



**NATÁLIA RODRIGUES MARQUES**

**ZIRCÔNIA MODIFICADA COM FERRO: CARACTERIZAÇÃO E TESTES CATALÍTICOS**

**LAVRAS - MG**

**2015**

**NATÁLIA RODRIGUES MARQUES**

**ZIRCÔNIA MODIFICADA COM FERRO:  
CARACTERIZAÇÃO E TESTES  
CATALÍTICOS**

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

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

**LAVRAS - MG**

**2015**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha  
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados  
informados pelo (a) próprio(a) autor(a).**

Marques, Natália Rodrigues.

Zircônia modificada com ferro : caracterização e testes catalíticos /  
Natália Rodrigues Marques. – Lavras : UFLA, 2015.  
68 p.

Dissertação (mestrado acadêmico) – Universidade Federal de Lavras,  
2015.

Orientador: Mário César Guerreiro.  
Bibliografia.

1. Zircônia. 2. Catalisadores bifuncionais. 3. Catálise ácida. I.  
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

**NATÁLIA RODRIGUES MARQUES**

**ZIRCÔNIA MODIFICADA COM FERRO:  
CARACTERIZAÇÃO E TESTES  
CATALÍTICOS**

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

APROVADA em 27 de fevereiro de 2015.

Dra. Flávia Cristina Camilo Moura                      UFMG

Dr. Fabiano Magalhães                                      UFLA

Orientador:

Dr. Mário César Guerreiro

**LAVRAS - MG**

**2015**

*Aos meus pais, que sempre estiveram comigo quando precisei.*

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pela saúde e força para concluir esse trabalho. A minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio. Agradeço também aos meus tios João e Valdete, que me acolheram em sua casa na reta final do mestrado.

Aos professores dos Departamentos de Química, agradeço pelos ensinamentos, principalmente ao meu orientador. Aos membros da banca examinadora, pelas sugestões e colaboração.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização do mestrado.

A todos que colaboraram para a realização deste trabalho, em especial ao Departamento de Fitopatologia, pelas análises de MEV-EDS; ao professor Luiz Carlos e sua equipe da UFMG, pelas análises de área BET e TPR, e à professora Renata Diniz, da UFJF, pela análise de DRX.

Aos colegas de laboratório, em especial a Grasi (minha dupla dinâmica), Kassiana, Mozart, Elton, Gian, Janaina, Will, Ricardo, Aline Marques, Eliane e aos demais que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho. Aos técnicos Leandro, Joalis, Priscila e Lidiane, pela colaboração. Às minhas amigas Cinara e Milene que, mesmo não sendo deste curso, tornaram minha estadia em Lavras mais agradável.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pelo financiamento do projeto e concessão da bolsa de pesquisa.

## RESUMO

Neste trabalho são preparados catalisadores bifuncionais à base de óxido de zircônia, dopados com ferro e também modificados com PVA. Após calcinação a 600 °C, os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difratometria de raios X, área superficial BET, microscopia eletrônica de varredura, energia dispersiva de raios X, análise termogravimétrica, redução à temperatura programada e acidez titulável. A aplicabilidade dos materiais foi investigada na degradação de uma molécula modelo, o corante azul de metileno, na presença de um agente oxidante  $H_2O_2$  e também na esterificação do ácido isopentanoico com etanol, por esta ser uma importante classe de reações orgânicas para a produção de ésteres de ácidos orgânicos e álcoois. Os catalisadores preparados apresentaram área superficial elevada, variando de 168 a 257  $m^2 g^{-1}$ . Foi possível uma descoloração de até 93,9% da molécula de azul de metileno. A formação do isopentanoato de etila foi comprovada na análise de CG-FID.

Palavras-chave: Zircônia. Catalisadores bifuncionais. Catálise ácida e redox.

## ABSTRACT

In this work are prepared bifunctional catalysts based on zirconium oxide doped with iron and also modified PVA. After calcination at 600 ° C, the catalysts were characterized by vibrational spectroscopy in the infrared, X-ray diffraction, BET surface area, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray, thermal analysis, temperature programmed reduction and titratable acidity. The applicability of the materials was investigated in the degradation of a model molecule, the methylene blue dye in the presence of an oxidizing agent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and also in the esterification of ethanol isopentanoic acid, this being an important class of organic reactions for producing esters organic acids and alcohols. The prepared catalyst had a high surface area ranging 168-257 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A fade up 93.9% of the methylene blue molecule was possible. The formation of ethyl isopentanoato was proven in GC-FID analysis.

Keywords: Zirconia. Bifunctional catalysts. Acid and redox catalysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	(a) zircônia cúbica, (b) zircônia tetragonal e (c) zircônia monoclinica. Os átomos de oxigênio estão representados na cor cinza e os de zircônio, na cor preta .....18
Figura 2	Tipos de grupos hidroxilas possíveis na superfície do $ZrO_2$ .19
Figura 3	Representação dos sítios ácidos de Lewis e sítios de Bronsted na zircônia .....20
Figura 4	Esquema para a preparação dos catalisadores .....27
Figura 5	Representação estrutural da molécula modelo azul de metileno 32
Figura 6	Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de $H_2O_2$ .....33
Figura 7	Esquema de refluxo utilizado para reação de esterificação...35
Figura 8	Reação de esterificação do ácido isopentanoico e etanol por meio de catálise ácida .....35
Figura 9	Espectro de infravermelho dos catalisadores .....37
Figura 10	Difratogramas dos catalisadores .....39
Figura 11	(A) Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ de $ZrO_2$ ; (B) distribuição de poros de $ZrO_2$ .....43
Figura 12	(A) Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ de $Zr/Fe$ 1,28%; (B) distribuição de poros de $Zr/Fe$ 1,28% .....43
Figura 13	(A) Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ de $Zr/PVA/Fe$ 1,28%; (B) distribuição de poros de $Zr/PVA/Fe$ 1,28% .....44
Figura 14	(A) Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ de $Zr/Fe$ 2,55%; (B) distribuição de poros de $Zr/Fe$ 2,55% .....44
Figura 15	(A) Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ de $Zr/PVA/Fe$ 2,55%; (B) distribuição de poros de $Zr/PVA/Fe$ 2,55% .....45
Figura 16	Micrografias dos materiais (A) $ZrO_2$ , (B) $Zr/Fe$ 1,28%, (C) $Zr/PVA/Fe$ 1,28%, (D) $Zr/Fe$ 2,55% e (E) $Zr/PVA/Fe$ 2,55% .....46
Figura 17	Mapeamento de elementos dos materiais (A) $ZrO_2$ , (B) $Zr/Fe$ 1,28%, (C) $Zr/PVA/Fe$ 1,28%, (D) $Zr/Fe$ 2,55% e (E) $Zr/PVA/Fe$ 2,55%. O zircônio está representado na cor roxa, o oxigênio em verde e o ferro na cor vermelha .....48
Figura 18	Curvas termogravimétricas dos materiais produzidos .....49
Figura 19	Perfis de redução à temperatura programada dos materiais ..51
Figura 20	Curvas de adsorção dos materiais .....54

Figura 21	Volume de O <sub>2</sub> produzido na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores estudados .....	56
Figura 22	Cinéticas de adsorção/degradação de azul de metileno dos materiais .....	57
Figura 23	Cinéticas de esterificação dos materiais .....	59
Figura 24	Mecanismo proposto para a reação de esterificação .....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tamanho do cristalito pela equação de Scherrer.....	41
Tabela 2	Valores de área superficial BET dos materiais .....	42
Tabela 3	Teores de ferro dos materiais quantificados por EDS.....	47
Tabela 4	Valores de acidez titulável dos catalisadores .....	52
Tabela 5	Capacidade de adsorção dos materiais .....	54
Tabela 6	Valores de O <sub>2</sub> liberados pelos materiais.....	56
Tabela 7	Porcentagem de descoloração dos materiais na adsorção e na degradação de uma solução de 100 mg L <sup>-1</sup> de azul de metileno .....	58

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	15
2.1	Catálise .....	15
2.2	Catálise heterogênea .....	16
2.3	Óxido de zircônia .....	17
2.4	Modificação de zircônia .....	20
2.5	Zircônia modificada com ferro .....	21
2.6	Catalisadores redox .....	23
2.6.1	Óxidos de ferro .....	23
2.6.2	Processos oxidativos avançados .....	24
2.7	Catálise ácida .....	25
2.7.1	Esterificação de Fischer .....	26
3	METODOLOGIA .....	27
3.1	Síntese da zircônia .....	27
3.2	Síntese da zircônia modificada com ferro .....	28
3.3	Síntese da zircônia modificada com ferro e acetato de polivinila (PVA) .....	28
3.4	Caracterização dos materiais .....	29
3.4.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) ..	29
3.4.2	Difratometria de raios-X (DRX) .....	29
3.4.3	Área superficial BET .....	30
3.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	30
3.4.5	Energia dispersiva de raios X .....	30
3.4.6	Análise termogravimétrica (TG) .....	31
3.4.7	Redução à temperatura programada (TPR) .....	31
3.4.8	Acidez titulável .....	31
3.4.9	Teste de adsorção de azul de metileno .....	32
3.5	Testes catalíticos .....	33
3.5.1	Decomposição de peróxido de hidrogênio .....	33
3.5.2	Teste de degradação de azul de metileno .....	34
3.5.3	Reação de esterificação de Fischer .....	34
4	RESULTADOS .....	37
4.1	Caracterização dos materiais .....	37
4.1.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) ..	37
4.1.2	Difratometria de raios X .....	38
4.1.3	Área superficial BET .....	41
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura .....	45
4.1.5	Energia dispersiva de raios X .....	47
4.1.6	Análise termogravimétrica .....	49

4.1.7	Redução à temperatura programada .....	50
4.1.8	Acidez titulável.....	52
4.1.9	Teste de adsorção de azul de metileno.....	53
4.2	Testes catalíticos .....	55
4.2.1	Decomposição de peróxido de hidrogênio .....	55
4.2.2	Teste de degradação de azul de metileno .....	57
4.2.3	Esterificação de Fischer.....	59
5	CONCLUSÃO .....	62
	REFERÊNCIAS.....	64

## 1 INTRODUÇÃO

A catálise é uma área de grande interesse industrial que consiste no emprego de materiais que participam de reações químicas sem serem consumidos, sendo capazes de modificar o mecanismo dessas reações e permitir que elas sejam efetuadas a menores temperaturas e/ou com uma velocidade reacional maior. Porém, esses materiais, chamados de catalisadores, não são capazes de mudar a termodinâmica de uma reação e, assim, apenas reações espontâneas podem ser catalisadas.

