximadamente, 760 °C, porém, após atingir essa temperatura, a

curva apresenta maior variação, chegando a uma perda final de massa de aproximadamente 16%.

4.2.7 Redução à temperatura programada

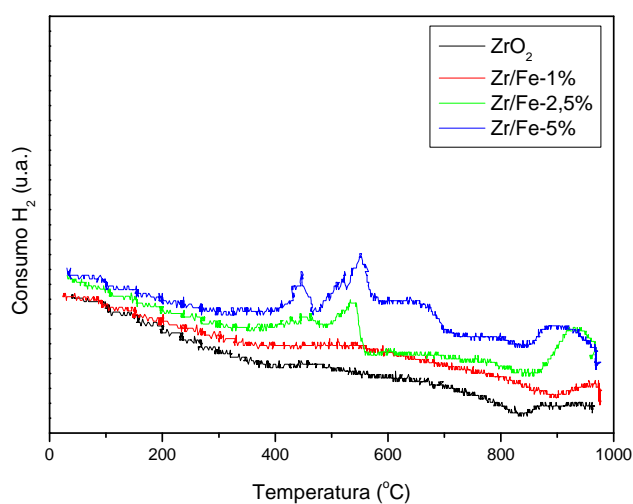
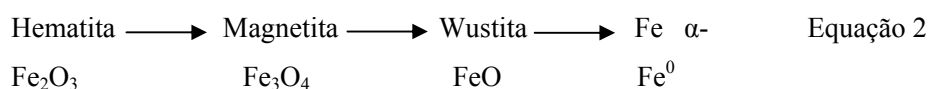


Gráfico 8 Perfil de redução à temperatura programada dos materiais.

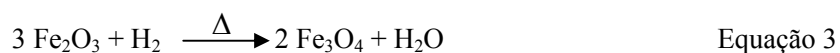
De acordo com as curvas de redução apresentadas, observam-se comportamentos de redução distintos para cada material. O material sem dopagem apresenta grande estabilidade em condições redutoras. De acordo com Ruiz-Rosas et al. (2011), essa estabilidade da zircônia em condições redutoras é uma das suas características mais marcantes e exploradas atualmente, seja como suporte catalítico ou o próprio catalisador da reação.

Entre os materiais dopados, aquele que permaneceu com o perfil de redução mais próximo do material sem dopagem foi Zr/Fe-1%, não apresentando regiões consideráveis de consumo de hidrogênio.

O consumo de hidrogênio verificado na análise é um reflexo da pequena quantidade de óxido de ferro formado. De acordo com Cornell e Schuwerthmann (2003b), o perfil característico de consumo de H₂ de óxidos de ferro puros apresenta picos de redução relativos às seguintes transformações (Equação 2):



No material Zr/Fe-2,5%, observam-se dois picos de consumo de hidrogênio que são característicos de um óxido de ferro com forte influência do suporte, pois apresenta regiões de consumo de hidrogênio deslocadas para uma temperatura mais elevada, garantido maior estabilidade do óxido de ferro formado quando está em contato com a superfície da zircônia. Os materiais Zr/Fe-2,5% e Zr/Fe-5% apresentam um aumento acentuado na redução a partir de 400 °C, referente à redução da fase hematita a magnetita, como mostrado na equação 3.



Observa-se um segundo pico de redução que tem máximo em torno de 700 °C, característico da redução da fase magnetita (Fe₃O₄) à fase wustita (FeO), seguida da redução a ferro metálico, como mostrado nas equações 4 e 5.



4.2.8 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica importante não apenas na identificação das espécies de ferro, como também fornece informações acerca da cristalinidade e do ambiente químico dos átomos de ferro. Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente (298 K) para a zircônia dopada com ferro em diferentes proporções são mostrados no Gráfico 9.