Existem dois tipos de catálise, a homogênea, em que o catalisador se encontra na mesma fase que o meio reacional, e a heterogênea, na qual o catalisador se encontra em uma fase distinta do meio reacional. Geralmente, o catalisador é um sólido e os reagentes são líquidos ou gases. No entanto, a catálise heterogênea apresenta vantagem em relação à catálise homogênea, por facilitar a separação entre os produtos e o catalisador, pela possibilidade de reutilização dos catalisadores, por não possuir caráter corrosivo, além de ter uma produção de resíduos minimizada e produtos mais limpos, oferecendo, assim, uma alternativa mais econômica para reações industriais.

Nesse contexto, óxidos de metais de transição, como, por exemplo, a zircônia, são alternativas menos onerosas, quando comparados a outros óxidos utilizados, tais como sílica, alumina e titânia, para a preparação de catalisadores que podem ser utilizados em reações de oxidação. Devido à sua estabilidade térmica, a zircônia é aplicada tanto como suporte quanto na fase ativa de catalisadores, além de ter propriedade ácido-base e redox em sua superfície. A zircônia modificada com ferro é sintetizada por dopagem por uma pequena quantidade de solução de nitrato de ferro em zircônia, em que esse ferro modifica a sua estrutura, criando sítios ácidos de força média.

Na chamada química fina, os produtos de formação exigem vários passos de reações sucessivas catalisadas por sítios ácidos e redox, exigindo mais de um tipo de catalisador em reatores distintos, o que pode ser sintetizado em uma única etapa, com o uso de catalisadores bifuncionais e, como consequência, uma redução significativa no consumo de energia e na produção de resíduos, tornando-se uma alternativa economicamente viável. Com isso, o interesse por materiais inorgânicos bifuncionais que contenham múltiplos centros cataliticamente ativos vem crescendo, devido às diversas aplicações, uma vez que um catalisador heterogêneo bifuncional pode ser facilmente modificado para introduzir as propriedades físico-químicas desejadas.

Então, a proposta deste projeto é a preparação de catalisadores heterogêneos centrados em Zr(IV) dopados com Fe(III), nas proporções de 1,28% e 2,55% de ferro, em relação ao zircônio, para produzir sítios oxidantes e sítios ácidos de força média na superfície da zircônia. Também, sintetizar materiais modificados com acetato de polivinila (PVA), para que este provoque um possível aumento na área superficial dos materiais. A rota de síntese a ser utilizada é uma modificação da metodologia de Chuahet al. (1996) para a produção de materiais com elevada área superficial. A estrutura desses materiais será estudada por diferentes técnicas e as propriedades catalíticas dos catalisadores produzidos serão estudadas em testes de oxidação, utilizando o corante azul de metileno como molécula modelo e suas propriedades ácidas na reação de esterificação do ácido isopentóico com etanol.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Catálise

O termo “catálise” foi instituído por Berzelius, em 1836, 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 e atua apenas na velocidade das reações, fazendo com que o equilíbrio seja mais rapidamente atingido. Um catalisador não é capaz de mudar a termodinâmica da reação; somente reações espontâneas podem ser catalisadas.

Materiais catalíticos são substâncias que simplesmente mostram alguma atividade catalítica. O principal objetivo de preparação de catalisadores é transformar um material catalítico num catalisador que pode ser utilizado em um reator comercial para alcançar conversões econômicas, reduzindo tanto o investimento quanto os custos de operações de um processo químico (GUPTA; PAUL, 2014). Para atingir este objetivo, técnicas que alterem as propriedades macroscópicas do catalisador são utilizadas rotineiramente. Estas técnicas são projetadas para se obter um catalisador de alta resistência mecânica, porosidade adequada e elevada área superficial específica (WROBLESKI; BOUDART, 1992). Este catalisador deve ter alta atividade, seletividade e estabilidade. Para esta finalidade, a fase ativa deve estar em uma concentração elevada e dispersa, o que resulta numa grande área de superfície catalítica e, conseqüentemente, em uma atividade máxima. O componente ativo é, geralmente, um metal depositado sobre a superfície de um suporte, um material altamente poroso e termoestável (com área superficial elevada e boa resistência mecânica), o qual não só é capaz de dispersar o metal, mas também de aumentar a sua estabilidade térmica e, portanto, a vida do catalisador (PINNA, 1998).

A importância da catálise se deve, principalmente, ao grande número de aplicações na indústria química. Sabe-se que a catálise é utilizada 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).

## **2.2 Catálise heterogênea**

O catalisador heterogêneo existe numa fase diferente daquela em que os reagentes se encontram; o catalisador é, geralmente, um sólido e os reagentes são gases ou líquidos. A catálise heterogênea está presente em mais de 85% de todos os processos industriais de transformação química. Apesar disso, somente no início dos anos 1970 começaram a surgir as primeiras atividades de pesquisa em catálise no Brasil(DUPONT, 2002).

Os primeiros trabalhos de catálise heterogênea foram feitos pelos alquimistas em sua busca por ouro a partir de outros metais. No entanto, os primeiros relatórios científicos formais da utilização de catalisadores heterogêneos foram feitos de forma independente, no ano de 1800, por Joseph Priestly e Martinus van Marum. Ambos relataram trabalhos sobre a desidrogenação do álcool etílico sobre catalisadores metálicos, porém, nenhum deles reconheceu que os metais atuaram como catalisadores, aparentemente pensaram que os metais apenas forneciam calor para a reação. Porém, somente no ano de 1835, em um artigo apresentado à Academia de Ciências de Estocolmo, JJ Berzelius introduziu, pela primeira vez, o termo "catálise" (ROSS, 2011).

A catálise heterogênea tem despertado grande interesse para a 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 determinante para o sucesso do catalisador(YOUNet al., 2008).

### **2.3 Óxido de zircônia**

O óxido de zircônia vem sendo estudado há mais de 30 anos e foi descrito, primeiramente, por Tanabe(1985), como sendo o único óxido de metal que tem quatro propriedades químicas explicitamente na superfície, propriedades ácidas e básicas e as propriedades oxidantes e redutoras.ParaRuiz-Rosaset al.(2012), o óxido exibe propriedades físicas e químicas vantajosas, tais como estabilidade térmica e química excelentes, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e propriedades ácidas, tanto de Bronsted quanto de Lewis. Essas vantagens tornam materiais de zircônia adequados para aplicações em materiais estruturais, revestimentos de barreira térmica, sensores de oxigênio, células de combustível, catalisadores e suportes catalíticos.

Por ser um material extremamente seletivo, a zircônia pode ser empregada em catálise, seja como fase ativa, seja como suporte de catalisadores e tem aumentado significativamente o seu uso nos últimos anos porque é quimicamente mais estável em relação a outros materiais clássicos, tais como alumina, sílica e titânia (GOPALAN; CHANG; LIN, 1995). Sua atividade catalítica pode ser baseada na própria zircônia ou na adsorção superficial de metais nesse óxido.

A zircônia é um suporte catalítico muito utilizado, sendo o polimorfismo um dos seus aspectos mais importantes. Este material tem três polimorfos: monoclínica, tetragonal ou quadrática e cúbica. Esse polimorfismo está apresentado na Figura 1. As fases cúbica e tetragonal podem ser mais estáveis em temperatura ambiente por incorporação de dopantes na rede, como, por exemplo, CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>. A fase tetragonal (ZrO<sub>2</sub>-t) tem ambas as propriedades, ácida e básicas e, assim, oferece ao catalisador uma grande atividade em diversas reações catalíticas (CAPEL; MOURE; DURÁN, 2002; REZAEI et al., 2006).

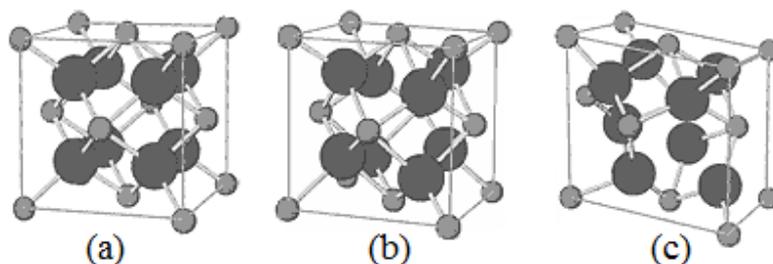


Figura 1 (a) zircônia cúbica, (b) zircônia tetragonal e (c) zircônia monoclínica. Os átomos de oxigênio estão representados na cor cinza e os de zircônio, na cor preta

(Disponível em: <<http://www.keramverband.de/pic/bild12.gif>>. Acesso em: 22 dez. 2014)

A transformação da forma tetragonal para monoclínica ocorre com o resfriamento do material e é de grande importância, pois esta transformação está associada a uma expansão volumétrica de 3% a 5%, suficiente para exceder a resistência do material e resultar na fratura do mesmo, o que acarreta na desativação do material. A transformação da zircônia tetragonal em monoclínica é um fenômeno influenciado pela temperatura, vapor, tamanho de grão, micro e macrotrincas no material (KULKOV, 2007; STEVENS, 1986; SUNDH; SJÖGREN, 2006).

As propriedades superficiais do zircônio e do oxigênio podem ser influenciadas pelo ambiente químico. Dependendo das condições de preparação, podem existir até três tipos diferentes de hidroxila na superfície da zircônia. Esses diferentes tipos de hidroxila são denominados de acordo com os átomos de Zr, ao qual são ligados em hidroxilas do tipo I, II e III (Figura 2)(CERRATO et al., 1997; NAWROCKI et al., 1993). Jung e Bell(2000) estudaram os efeitos das condições de síntese e calcinação nas propriedades superficiais da zircônia, verificando que a natureza de hidroxilas superficiais é dependente da estrutura cristalina e da área superficial do  $ZrO_2$ . As hidroxilas do tipo II apresentam basicidade muito fraca, enquanto as do tipo III adsorvem dióxido de carbono nas duas formas, sugerindo um aumento na basicidade. Foi constatado que a zircônia tetragonal apresenta predominância de hidroxilas tipo II com uma baixa fração do tipo I. Por outro lado, na zircônia monoclinica há uma predominância de hidroxilas do tipo III, deduzindo-se, assim, que as hidroxilas da fase monoclinica são mais básicas que as da fase tetragonal.

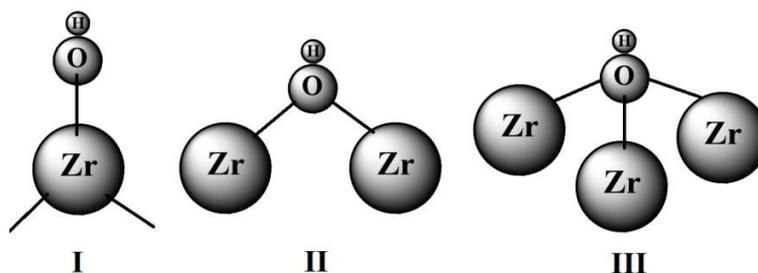


Figura 2 Tipos de grupos hidroxilas possíveis na superfície do  $ZrO_2$

Em estudos realizados por Gupta e Paul(2014), catalisadores de zircônia que foram calcinados entre 500 e 600 °C exibiram somente sítios ácidos de Bronsted. Acredita-se que isto seja devido à rápida absorção de água a partir da atmosfera ou a partir de solventes orgânicos ou de substratos em que o arrefecimento converte sítios de Lewis em sítios ácidos de Bronsted, uma vez

que a zircônia apresenta ambos os sítios (Figura 3). Então, para reações orgânicas em fase líquida, espera-se que esses catalisadores se comportem como um ácido de Bronsted.

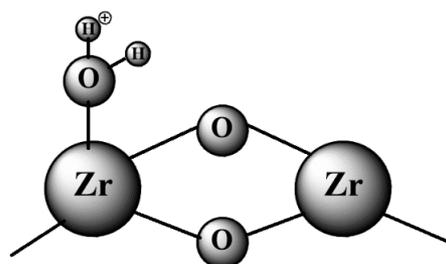


Figura 3 Representação dos sítios ácidos de Lewis e sítios de Bronsted na zircônia

#### 2.4 Modificação de zircônia

Segundo Pinna (1998), existem dois tipos distintos de impregnação que são classificados de acordo com a quantidade de solução do precursor do metal utilizada. Uma é chamada “umidade incipiente” ou impregnação “seca” porque o volume da solução contendo o precursor não excede o volume dos poros do suporte e a outra é chamada de “úmido” ou “imersão”, e envolve o uso de um excesso da solução no que diz respeito ao volume dos poros do suporte.

Devido à grande área de superfície, a zircônia é utilizada como suporte. Song e Sayari (1996), estudando zircônia sulfatada modificada com metais de transição, na forma de íons ou óxidos, constataram que a adição de promotores, tais como Fe e Mn, aumenta a atividade catalítica a baixas temperaturas e a melhora na seletividade. Nos estudos de Kuba et al. (2003), com zircônia-tungstênio dopada com platina, constatou-se que a adição de platina ao catalisador melhora drasticamente a atividade catalítica, a seletividade e a estabilidade, pois ela aumenta a dessorção dos intermediários da reação e minimiza as reações de condensação.

Os íons metálicos utilizados como dopantes podem ser de menor tamanho e menor valência, comparados com os íons 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 para manter a neutralidade das cargas. Essas vacâncias criadas na estrutura do suporte tem uma função importante na estabilização do sistema catalítico (BERGAMASCHI, 2005). Essa teoria de vacância de oxigênio para estabilização da zircônia foi sugerida por Li Vage, Doi e Mazieres (1968).

Os fatores que podem influenciar a estabilização das fases polimórficas da zircônia são a concentração, o tamanho e a carga dos cátions dopantes. Em função do tamanho e da valência do cátion dopante, quando a zircônia é dopada com íons de Fe (III), que é um cátion trivalente menor que o cátion zircônio, o número de coordenação para cátions dopantes é de 6, que resulta em uma menor fração de poliedros, devido à competição entre os íons dopantes e os íons de zircônio pelas vacâncias de oxigênio (BERGAMASCHI, 2005).

## **2.5 Zircôniamodificada com ferro**

Quando ocorre a deposição de íons de Fe (III) na superfície da zircônia, mais sítios ácidos de Bronsted são substituídos por Fe, o que é desejável, pois os íons de Fe (III) aumentam os sítios de Lewis e a substituição dos sítios de Bronsted reduz a formação de coque na superfície do catalisador. Catalisadores preparados por sublimação são mais ativos do que aqueles preparados por impregnação porque permitem a substituição completa de Fe dos sítios de Bronsted. A taxa de substituição está correlacionada com a força do sítio ácido. Dos materiais preparados com zircônia e ferro, espera-se que tenham uma melhor durabilidade do que aqueles sem um metal de transição que tem mais sítios ácidos de Bronsted (HENAO; WEN; SACHTLER, 2005).

Catalisadores ceria-zircônia modificados com ferro foram investigados para a reação de oxidação seletiva de metano ao formaldeído, em que se constatou que a dopagem por Fe (III) aumenta a redutibilidade de Ce (IV) no óxido misto, em termos da temperatura. Apesar da sua baixa área superficial específica, os catalisadores são eficientes na ativação do metano, independentemente do teor de ferro, porém, a seletividade em relação ao formaldeído depende fortemente da quantidade de ferro inserida no óxido misto e aumenta com o conteúdo de ferro (NEDYALKOVA; NIZNANSKY; ROGER, 2009). Catalisadores de cobre-zircônio mostraram atividades e seletividades elevadas para uma reação de NO-CO à baixa temperatura. A adição de Fe ao Cu/ZrO<sub>2</sub> melhora o desempenho catalítico, a atividade e a seletividade de N<sub>2</sub> à baixa temperatura, além de estabilidade para a reação NO-CO, o que indica que as sinergias catalíticas são geradas entre Cu e Fe suportados em ZrO<sub>2</sub> (OKAMOTO; GOTOH, 1997).

Hernandez-Pichardo et al. (2012), estudando catalisadores de Pt suportado em tungstênio-zircônia (Pt/WZ) dopada com diferentes teores de Fe para isomerização de n-hexano, verificaram que a presença do ferro em baixas concentrações nesses catalisadores (0,5%-1% em peso) aumenta a conversão e o rendimento. A incorporação desse ferro melhora o desempenho dos catalisadores de Pt/WZ, aumenta a acidez, modifica os sítios ácidos produzidos na superfície da zircônia e produz uma atividade catalítica mais elevada.

O ferro aumenta a área superficial específica da zircônia. Ele também faz com que os sólidos fiquem termicamente mais estáveis e modifica a superfície da zircônia com a criação de sítios ácidos de força média. A acidez do sólido pode ser controlada com a dopagem de ferro na zircônia; o sólido com menor carga de ferro tem maior quantidade de sítios ácidos. Com uma dopagem adequada de zircônia sulfatada com o ferro, é possível obter dois efeitos: aumentar o número total de sítios ácidos e gerar um novo tipo de sítios ácidos

com menor força. Estas alterações, especialmente a presença simultânea dos dois locais de tipo ácidos com diferentes dosagens, são interessantes para diversas aplicações catalíticas(PEREIRA et al., 2008).

## **2.6 Catalisadores redox**

Catalisadores de zircônia sulfatada promovidos com metais nobres foram testados na isomerização de n-hexano e todos apresentaram grande aumento na atividade. Porém, reduções em temperaturas muito altas dão menor atividade, provavelmente devido à redução de grupos sulfato na superfície que conduzem a uma perda de sítios ácidos(LOFTEN; BLEKKAN, 2006).

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 em reações de oxidação (SUN et al., 2008). Associando as características da zircônia as propriedades do ferro, têm-se catalisadores com interessantes aplicações em tratamento oxidativo, haja vista a vasta aplicação dos óxidos de ferro nesta área(TRYPOLSKYI; GURNYK; STRIZHAK, 2011).

### **2.6.1 Óxidos de ferro**

Os óxidos de ferro podem ser encontrados na natureza em abundância e também facilmente sintetizados em laboratório. Atualmente, esses óxidos são submetidos a manipulações especiais para se obter estruturas físicas e químicas, com vantagens adicionais para as reações de destino, tal como a reação Fenton, que se baseia na geração de radicais hidroxila para o tratamento de águas poluídas com moléculas orgânicas(WANG; LIU; SUN, 2012). Catalisadores à base de óxidos de ferro são utilizados em diversos processos industriais, tais como síntese de amônia, conversão do monóxido a dióxido de carbono a altas

temperaturas, desidrogenação do etilbenzeno a estireno, amoxidação do propeno a acrilonitrila e desidrogenação oxidativa de buteno a butadieno.

A imensa popularidade de óxidos de ferro como catalisadores deve-se ao seu potencial de aplicação ampla, devido à facilidade de manuseio, além de custo relativamente baixo, não toxicidade e caráter ambientalmente favorável. Catalisadores de óxido de ferro são atualmente utilizados em larga escala em laboratórios, indústrias e processos ambientais para acelerar diversas reações (HERMANEK et al., 2007). Os óxidos de ferro que recebem maior interesse por parte da indústria são hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), goethita ( $\alpha$ -FeOOH) e akaganeíta ( $\beta$ -FeOOH), os quais apresentam elevada atividade catalítica, aliada a uma significativa estabilidade termodinâmica.

### **2.6.2 Processos oxidativos avançados**

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido extensivamente estudados, principalmente devido à sua capacidade de degradar um grande número de substâncias recalcitrantes (não biodegradáveis), por meio de procedimentos de custo relativamente baixo e de simples operação. Os processos oxidativos avançados são tecnologias inovadoras que se baseiam na geração de radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>). 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). Esses processos apresentam-se como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias.

Mohammad e Mohammad(2010), estudando a oxidação heterogênea de tolueno em meio aquoso, observaram que o catalisador de zircônia revestida com platina (1%Pt/ZrO<sub>2</sub>) foi seletivo para transformação de tolueno em álcool benzílico, benzaldeído e ácido benzoico, o que fornece um passo para a remoção de tolueno a partir de águas residuais, ou convertendo ele em substâncias menos nocivas. Com isso, a oxidação catalítica pode ser um método eficaz para a remoção de compostos orgânicos voláteis a partir de soluções aquosas e comparáveis a outros processos de oxidação avançada.