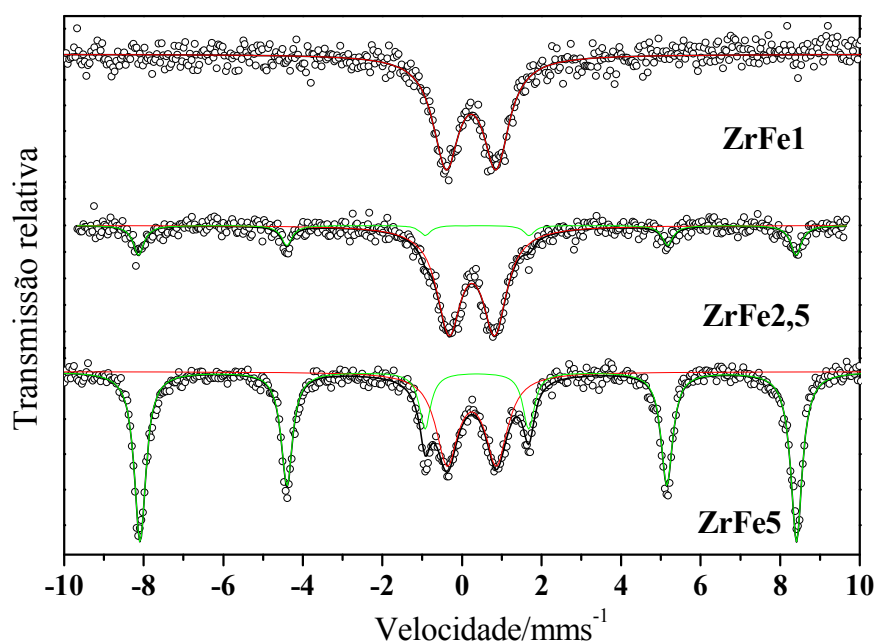


Gráfico 9 Espectros Mössbauer das amostras a T=298 K

Para Zr/Fe-1%, o espectro foi ajustado com um duplete, o que indica a presença de uma única espécie de ferro no material. De acordo com os parâmetros hiperfinos para esse material, mostrados na Tabela 5, a área subspectral mostra que 100% dele é formado por Fe³⁺ disperso.

Os dois últimos materiais têm parte do ferro incorporado de maneira isomórfica na estrutura tetragonal da zircônia e, além disso, ainda formam uma fase de ferro segregada (hematita) sobre a matriz de zircônia. A presença de hematita é mostrada pelos dados da espectroscopia Mossbauer e confirmada pela análise de DRX, em que se pode verificar o surgimento de novos sinais relacionados à hematita, cujas difrações em $2\theta = 38$ e 41° ,

Tabela 5 Parâmetros Mössbauer à temperatura ambiente (~298 K) para as amostras

Amostra	Sítio ⁵⁷ Fe	δ /mm s ⁻¹	ε , Δ /mm s ⁻¹	B_{hf} /T	Γ /mm s ⁻¹	AR/ %
Zr/Fe-1%	{Fe ³⁺ }	0,341(8)	1,25(1)		0,78(2)	100
Zr/Fe- 2,5%	{Fe ³⁺ }	0,353(9)	1,150(9)		0,73(1)	79(1)
	Hm	0,363(9)	-0,25(2)	51,25(7)	0,33(3)	21(2)
Zr/Fe-5%	{Fe ³⁺ }	0,358(5)	1,24(1)		0,67(1)	33(1)
	Hm	0,378(1)	-0,216(3)	51,16(1)	0,35(1)	67(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao α Fe; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino; Γ = largura de linha a meia altura; AR = área subspectral relativa. [] = sítio tetraédrico, { } = sítio octaédrico. Mt = magnetita

4.2.8 Termodessorção de amônia (TPD-NH₃)

No Gráfico 10 são apresentadas as curvas de termodessorção de amônia para os catalisadores produzidos. Esta técnica permite observar a quantidade de sítios ácidos, bem como a força desses sítios. Áreas de menor temperatura de dessorção caracterizam sítios ácidos fracos e, aumentando a temperatura de dessorção, a força desses sítios também aumenta.

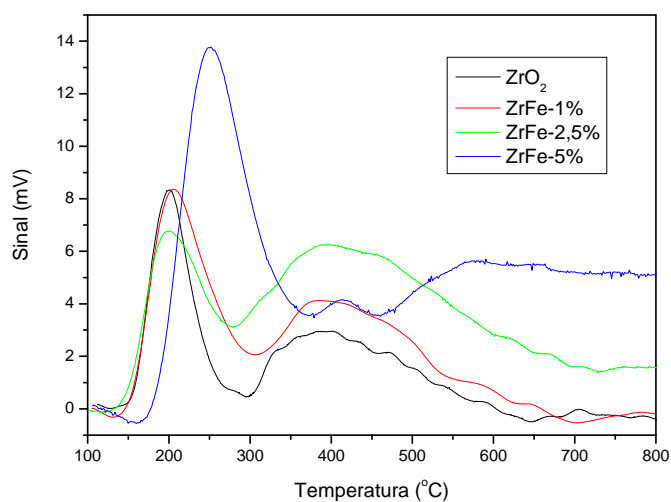


Gráfico 10 Curvas de termodessorção de amônia dos catalisadores

Observam-se duas zonas de dessorção características principais que estão presentes em todos os catalisadores: a primeira, em torno de 200 °C, que caracteriza sítios ácidos fracos na superfície dos materiais e uma segunda temperatura de dessorção, em torno de 400 °C, atribuída aos sítios ácidos fortes na superfície dos catalisadores. Observa-se que o material sem dopagem apresenta maior quantidade de sítios ácidos fracos em comparação com os sítios ácidos fortes e, dessa forma, foi o material que apresentou menor acidez titulável.

O material com 1% de ferro apresentou a quantidade de sítios ácidos fracos semelhantes à do material sem dopagem, porém, a quantidade de sítios ácidos fortes foi maior. O material com 2,5% de ferro tem uma quantidade de sítios ácidos fracos ligeiramente menor que os outros catalisadores, porém, a quantidade de sítios ácidos fortes é consideravelmente maior. Já o material com

5% de ferro apresentou uma grande quantidade de amônia dessorvida em torno de 255 °C, uma região intermediária entre as duas zonas características (CHEN et al., 2006).

Estes resultados corroboram os testes de acidez titulável, em que foi observada maior quantidade de sítios ácidos em função da quantidade de ferro no catalisador. A quantidade de sítios ácidos fortes aumentou em função da quantidade de ferro que, incorporado à rede cristalina da zircônia, favoreceu a formação de sítios ácidos fortes. No material com 5% de ferro a acidez titulável foi maior, porém, esta foi um reflexo da grande quantidade de sítios moderados no catalisador. O surgimento desse tipo de acidez no catalisador pode estar relacionado à formação de fase segregada de ferro, que interferiu na força dos sítios ácidos.

4.2.10 Acidez titulável

Os valores encontrados para a acidez titulável dos catalisadores são apresentados na Tabela 6. Observou-se um aumento na acidez dos catalisadores em função da quantidade de ferro presente em cada material, comprovando que a dopagem aumenta a acidez dos materiais.

Silva (2010) também avaliou o efeito da dopagem de óxidos na acidez dos materiais, tendo observado um aumento significativo da acidez em função da quantidade de dopante.

Tabela 6 Valores de acidez titulável dos catalisadores

MATERIAL	ACIDEZ TITULÁVEL (mmol H ⁺ .g ⁻¹ material)
ZrO ₂	1,01
Zr/Fe-1%	1,07
Zr/Fe-2,5%	1,21
Zr/Fe-5%	1,25

4.3 Testes Catalíticos

4.3.1 Adsorção de azul de metileno

A adsorção é um processo físico-químico em que uma espécie química, o adsorvato, se fixa na superfície de outra espécie denominada adsorvente (ATKINS, 1999).

As isotermas representam as relações de equilíbrio entre adsorvente e adsorvato que, geralmente, são descritas pela razão entre a quantidade de soluto adsorvido (q_{eq}) *versus* a quantidade remanescente na solução de equilíbrio (C_{eq}) (BOHN; MCNEAL; O'COMMOR, 1979).

Empregando-se os dados experimentais obtidos na equação 5, traça-se a isoterma de adsorção.

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) V}{m} \quad \text{Equação 5}$$

em que C_0 (mg.L⁻¹) e C_{eq} (mg.L⁻¹) representam, respectivamente, as concentrações inicial e no equilíbrio, V (mL) o volume de adsorvato e m (g) a massa do material adsorvente.

As isotermas foram construídas considerando-se o modelo de Langmuir. Neste modelo se considera que a adsorção ocorre em sítios homogêneos do adsorvente e, ainda, que apenas uma molécula é capaz de ocupar um determinado sítio, formando uma monocamada (ATKINS, 1999). A curva de saturação da monocamada pode ser representada pela equação 6.

$$Q_{eq} = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 6}$$

As constantes Q_m e K_L são características da equação de Langmuir e designam, respectivamente, a capacidade teórica de saturação da superfície em monocamada e a constante de equilíbrio do processo. As duas constantes podem ser obtidas por métodos de ajustes não lineares ou pela forma linearizada da equação 6, representada pela equação 7.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad \text{Equação 7}$$

Plotando-se o gráfico de C_e/Q_e versus C_e é possível obter o valor de $1/Q_m$ pela inclinação da reta e $1/Q_m K_L$ pode ser obtido pelo intercepto da reta com o eixo y do gráfico.

No Gráfico 11 são apresentadas as cinéticas de adsorção dos materiais e, na Tabela 7, são apresentados os máximos de adsorção de cada material.