Gonzalez-Olmos et al. (2013), estudando um método de remoção de MTBE (éter metil-terc-butílico) da água, testaram zeólitos modificados com ferro em processos oxidativos avançados. A oxidação heterogênea com Fe imobilizado nas zeólitas foi mais eficaz, portanto, os catalisadores podem ser considerados como materiais promissores para a remoção de MTBE, uma vez que eles permitem a combinação de adsorção eficiente e degradação oxidativa de MTBE por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## **2.7 Catálise ácida**

A zircônia é frequentemente utilizada por suas propriedades ácido-base e pela presença de ambos os sítios ácidos de Lewis e Bronsted. Existe um grande interesse no desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos contendo ambos os sítios ácidos de Bronsted e de Lewis para a conversão na fase aquosa de moléculas de interesse para a conversão de biomassa (BARBERA et al., 2015).

Kuwahara, Fujitani e Yamashita (2014) investigaram a esterificação do ácido levulínico com etanol sobre catalisadores de zircônia sulfatada (Zr-SBA-15), observando uma correlação entre a atividade catalítica e a densidade de sítios ácidos. Eles também observaram que a dispersão dos sítios ácidos e a acessibilidade dos reagentes orgânicos desempenham papel importante na

determinação da atividade global. Já em estudos de esterificação de hidroximetilfurfural com etanol utilizando catalisadores de zircônia sulfatada, realizados por Barbera et al. (2015), foi observada a existência de uma relação quantitativa entre o número de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted e seu desempenho catalítico na reação de esterificação, uma reação de relevância industrial para a produção de aditivos do biodiesel.

### **2.7.1 Esterificação de Fischer**

Os ésteres têm sido amplamente utilizados como fragrâncias, lubrificantes, plastificantes, medicamentos, produtos farmacêuticos e solventes. As reações de esterificação podem ser realizadas com a ajuda de vários catalisadores, incluindo os catalisadores ácidos homogêneos, tais como  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , e  $H_3PO_4$ , além de catalisadores heterogêneos. No entanto, catalisadores heterogêneos ácidos têm atraído muita atenção para reações de esterificação por ultrapassar vários problemas (tais como separação do meio reacional, corrosão nos equipamentos, geração de uma maior quantidade de resíduos e capacidade de reutilização) causados por catalisadores homogêneos, além de serem ambientalmente favoráveis, quando comparados aos catalisadores tradicionais (GONG et al., 2014; PARK et al., 2014).

### 3METODOLOGIA

#### 3.1 Síntese da zircônia

De acordo com a metodologia proposta por Chuahet al.(1996), o material foi produzido a partir da reação entre  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , em solução (10% em massa) e solução de  $NaOH$   $5\text{ molL}^{-1}$ . A solução de oxicloreto de zircônio foi adicionada lentamente à solução de base, cerca de  $1\text{ mLmin}^{-1}$ , sob agitação constante, a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . A solução resultante foi deixada em envelhecimento sob refluxo, por 18 horas, a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ (CHUAH, 1999).Após o tempo de envelhecimento, a suspensão foi lavada com  $NH_4NO_3$  até a neutralização do pH e a 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  $105^\circ\text{C}$  e, posteriormente, calcinadas com uma rampa de aquecimento de  $1^\circ\text{Cmin}^{-1}$  até  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , permanecendo nessa temperatura por cerca de 145 minutos.

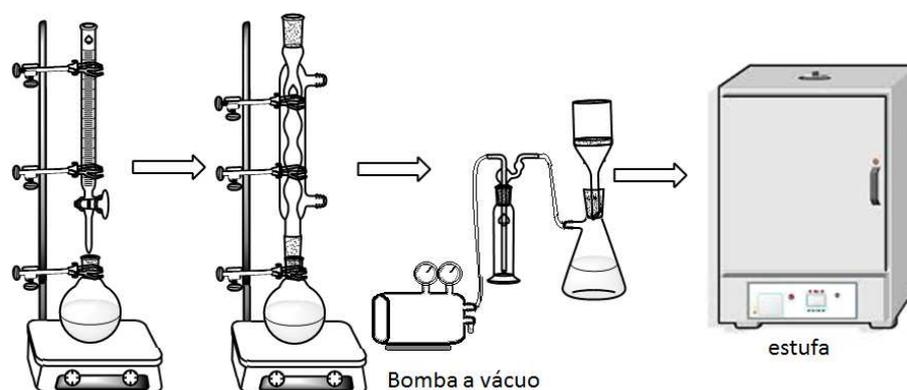


Figura 4 Esquema para a preparação dos catalisadores

### 3.2 Síntese da zircônia modificada com ferro

Para a síntese dos materiais modificados foram preparadas soluções de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  e  $Fe(NO)_3$ . Essa solução de ferro foi preparada com 1,28% e 2,55% de ferro em relação ao zircônio. Estas soluções foram adicionadas lentamente a uma solução de NaOH, 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 com  $NH_4NO_3$  até a neutralização do pH e a eliminação dos íons cloreto em solução e também dos íons nitrato. Em seguida, o material foi filtrado a vácuo, seco por 12 horas, a 105°C e calcinado a 600 °C, permanecendo nessa temperatura por cerca de 145 minutos.

### 3.3 Síntese da zircônia modificada com ferro e acetato de polivinila (PVA)

Para a síntese desses materiais foram preparadas soluções de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  e  $Fe(NO)_3$ , com quantidade de 1,28% e 2,55% de ferro em relação ao zircônio. Estas soluções foram adicionadas lentamente à solução de base ( $NaOH 5 mol.L^{-1}$ ) com PVA (1% em mols de acetato de polivinila em relação ao NaOH), sob agitação constante, a 100 °C. A solução resultante foi deixada em envelhecimento sob refluxo, por 18 horas, a 100 °C. Após o tempo de envelhecimento, a suspensão foi lavada com  $NH_4NO_3$  até a 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 105°C e calcinadas a 600 °C, permanecendo nessa temperatura por cerca de 145 minutos.

### **3.4 Caracterização dos materiais**

As caracterizações foram realizadas na Central de Análise de Prospecção Química (CAPQ), no Departamento de Química e no Laboratório de Microscopia Eletrônica, no Departamento de Fitopatologia, ambas na Universidade Federal de Lavras (UFLA). Algumas análises também foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Juíz de Fora e na Universidade Federal de Minas Gerais.

#### **3.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)**

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em equipamento Shimadzu, modelo 8201 A, na faixa espectral de 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas em forma de pastilhas de KBr (198 mg de KBr para 2 mg de cada amostra). As análises foram realizadas na Central de Análise de Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química da UFLA.

#### **3.4.2 Difractometria de raios-X (DRX)**

Os difratogramas de raios X (DRX) foram obtidos utilizando-se um difratômetro Bruker D8 Advance DaVinci, com tubo de cobre ( $K\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$ ), filtro de Ni, detector Lynxeye e geometria de Bragg-Brentano. A fenda de incidência utilizada em todas as medidas foi a de 0,6 mm. A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente, de 40 mA. As medidas foram realizadas com faixa angular de 10 a 100 ° em  $2\theta$ , passo de 0,02 e tempo por passo de 0,5 segundos. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Juíz de Fora.

### **3.4.3 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<sub>2</sub> 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 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais.

### **3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de varredura LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss SMT), empregando uma tensão de 25kV. As amostras foram montadas em suportes de alumínio (stubs), com fita de carbono dupla face (para fixação das amostras) colocada sobre uma película de papel alumínio, coberta com uma camada delgada de ouro de poucos Å de espessura em um evaporador Balzers SCD 050. Essa camada de ouro é feita para que as amostras tenham uma condutividade elétrica melhor e, conseqüentemente, melhor definição de imagem.

### **3.4.5 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). 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

uma camada de carbono. As medidas foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Fitopatologia da UFLA.

#### **3.4.6 Análise termogravimétrica (TG)**

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um analisador termomecânico Shimadzu DSC/DTG -60A. Cerca de 5,0 mg das amostras foram aquecidas continuamente com temperatura variando de 25 °C a 1.000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup>, com fluxo de ar.

#### **3.4.7 Redução à temperatura programada (TPR)**

Os materiais foram analisados por redução à temperatura programada, utilizando-se um aparelho Chambet-3000 (Quantachrome), sob fluxo de 80 mLmin<sup>-1</sup> de uma mistura de 5% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, detector TCD com corrente de 150 mA e atenuação de 32. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais.

#### **3.4.8 Acidez titulável**

A acidez dos materiais foi obtida utilizando-se 0,05 g do material deixados em contato com 25 mL de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>, por 24 horas, para entrar em equilíbrio, sob leve agitação. Após esse período, essa solução foi titulada com HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, em um titulador automático da marca Metrohm modelo Titrando 904, para verificar a quantidade de NaOH restante na solução e determinar a concentração de NaOH que reagiu com os sítios ácidos do material. Essa acidez que corresponde aos sítios de Bronsted foi expressa em mmol H<sup>+</sup>g<sup>-1</sup> catalisador.

### 3.4.9 Teste de adsorção de azul de metileno

O azul de metileno (AM) (Figura 5) é um corante frequentemente utilizado como molécula modelo em testes de adsorção por sua facilidade operacional. Ele é um corante catiônico, solúvel em água, pouco tóxico e de difícil degradação. Este corante tem sido muito utilizado na caracterização de alguns materiais adsorventes, permitindo, por meio da capacidade máxima de adsorção, estimar a área superficial do material.

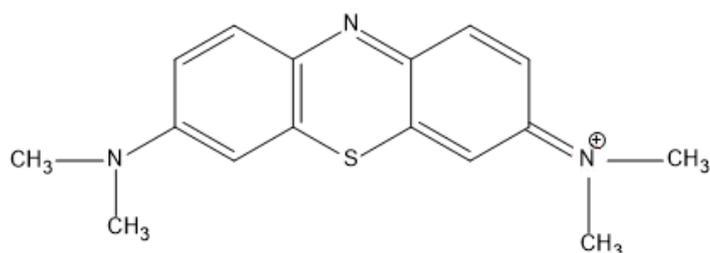


Figura 5 Representação estrutural da molécula modelo azul de metileno

A capacidade de adsorção dos catalisadores foi realizada da seguinte maneira: foram realizados testes com 10 mg de catalisador e 10 mL de solução do corante azul de metileno. A concentração de corante variou entre 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 e 250 mgL<sup>-1</sup>. 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 (Shimadzu-UV-1601 PC), em  $\lambda=665$  nm.