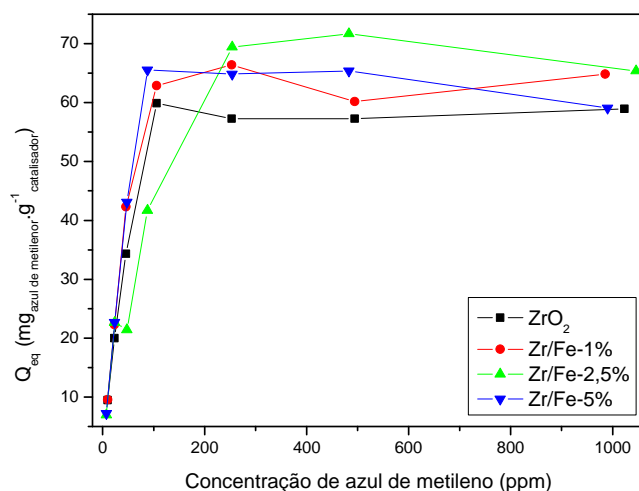


Gráfico 11 Curvas de adsorção dos materiais ZrO₂; Zr/Fe-1%; Zr/Fe-2,5% e Zr/Fe-5%

Tabela 7 Máximos de adsorção dos materiais ZrO₂; Zr/Fe-1%; Zr/Fe-2,5%; Zr/Fe-5%

MATERIAL	Q_{\max} ($\text{mg}_{\text{azul de metileno}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{catalisador}}$)	K_L ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2
ZrO ₂	57,80	0,295	0,999
Zr/Fe-1%	65,78	0,0057	0,971
Zr/Fe-2,5%	70,92	0,0217	0,978
Zr/Fe-5%	59,62	0,1755	0,998

Os materiais apresentaram uma capacidade de adsorção considerável. A menor quantidade adsorvida foi apresentada pelo catalisador sem dopagem, enquanto o maior valor de adsorção foi observado para o material Zr/Fe-2,5%. Este valor pode estar associado a efeitos de carga gerados na superfície do catalisador decorrente da dopagem. De acordo com os valores de R^2 , as curvas se ajustam satisfatoriamente ao modelo de Langmuir.

4.3.2 Teste de decomposição de peróxido

Este teste é usualmente realizado como uma pré-avaliação do potencial catalítico do material, já que peróxido de hidrogênio sofre reação de decomposição catalítica na presença de metais que apresentam propriedades redoxes.

Os resultados da decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de ZrO_2 , $Zr/Fe-1\%$, $Zr/Fe-2,5\%$, $Zr/Fe5\%$ (Gráfico 12) mostram que a liberação de oxigênio em função do tempo depende do material testado.

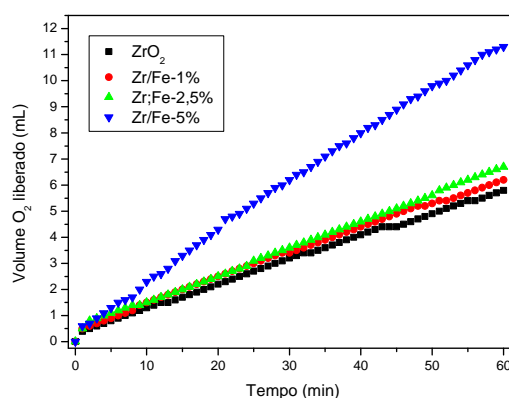


Gráfico 12 Volume de O_2 liberado na decomposição de peróxido de hidrogênio dos materiais ZrO_2 ; $Zr/Fe-1\%$; $Zr/Fe-2,5\%$; $Zr/Fe-5\%$

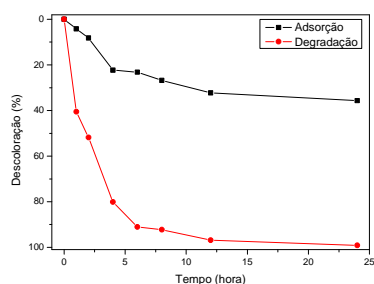
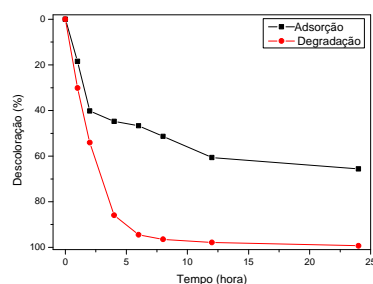
O material sem a dopagem apresentou liberação de O_2 de $5,8 \text{ mL.h}^{-1}$, mostrando que, mesmo sem a dopagem com ferro, a zircônia já apresenta um potencial oxidativo considerável. Já os materiais dopados apresentaram comportamentos distintos, aumentando a quantidade de oxigênio liberada em função da quantidade de ferro. O material dopado com 1% de ferro apresentou pequena variação em relação ao material sem dopagem, liberando cerca de 6,2

mL/h⁻¹. O material com 2,5% de ferro liberou uma quantidade ainda maior de oxigênio (6,7 ml/h⁻¹) e este aumento pode estar relacionado com a quantidade de ferro formado com fase segregada no material.

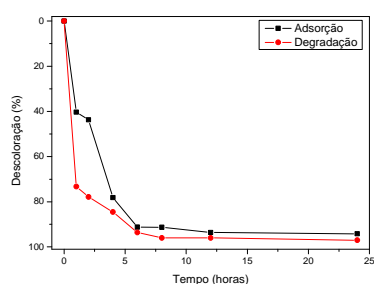
O óxido de ferro, na fase hematita (Fe₂O₃), tem elevada capacidade para a decomposição de peróxido, fazendo com que essa pequena quantidade de óxido de ferro formada uniformemente no catalisador contribua para o aumento da quantidade de oxigênio liberada, refletindo em um maior potencial oxidativo. Este fato fica ainda mais evidente no material com 5% de ferro, em que se observa um aumento de 68% na quantidade de oxigênio liberada em relação ao material com 2,5% de ferro. O aumento da quantidade de ferro e, conseqüentemente, o aumento na quantidade de fase segregada fazem com que o material apresente um potencial oxidativo ainda maior.

3.3.3 Degradação de azul de metileno

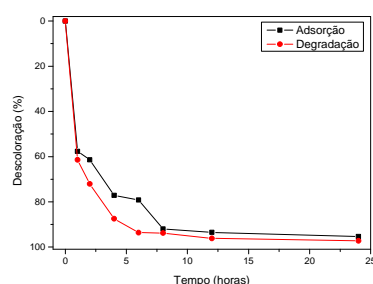
Após avaliar o potencial oxidativo dos materiais pela decomposição de peróxido de hidrogênio, foram realizados testes cinéticos relativos à sua capacidade de oxidar a molécula azul de metileno. Para comparação, também foram realizados testes de adsorção dos materiais, ou seja, sem a presença de peróxido de hidrogênio no meio reacional. Os resultados são apresentados na Gráfico 13.

ZrO₂

Zr/Fe-1%



Zr/Fe-2,5%



Zr/Fe-5%

Gráfico 13 Cinéticas de adsorção/degradação de azul de metileno dos materiais produzidos

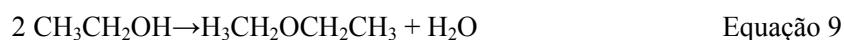
De acordo com o Gráfico 13, observa-se uma diferença significativa na adsorção e na degradação do azul de metileno, em função do material utilizado. Em todos os materiais, a quantidade de remoção por degradação foi superior que à remoção da coloração por adsorção. A degradação também atingiu o equilíbrio em um tempo menor que a adsorção em todos os materiais, fatos que justificam a utilização desses materiais em tratamentos oxidativos.

O material que apresentou maior capacidade de remoção de azul de metileno por degradação foi Zr/Fe-5%, resultado que corrobora os testes de decomposição de peróxido de hidrogênio, nos quais este material apresentou maior volume de O₂ liberado.

Com o aumento da quantidade de ferro nos materiais, a quantidade de corante removida por adsorção é superior aos materiais sem dopagem. Isto pode ser indício do processo de adsorção reativa, em que o material adsorvido pode reagir com a superfície do catalisador. Testes com análise de espectroscopia de massas deverão ser realizados para avaliar esses mecanismos.

3.3.4 Desidratação de etanol

A desidratação do etanol pode ocorrer por dois mecanismos, intramolecular e intermolecular, apresentados nas equações 8 e 9, respectivamente.



Nos testes realizados foi verificada uma pequena quantidade de éter etílico produzido, sendo que todos os catalisadores favorecem o mecanismo de desidratação intramolecular, favorecendo a produção de etileno.

Os resultados de desidratação de etanol foram avaliados em diversos parâmetros. Primeiramente, avaliou-se a conversão da reação pela quantidade de etanol remanescente em fase líquida. Outros produtos líquidos também foram produzidos.

Na Tabela 8 são apresentadas as quantidades de mol produzido do produto/hora de reação de cada material analisado.

Tabela 8 Quantidade de produtos líquidos formados por hora de cada catalisador utilizado

PRODUTO	ZrO ₂	Zr/Fe-1%	Zr/Fe-2,5%	Zr/Fe-5%
Acetaldeído	1,05.10 ⁻⁴	9,28.10 ⁻⁵	2,81.10 ⁻³	1,01.10 ⁻⁴
Éter	3,47.10 ⁻⁵	3,07.10 ⁻⁵	1,15.10 ⁻⁵	-3,36.10 ⁻⁵
Acetona	7,27.10 ⁻⁶	6,42.10 ⁻⁶	3,38.10 ⁻⁴	-7,04.10 ⁻⁶
Acetato de etila	1,0.10 ⁻⁵	9,6.10 ⁻⁶	2,03.10 ⁻⁵	1,05.10 ⁻⁵
Etanol	0,0086	0,0042	0,0019	0,0048
Ácido acético	5,19.10 ⁻⁶	4,58.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁵	5,02.10 ⁻⁶

As quantidades de subprodutos formados na reação foram muito baixas. Ainda que em pequena quantidade, o produto de maior quantidade formada foi o acetaldeído, tendo resultado de uma oxidação incompleta do álcool etílico catalisada pelos sítios oxidantes de ferro no catalisador.