### 3.5 Testes catalíticos

#### 3.5.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

O potencial catalítico dos materiais foi analisado por meio da decomposição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Para tal, foram utilizados 30 mg dos materiais, 5 mL de água destilada e 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% v/v), sob agitação magnética em temperatura ambiente, utilizando-seo sistema mostrado na Figura 6.

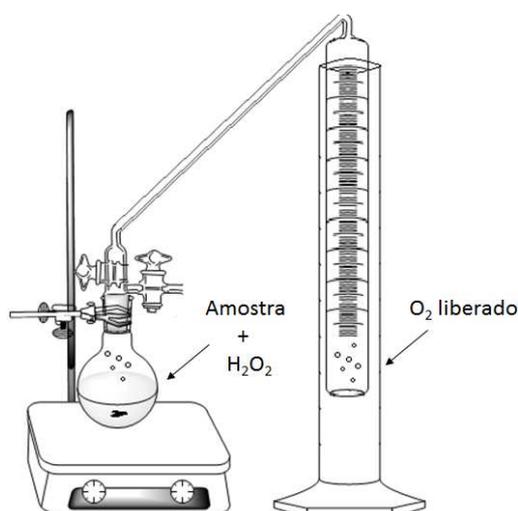
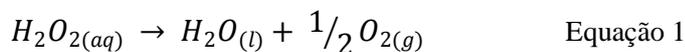


Figura 6 Sistema utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi acompanhada por meio da quantidade volumétrica de  $\text{O}_2$  (Equação 1) que foi liberada em um sistema fechado, pelo deslocamento de uma coluna de água em sistema de coluna de líquido (água), com um sistema de equalização de pressão.



A decomposição catalítica de  $H_2O_2$  é amplamente estudada, devido à sua vasta aplicabilidade em tecnologias de tratamento de água; várias águas com contaminantes orgânicos e poluentes do solo podem ser oxidados com sucesso e degradados por peróxido de hidrogênio promovido por óxidos de ferro.

### 3.5.2 Teste de degradação de azul de metileno

Os testes de degradação foram realizados com azul de metileno, por ser um composto de difícil degradação, o que faz com que seja amplamente utilizado como modelo em reações de oxidação. Os testes foram realizados à temperatura ambiente, utilizando-se 10 mg de catalisador, 0,1 mL de  $H_2O_2$  e 9,9 mL de solução de azul de metileno  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , variando-se o tempo em que a solução foi deixada em contato. Para comparação, foram realizados testes de adsorção, utilizando-se 10 mg de catalisador e 10 mL de solução do corante, variando o tempo. Os testes foram monitorados por medidas espectrofotométricas UV-visível (Shimadzu-UV-1601 PC), em  $\lambda = 665 \text{ nm}$ .

### 3.5.3 Reação de esterificação de Fischer

Para a avaliação das propriedades ácidas, foram realizadas reações de esterificação. Os ensaios foram realizados em um sistema de refluxo sobre o qual foram depositados 100 mg dos catalisadores a serem estudados. Esse sistema foi alimentado com 50 mL de uma mistura de  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  do ácido isopentóico em etanol (Figura 7). As reações foram conduzidas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 32 horas.

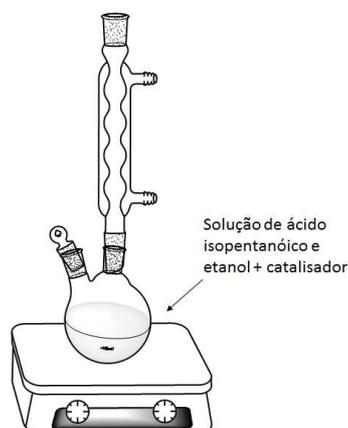


Figura 7 Esquema de refluxo utilizado para reação de esterificação

O etanol foi utilizado tanto como solvente quanto como reagente para um possível deslocamento do equilíbrio para a formação dos produtos (Figura 8).

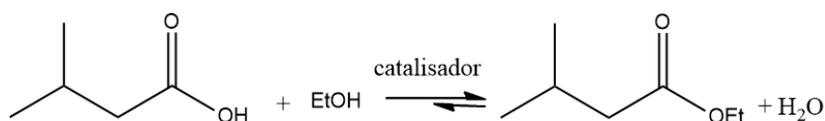


Figura 8 Reação de esterificação do ácido isopentanoico e etanol por meio de catálise ácida

Alíquotas dessa reação foram retiradas em tempos pré-determinados para acompanhar a reação e analisadas em um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo CG 2010, com detector de ionização de chamas (FID), coluna DB-WAX com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$ . A temperatura inicial da análise foi de 55  $^{\circ}\text{C}$ , mantida por 1 minuto e aquecida na taxa de 1  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até 70  $^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nessa temperatura por 1 minuto. As amostras foram injetadas no modesplit com razão de 10, em que o

injetor estava à temperatura de 150°C e o detector, a 170 °C. Utilizou-se, como gás de arraste, hélio, a um fluxo de 1,39 mLmin<sup>-1</sup>.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Caracterização dos materiais

#### 4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais estão representados na Figura 9.

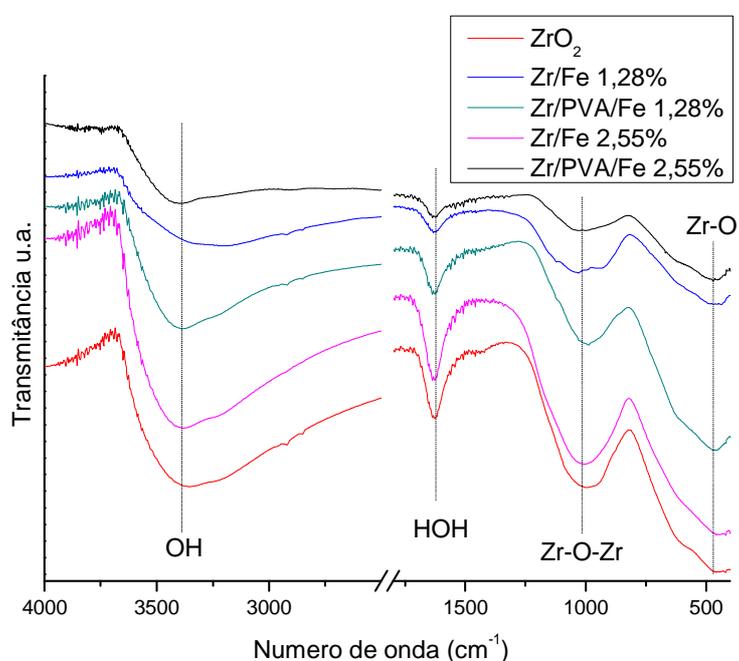


Figura 9 Espectro de infravermelho dos catalisadores

Os materiais apresentaram espectros de infravermelho semelhantes, com bandas características de OH de hidratação na região de  $3.400 \text{ cm}^{-1}$  e  $1.630 \text{ cm}^{-1}$ . Esta última se deve à deformação HOH coordenada ao material (PEREIRA et al., 2008). Na região de 465 e  $611 \text{ cm}^{-1}$ , revela a presença de bandas Zr-O. Em aproximadamente  $1.000 \text{ cm}^{-1}$ , mostra uma banda larga e nítida devido a

vibrações tridimensionais, provavelmente Zr-O-Zr de alongamento assimétrico(WANG et al., 2014). Nos materiais modificados, a deformação dessa banda representa a incorporação do ferro nos materiais.

A banda correspondente ao estiramento da ligação Fe-O se encontra em torno de  $480\text{ cm}^{-1}$ (OKAMOTO, 1968). Como os espectros mostram apenas uma banda larga nessa região, pode ser devido às bandas de Zr-O, que se encontram na mesma região, causando uma sobreposição das bandas. Esse comportamento semelhante nos materiais é um indício de que não existe uma fase segregada de ferro, indicando que esses materiais encontram-se dopados. Nos materiais modificados com ferro essa banda ficou mais larga e sua transmitância foi reduzida com relação à zircônia pura.

#### **4.1.2 Difractometria de raios X**

A difratometria de raios X (DRX) (Figura 10) foi realizada a fim de caracterizar a fase cristalina dos materiais e identificar alguma modificação dessa fase devido à dopagem dos materiais.

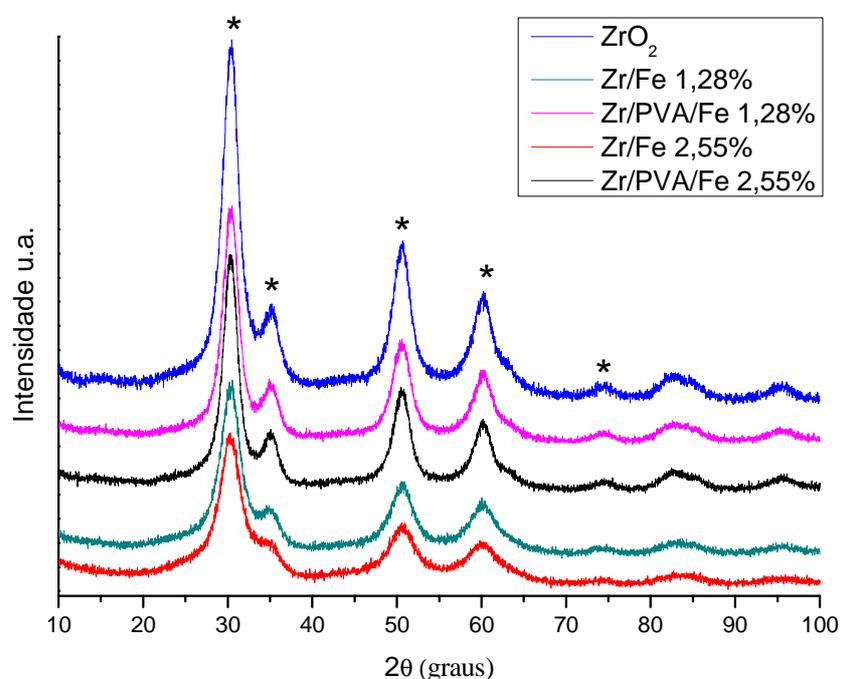


Figura 10 Difratoogramas dos catalisadores

\* representa a fase tetragonal da zircônia

De acordo com Annuar et al. (2014) e Nikkanen et al. (2014), os sinais observados em  $2\theta = 30,5^\circ$ ;  $35,2^\circ$ ;  $50,6^\circ$ ;  $60,3^\circ$  e  $75^\circ$  podem ser atribuídos ao óxido de zircônio em fase tetragonal, fase desejável ao catalisador, pois confere maior acidez e estabilidade. Muitos sinais que são característicos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ou seja,  $30,1^\circ$ ,  $57,1^\circ$  e  $62,6^\circ$  e os sinais atribuídos a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\theta = 54,2^\circ$  e  $62,9^\circ$ , coincidem com os de  $\text{ZrO}_2$  (AN et al., 2014; LU et al., 2014). Assim, como os materiais modificados apresentam difratogramas semelhantes ao da zircônia pura e não é observado aumento nas linhas de difração referentes à fase de ferro, pode-se afirmar que não existe fase de ferro segregada.

Observa-se que existe uma pequena diferença na intensidade dos sinais para os materiais dopados e um pequeno alargamento em  $2\theta = 35,2^\circ$  e  $60,3^\circ$ . É possível notar também que o sinal em aproximadamente  $2\theta = 30,5^\circ$  tem seu

máximo deslocado para valores menores nos materiais modificados, provavelmente devido a alguma distorção da rede cristalina desses materiais, decorrente da incorporação de ferro. A dificuldade em analisar os picos referentes ao ferro se deve, possivelmente, ao fato de sua concentração estar abaixo dos limites de detecção do aparelho e também pode ser um indício de que o ferro se encontra disperso em toda a superfície do material ou incorporado em sua rede cristalina.

Segundo Cullity (1978), o tamanho do cristalito influencia o alargamento dos picos. O cálculo do tamanho de cristalito a partir do alargamento dos picos dos espectros de difração de raios X pode ser realizado a partir da equação de Scherrer, que é dada por

$$I = \frac{0,94\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Equação 2}$$

em que  $I$  é o tamanho do cristal (em nanômetros),  $\lambda$  é o comprimento de onda (em nanômetros) da radiação incidente,  $B$  é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (em  $2\theta$ ) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg (referente ao ponto de maior intensidade do pico, que é dado em radianos).

A partir dos dados de DRX e da equação de Scherrer, os valores encontrados de cristalito foram os expressos na Tabela 1.

Tabela 1 Tamanho do cristalito pela equação de Scherrer

<b>MATERIAL</b>	<b>TAMANHO DO CRISTALITO (nm)</b>
ZrO <sub>2</sub>	5,39
Zr/Fe 1,28%	4,64
Zr/PVA/Fe 1,28%	5,52
Zr/Fe 2,55%	4,53
Zr/PVA/Fe 2,55%	5,93

O tamanho do cristalito diminuiu nos materiais modificados com ferro de acordo com o aumento de sua concentração, porém, houve um aumento nos materiais em que foi utilizado PVA em comparação com a zircônia pura. Era esperado que o tamanho de cristalito dos materiais tratados com PVA fosse menor, pois este polímero deveria provocar o encapsulamento das partículas promovendo um cristalito menor, o que não ocorreu devido ao fato de que, durante a síntese desses materiais, o PVA não foi solubilizado, acarretando na formação de aglomerados, não sendo tão eficiente. Um menor cristalito pode indicar uma partícula menor, o que confere um maior sítio catalítico na superfície, que é desejável para catálise. Os tamanhos de cristalito encontrados estão condizentes com os encontrados na literatura, que variam de 4,7 a 7,1 nm, para zircônia tetragonal calcinada a 600°C (SOUZA, 2007).

#### **4.1.3 Área superficial BET**

A área superficial de um catalisador é extremamente importante para o entendimento de suas propriedades catalíticas, pois ela determina a acessibilidade dos reagentes ao sítio ativo. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, adsorção dos produtos formados e governam a seletividade catalítica. Os valores de área superficial específica por unidade de massa estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 Valores de área superficial BET dos materiais

MATERIAL	ÁREA SUPERFICIAL BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
ZrO <sub>2</sub>	206
Zr/Fe 1,28%	257
Zr/PVA/Fe 1,28%	181
Zr/Fe 2,55%	238
Zr/PVA/Fe 2,55%	168

A modificação nos materiais resultou em uma modificação na área dos mesmos, sendo essa modificação mais evidente nos materiais tratados com ferro, uma vez que ele provocou um aumento dessa área. Os materiais Zr/Fe 1,28% e Zr/Fe 2,55%, que apresentaram maior área superficial, também apresentaram menor tamanho do cristalito. Para os catalisadores tratados com PVA, houve uma redução da área superficial em comparação com a zircônia pura e estes também apresentaram valores de cristalito maior. Segundo Annuaret al. (2014), o valor de área obtido para o óxido de zircônia puro foi de  $42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Comparando-se este valor com os obtidos nos materiais acima, pode-se concluir que os materiais sintetizados pela rota de síntese proposta neste trabalho apresentaram uma área superficial elevada.

Analisando as isotermas dos materiais de acordo com a *International Union Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), elas são do tipo IV, pois apresentam um ciclo de histerese que é geralmente associado ao enchimento e ao esvaziamento dos mesoporos por condensação capilar. Portanto, os materiais se caracterizam como mesoporosos (20-500 Å) (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999) e, apesar de serem mesoporosos, alguns tiveram a presença de microporos (menor que 20 Å) em pequenas quantidades.

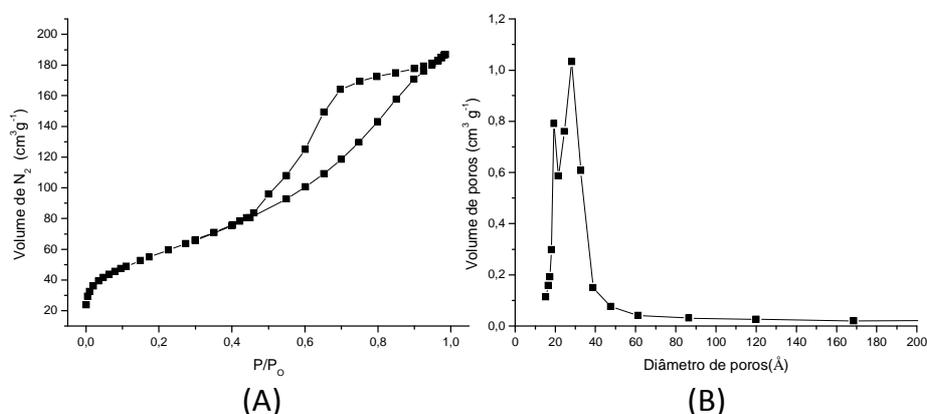


Figura 11 (A) Isothermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  de  $ZrO_2$ ; (B) distribuição de poros de  $ZrO_2$

Analisando-se a Figura 11 pode-se notar que a zircônia pura apresenta área superficial elevada ( $206 m^2.g^{-1}$ ) e alguns microporos

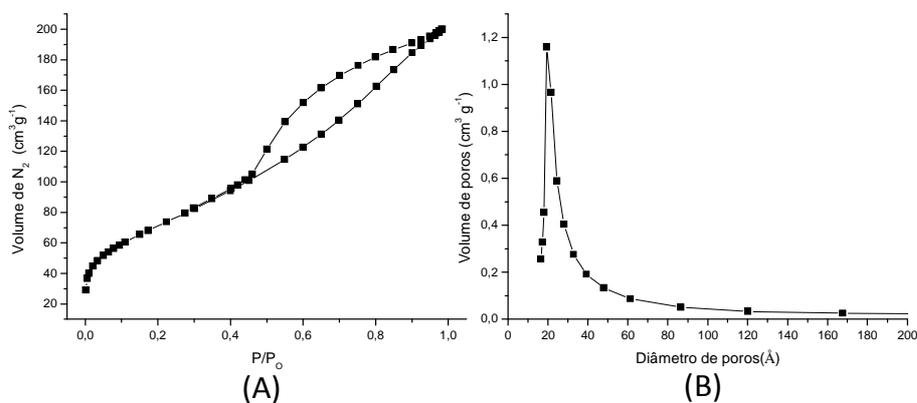


Figura 12 (A) Isothermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  de  $Zr/Fe$  1,28%; (B) distribuição de poros de  $Zr/Fe$  1,28%

O material dopado com 1,28% de ferro obteve uma área superficial maior do que o material puro ( $257 m^2.g^{-1}$ ), porém, não apresentou microporos.

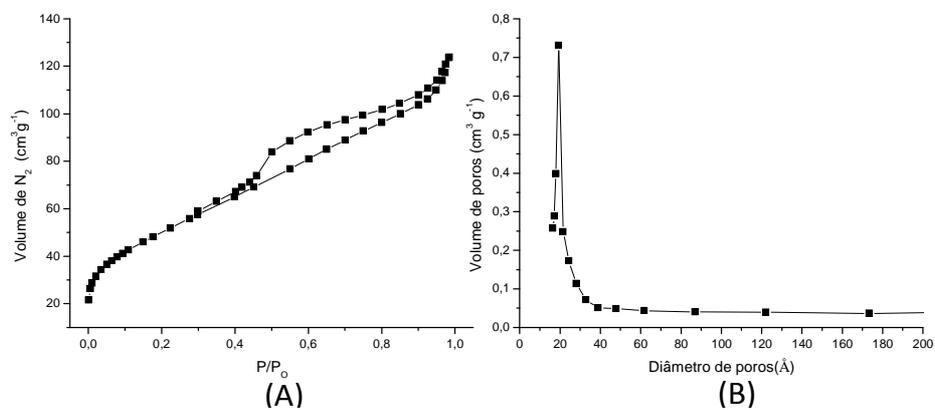


Figura 13 (A) Isothermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  de Zr/PVA/Fe 1,28%; (B) distribuição de poros de Zr/PVA/Fe 1,28%