Um dado importante é a pequena quantidade de éter etílico formado. Este resultado confirma que o mecanismo de reação intermolecular do álcool não é favorecido, fato importante no processo de obtenção de etileno (Equação 9)

3.4.4.1 Conversão do etanol

A partir da quantidade de etanol remanescente ao processo, após 6 horas de reação, foi possível calcular a conversão do etanol. Os resultados da conversão são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 Conversão de etanol pelos catalisadores

MATERIAL	CONVERSÃO
ZrO ₂	61%
Zr/Fe-1%	81%
Zr/Fe-2,5%	91%
Zr/Fe-5%	78%

A conversão do etanol deve-se, em grande parte, à quantidade de sítios ácidos do catalisador. Relacionando a conversão realizada pelos catalisadores com a caracterização por termodesorção de amônia, observa-se que a conversão está diretamente ligada à quantidade de sítios ácidos fortes presentes nos materiais.

A menor conversão foi observada pelo catalisador sem dopagem, que apresenta pequena quantidade de sítios ácidos fortes em comparação com a quantidade de sítios ácidos fracos. O material Zr/Fe-1% apresentou uma quantidade de sítios ácidos fortes superior a apresentada pelo material material sem ferro, refletindo num aumento de 20% na sua conversão. O material com 2,5% de ferro foi aquele que apresentou maior conversão e também maior quantidade de sítios ácidos fortes em sua superfície. Este resultado comprova que a conversão está diretamente ligada à quantidade de sítios ácidos do catalisador (SANTOS; BATISTA, 2005).

O material com 5% de ferro apresentou uma conversão maior apenas em comparação com a zircônia pura. Mesmo havendo uma quantidade maior de ferro em sua composição, grande parte deste está em fase segregada de ferro, fato que contribuiu negativamente na taxa de conversão obtida. O perfil apresentado pelo catalisador Zr/Fe-5% na caracterização de TPD-NH₃ apresenta um perfil distinto dos outros materiais, evidenciando uma alteração na sua superfície ácida em virtude da presença da fase segregada de ferro na forma hematita.

3.4.4.2 Seletividade

Avaliou-se o efeito da dopagem nos materiais na seletividade dos catalisadores monitorando-se os produtos gasosos por cromatografia. Todas as reações foram conduzidas, a 500 °C, por até 6 horas de reação

O cálculo da seletividade foi realizado em função da quantidade de carbono para cada produto (ROSSI et al., 2009).

$$\textit{Seletividade X} = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de mols de X produzidos}) \times (\text{n}^\circ \text{ de carbonos em X})}{(\text{n}^\circ \text{ de mols de etanol alimentado}) \times 2}$$

No Gráfico 14 são apresentados os valores de seletividade, em função da quantidade de carbono, para o catalisador ZrO₂, Zr/Fe-1%, Zr/Fe-2,5% e Zr/Fe-5%