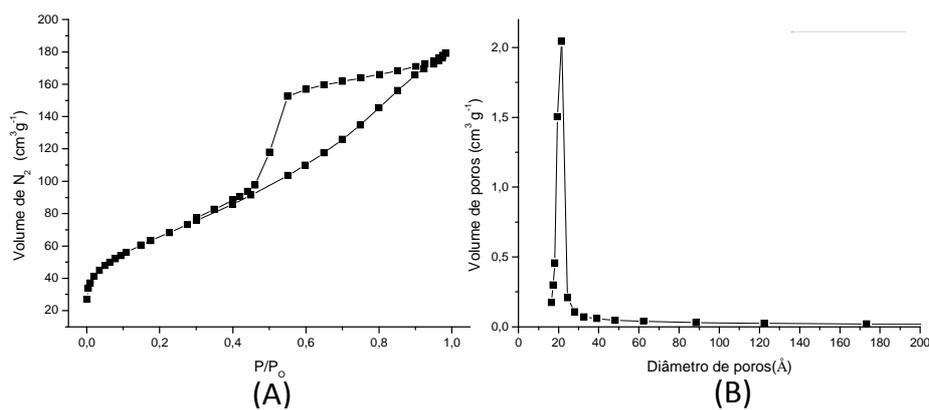


Figura 14 (A) Isothermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  de Zr/Fe 2,55%; (B) distribuição de poros de Zr/Fe 2,55%

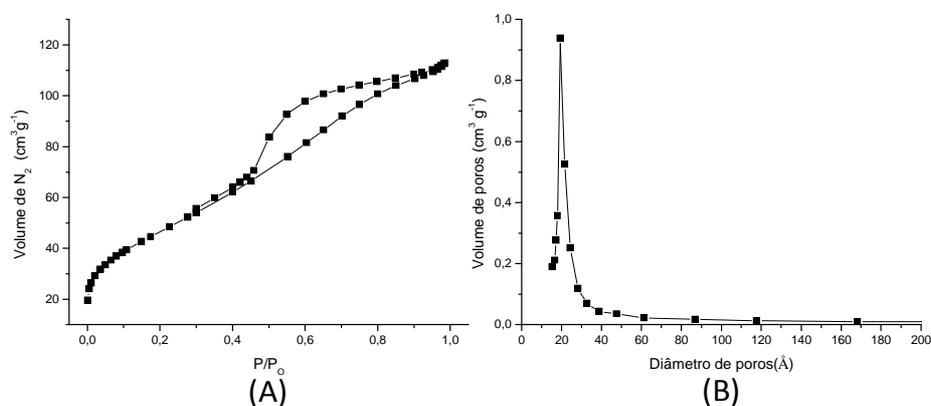


Figura 15 (A) Isothermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  de Zr/PVA/Fe 2,55%; (B) distribuição de poros de Zr/PVA/Fe 2,55%

Em todos os materiais é possível identificar um anel de histerese, característico de materiais porosos de alta área superficial. Os materiais tratados com PVA apresentaram distribuição de poros menor que aqueles tratados apenas com ferro e também uma área superficial reduzida.

#### 4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e as micrografias estão apresentadas na Figura 16.

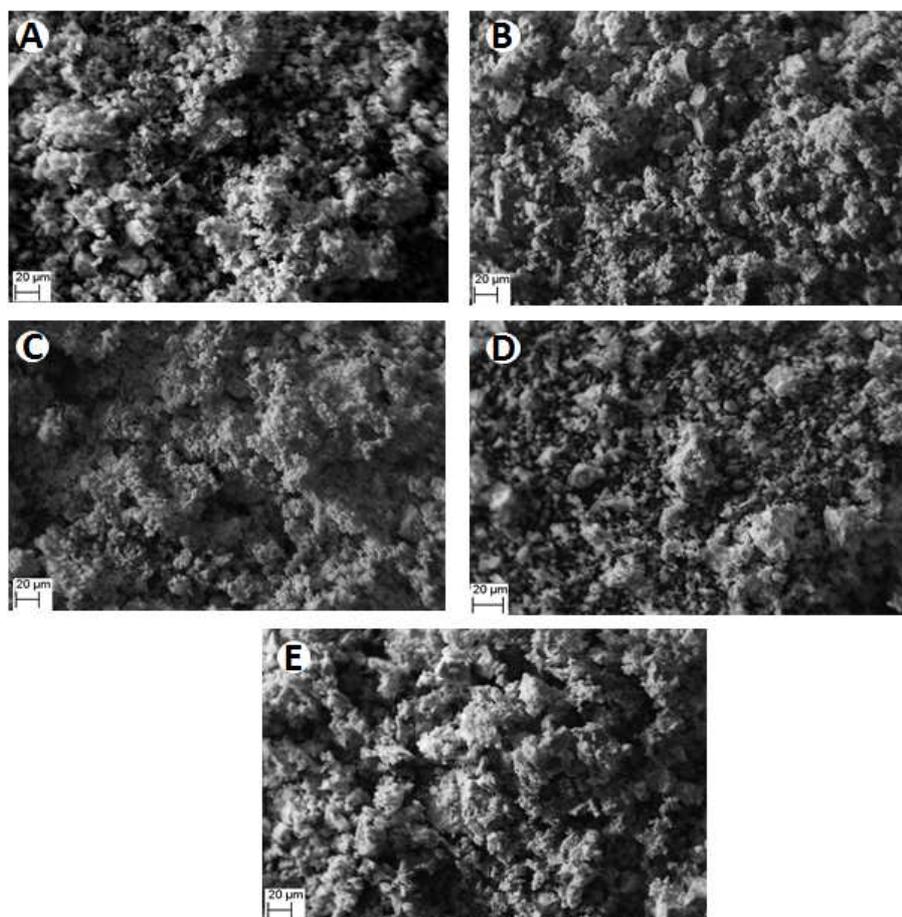


Figura 16 Micrografias dos materiais (A) ZrO<sub>2</sub>, (B) Zr/Fe 1,28%, (C) Zr/PVA/Fe 1,28%, (D) Zr/Fe 2,55% e (E) Zr/PVA/Fe 2,55%

Os resultados apresentados pelo MEV mostram que os materiais preparados apresentam certa homogeneidade em sua composição. Não foi observada nenhuma modificação aparente na estrutura dos materiais dopados em relação à zircônia pura.

#### 4.1.5 Energia dispersiva de raios X

A análise de EDS fornece uma resposta semiquantitativa da composição. Esses valores são expressos em porcentagem de ferro na Tabela 3.

Tabela 3 Teores de ferro dos materiais quantificados por EDS

<b>MATERIAL</b>	<b>TEOR DE FERRO (%)</b>
ZrO <sub>2</sub>	---
Zr/Fe 1,28%	0,9
Zr/PVA/Fe 1,28%	1,3
Zr/Fe 2,55%	1,8
Zr/PVA/Fe 2,55%	2,2

Os resultados obtidos estão próximos dos valores calculados para a síntese, tendo sido observada pequena variação dos valores em relação ao desejado. Esta pequena diferença está dentro dos erros experimentais de análise. Nos materiais que foram tratados com PVA esse teor de ferro é maior quando comparado aos outros materiais, provavelmente devido ao fato de esse polímero auxiliar na fixação de ferro, impedindo que ele seja lixiviado durante o processo de síntese.

Outra importante ferramenta utilizada com esta técnica é o mapeamento dos elementos presentes na amostra (Figura 17), que possibilita observar a dispersão dos elementos na área selecionada, parâmetro muito importante para avaliar a atividade catalítica dos materiais.

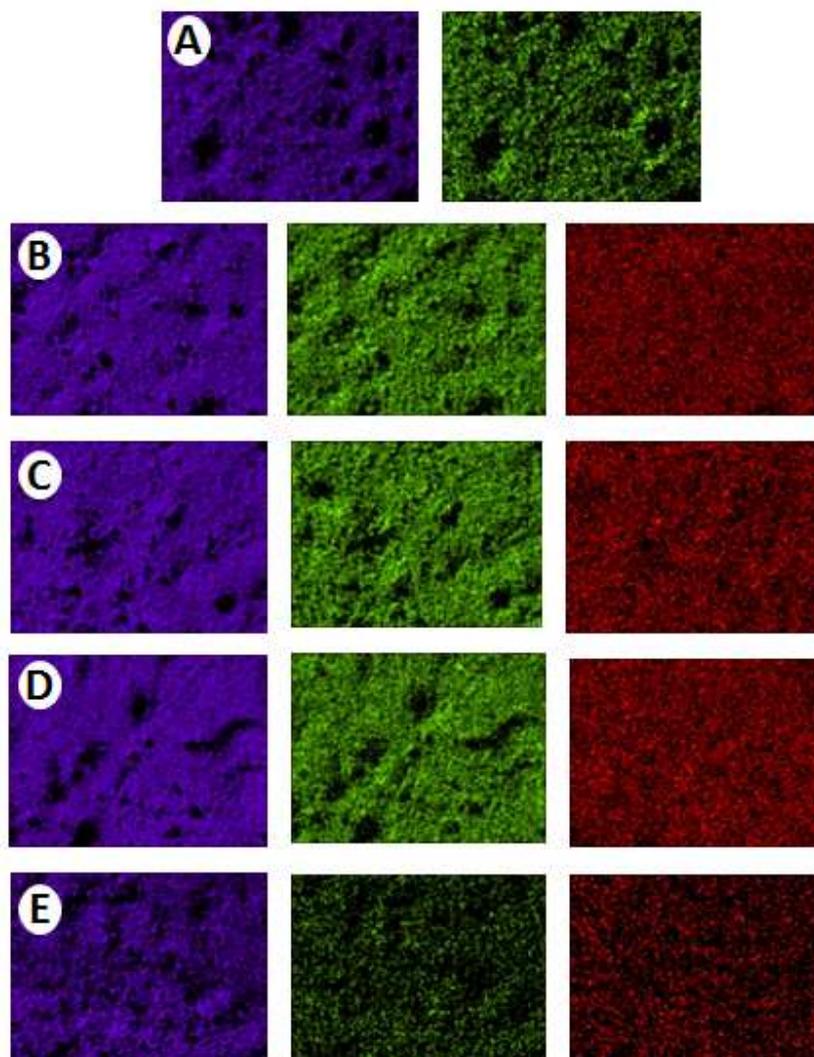


Figura 17 Mapeamento de elementos dos materiais (A)  $ZrO_2$ , (B)  $Zr/Fe$  1,28%, (C)  $Zr/PVA/Fe$  1,28%, (D)  $Zr/Fe$  2,55% e (E)  $Zr/PVA/Fe$  2,55%. O zircônio está representado na cor roxa, o oxigênio em verde e o ferro na cor vermelha

Nos materiais modificados observa-se que o ferro está totalmente disperso de forma homogênea em todo o material, indicando que este pode estar incorporado na rede cristalina do material.