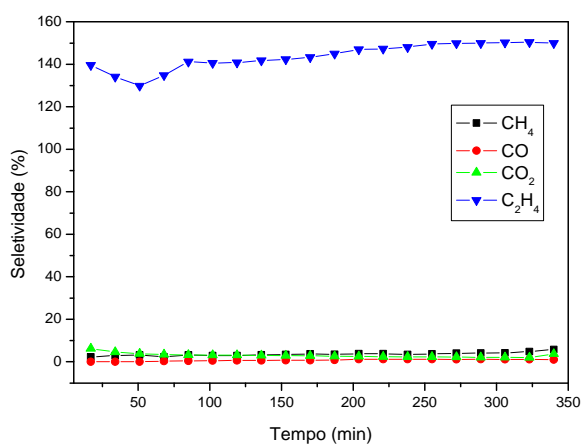
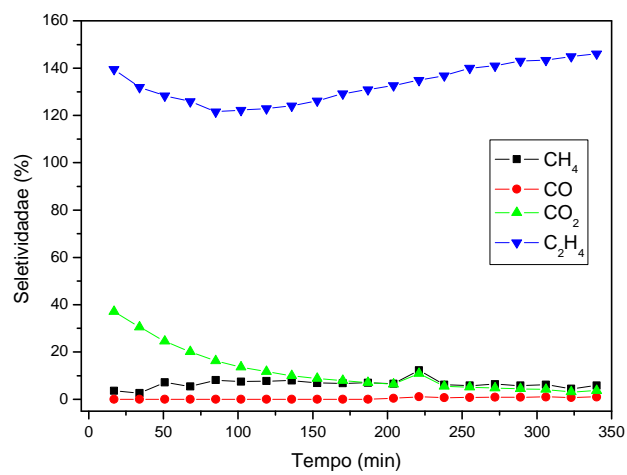
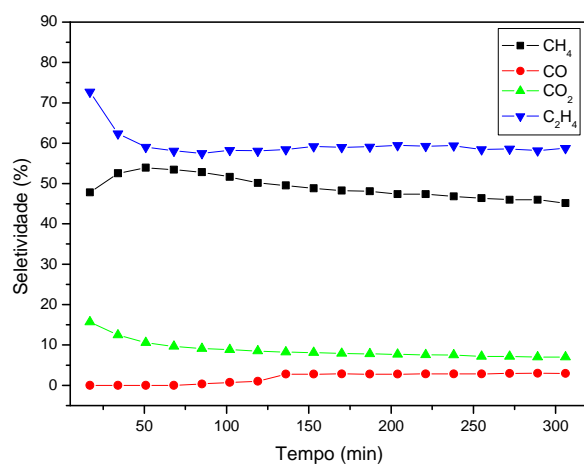
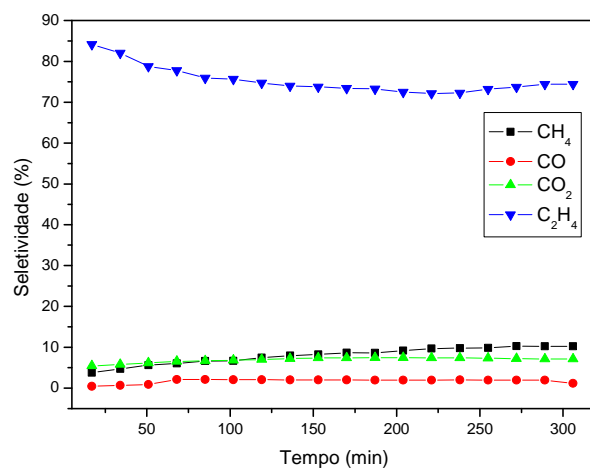


Gráfico 14 Seletividade em função da quantidade de carbono

(...Continua...)



Observa-se alta seletividade a etileno por todos os catalisadores produzidos, mostrando-se eficiente para a reação de desidratação de etanol. Outro resultado importante é a atividade do catalisador, que não é alterada significativamente em função do tempo.

O material que apresentou maior seletividade a etileno foi Zr/Fe-1%, o qual manteve elevada seletividade a etileno por todo o tempo em que a reação foi monitorada e baixa seletividade aos outros produtos.

Ainda que o material Zr/Fe-2,5% apresente maior taxa de conversão, ao avaliar a seletividade a etileno este não apresentou os melhores resultados. Tal fato pode estar relacionado à quantidade elevada de sítios ácidos no catalisador, fazendo com que o etileno tenha taxa de conversão elevada, porém, sem a seletividade desejável a um catalisador.

O catalisador Zr/Fe-5% apresentou comportamento distinto dos demais. Além de menor seletividade ao etileno, o material também apresentou alta seletividade a metano, fato que pode estar relacionado à quantidade de fase segregada de ferro formada no catalisador.

5 CONCLUSÕES

Foi possível produzir o óxido de zircônio e incorporar a ele quantidades diferentes de ferro. As quantidades de ferro foram quantificadas por EDS e, assim, foram encontrados 0,96%, 2,77% e 5,55%, para os materiais Zr/Fe-1%, Zr/Fe-2,5% e Zr/Fe-5%, respectivamente. De acordo com a difração de raios x, foi possível verificar a dopagem da zircônia pelo ferro pelo alargamento e deslocamento do pico $2\theta=58^\circ$. Nos materiais Zr/Fe-2,5% e Zr/Fe-5%, observou-se a formação de fase segregada de ferro, ainda que em pequenas quantidades.

A elevada área superficial para os materiais produzidos foi comprovada por área superficial BET, encontrando área média de $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, valor muito significativo para a sua aplicação na catálise.

Os testes de adsorção de azul de metileno apresentaram resultados consideráveis, tendo o material com maior capacidade adsortiva sido Zr/Fe-2,5%. Nos testes de cinética de degradação, o material mais eficiente foi Zr/Fe-5%, fato que pode estar relacionado com a formação de uma maior quantidade de hematita em fase segregada. Este resultado corrobora os testes de decomposição de peróxido, em que Zr/Fe-5% liberou maior quantidade de oxigênio.

Nas análises de TPD-NH₃ o catalisador Zr/Fe-2,5% foi o que apresentou maior quantidade de sítios ácidos fortes, o que pode estar relacionado com a sua alta conversão de etanol. Porém, este material não apresentou a maior seletividade a etileno, mostrando, mesmo sendo muito ativo, não apresenta a seletividade desejada. O material com melhores resultados, avaliando-se conversão e seletividade, foi Zr/Fe-1%, que apresentou conversão de 81%, com alta seletividade a etileno.

Os materiais sintetizados apresentam propriedades redoxes e ácidas interessantes para serem aplicados em diversas reações catalíticas. Nos próximos

passos deste trabalho, poderá ser avaliada a capacidade de estes materiais serem empregados em um mesmo processo que tenha duas etapas, uma envolvendo a catálise ácida e outra utilizando suas propriedades redoxes.

REFERÊNCIAS

ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 163, n. 1, p. 3-9, Apr. 2011.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159 p.

BASTOS, V. D. Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 1, p. 5-38, 2007.

BERGAMASCHI, V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia**: uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio. 2005. 169 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

BI, J. et al. High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 149, n. 1/2, p. 143-147, Jan. 2010.

BOHN, H. L.; MCNEAL, B. L.; O'COMMOR, G. A. **Soil chemistry**. New York: J. Wiley, 1979. 329 p.

CAPEL, F.; MOURE, C.; DURA, P. Structural characterization and mixed conductivity of TiO₂-doped ceria stabilized tetragonal zirconia δ . **Ceramics International**, Faenza, v. 28, p. 627-636, 2002.

CARVALHO, K. T. G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação**: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais. 2009. 97 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CASCI, J. L.; LOK, C. M.; SHANNON, M. D. Fischer-tropsch catalysis: the basis for an emerging industry with origins in the early 20th Century. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 145, n. 1/2, p. 38-44, July 2009.

CHEN, W. H. et al. A solid-state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: influence of promoter and sulfation treatment. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 116, n. 2, p. 111-120, Aug. 2006.

CHUAH, G. K. An investigation into the preparation of high surface area zirconia. **Catalysis Today**, New York, v. 49, n. 1/3, p. 131-139, Feb. 1999.

_____. The preparation of high surface area zirconia: influence of precipitating agent and digestion. **Area**, London, v. 163, p. 261-273, June 1997.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. 3rd ed. New York: J. Wiley, 2003a. 63 p.

_____. _____. 3rd ed. New York: J. Wiley, 2003b. 117 p.

MEKHEMER, G. A. H.; ISMAIL, H. M. Structure analysis of phosphated zirconia catalysts using XRD and nitrogen adsorption methods. **Colloids and Surfaces A**, New York, v. 164, n. 1/2, p. 227-235, May 2000.

NEDYALKOVA, R.; NIZNANSKY, D.; ROGER, A. C. Iron–ceria–zirconia fluorite catalysts for methane selective oxidation to formaldehyde. **Catalysis Communications**, New York, v. 10, n. 14, p. 1875-1880, Aug. 2009.

OLIVEIRA, C. F. et al. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 372, n. 2, p. 153-161, Jan. 2010.

PEREIRA, A. L. C. et al. Effect of iron on the properties of sulfated zirconia. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 334, n. 1/2, p. 187-198, Jan. 2008.

REZAEI, M. et al. Tetragonal nanocrystalline zirconia powder with high surface area and mesoporous structure. **Powder Technology**, Lausanne, v. 168, n. 2, p. 59-63, Oct. 2006.

ROSSI, C. et al. Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 34, n. 1, p. 323-332, Jan. 2009.

RUIZ-ROSAS, R. et al. Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers. **Catalysis Today**, New York, 2011. In press.

SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S. Efeito do teor metálico em catalisadores Co/Al₂O₃ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 587-590, jul./ago. 2005.

SILVA, A. C. **Desenvolvimento de catalisadores baseados em hematitas dopadas com nióbio para aplicações ambientais**. 2010. 62 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

SUN, G. et al. Ruthenium catalysts supported on high-surface-area zirconia for the catalytic wet oxidation of *N,N*-dimethyl formamide. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 156, n. 2, p. 335-341, 2008.

TRYPOLSKYI, A. I.; GURNYK, T. M.; STRIZHAK, P. E. Fractal dimension of zirconia nanopowders and their activity in the CO oxidation. **Catalysis Communications**, New York, v. 12, n. 8, p. 766-771, Mar. 2011.

YOUN, M. et al. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalysts supported on ZrO₂: effect of preparation method of ZrO₂ support. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 33, n. 24, p. 7457-7463, Dec. 2008.

ZHANG, X. et al. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 116, n. 1/3, p. 210-215, Dec. 2008.