#### 4.1.6 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG) dos materiais estão apresentadas na Figura 18.

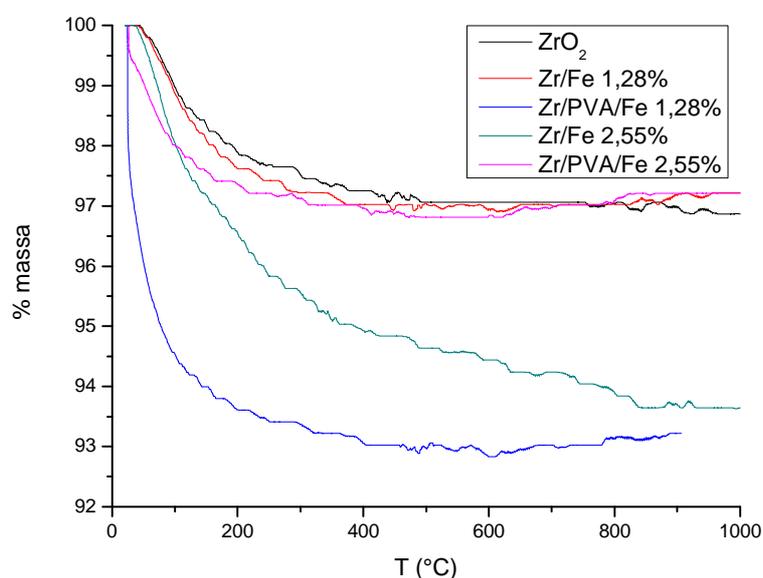


Figura 18 Curvas termogravimétricas dos materiais produzidos

Como os materiais foram todos calcinados a 600 °C, eles apresentaram boa estabilidade térmica. A zircônia pura apresentou maior estabilidade que os materiais modificados, com perda de menos de 4,3% de massa ao final da análise, perda essa ligada à remoção de moléculas de água adsorvidas na superfície desse material. Esse resultado já era esperado, uma vez que a zircônia tem boa estabilidade térmica que é citada na literatura. Já os materiais

modificados apresentaram perda de até 7% de massa, devido ao ferro adicionado ao material, que pode ter provocado uma distorção na cristalinidade dos materiais, acarretando em uma perda de massa maior que a zircônia pura. Isso mostra que a modificação dessa zircônia não afeta significativamente sua estabilidade após o calcinamento.

#### **4.1.7 Redução à temperatura programada**

A redução à temperatura programada é aplicada para a medida do consumo de hidrogênio de um fluxo de gás, o qual é associado à redução de uma espécie presente na amostra. Esse sistema é submetido a um aumento de temperatura, que ocorre de forma linear. Os perfis obtidos por esta técnica apresentam uma série de picos, em que cada um representa um processo de redução de uma determinada espécie oxidada. Com o resultado desta técnica é possível verificar a temperatura máxima de redução, além do consumo total de hidrogênio.

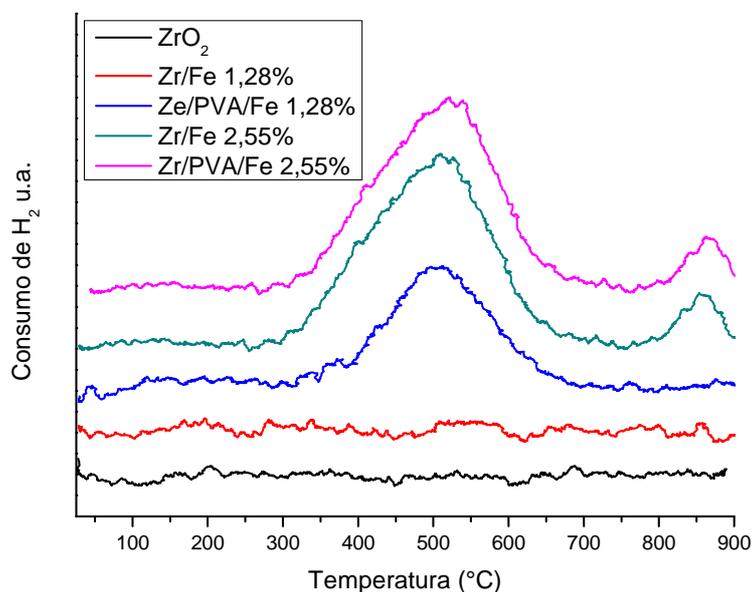


Figura 19 Perfis de redução à temperatura programada dos materiais

As curvas de redução mostram que os materiais apresentam perfis de redução semelhantes para três materiais (Zr/PVA/Fe 1,28%, Zr/Fe 2,55% e Zr/PVA/Fe 2,55%), que apresentaram um máximo de redução em torno de 510°C. Para a formação de magnetita a partir de hematita, tem-se um máximo de redução em torno de 400 °C. Esse deslocamento para temperaturas mais altas visto nos materiais dificulta a redução dos mesmos. Como esses materiais apresentam pequenos teores de ferro e não apresentam fases segregadas, a redução nesta faixa pode ser atribuída à redução da fase de ferro (III) a ferro (II), como mostrado na equação 3.



O pequeno deslocamento do pico, ou seja, a variação na temperatura máxima de redução entre esses materiais, pode ser justificado pela diferença nos

tamanhos das partículas e, conseqüentemente, pela diferente interação da quantidade de ferro com a zircônia.

Nos dois materiais com uma porcentagem de ferro de 2,55% aparece um segundo pico que tem máximo em torno de 860 °C, referente, possivelmente, à redução de ferro (II) para ferro metálico, mostrado na equação 4.



Já para a zircônia pura e para o material com pequeno teor de ferro não foram apresentados perfis de redução, o que está condizente com resultados obtidos por Chen et al. (2014) em que também não houve redução da zircônia na faixa de 100°C a 750°C.

#### 4.1.8 Acidez titulável

Analisando-se os valores de acidez dos materiais produzidos por titulação com NaOH, que só identifica sítios ácidos de Bronsted, nota-se que houve aumento da acidez dos catalisadores de acordo com o aumento do teor de ferro.

Tabela 4 Valores de acidez titulável dos catalisadores

<b>MATERIAL</b>	<b>ACIDEZ TITULÁVEL (mmol H<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup> catalisador)</b>
ZrO <sub>2</sub>	0,7425
Zr/Fe 1,28%	0,8653
Zr/PVA/Fe 1,28%	0,9614
Zr/Fe 2,55%	1,1261
Zr/PVA/Fe 2,55%	1,4900

#### 4.1.9 Teste de adsorção de azul de metileno

A quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) foi calculada utilizando-se a Equação 6.

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad \text{Equação 6}$$

em que  $C_0$  e  $C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representam as concentrações do corante no início e após o equilíbrio de adsorção;  $V$  (L) é o volume de amostra e  $m$  (g) é a massa de adsorvente.

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção dos materiais, a isoterma de adsorção foi conduzida analisando-se os dados de adsorção por meio do modelo de Langmuir (Equação 7), que considera a formação de monocamada.

$$Q_{eq} = \frac{Q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Equação 7}$$

em que  $Q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida,  $C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio,  $Q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de adsorção de Langmuir.

Na Figura 20 estão representadas as isotermas de adsorção dos materiais, que foi realizada segundo método numérico e, na Tabela 5, observam-se os máximos de adsorção de cada material, juntamente com o erro.

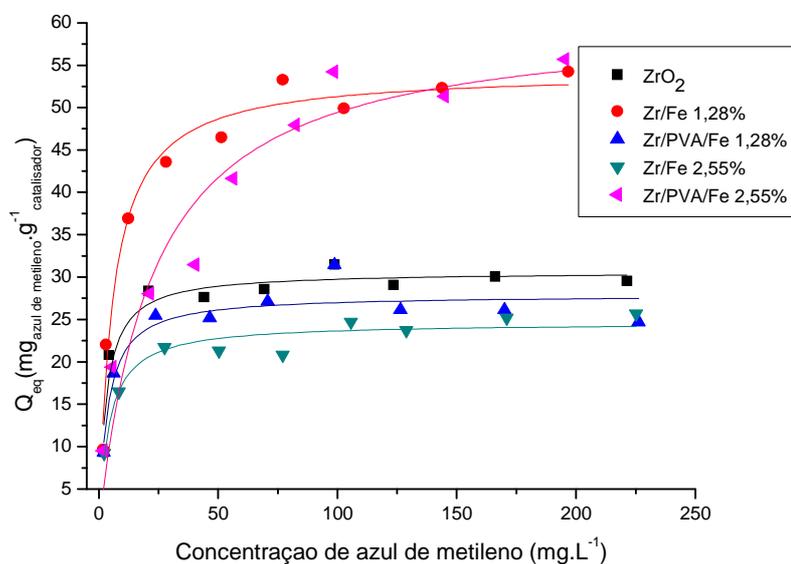


Figura 20 Curvas de adsorção dos materiais

Tabela 5 Capacidade de adsorção dos materiais

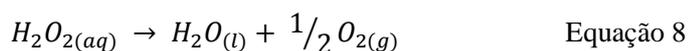
MATERIAL	$Q_{\max}$ (mg <sub>azul de metileno</sub> ·g <sup>-1</sup> catalisador)
ZrO <sub>2</sub>	30,6 ± 0,9
Zr/Fe 1,28%	54,3 ± 1,4
Zr/PVA/Fe 1,28%	27,9 ± 1,0
Zr/Fe 2,55%	24,6 ± 0,7
Zr/PVA/Fe 2,55%	60,6 ± 4,9

Analisando-se a capacidade máxima de adsorção dos materiais é possível notar que os mesmos apresentaram boa capacidade de adsorção do corante, provavelmente devido ao fato de apresentarem uma área superficial elevada. Nota-se também que os materiais Zr/Fe 1,28% e Zr/PVA/Fe 2,55% demonstraram capacidade de adsorção maior que a da zircônia pura, porém, nos materiais Zr/PVA/Fe 1,28% e Zr/Fe 2,55% essa capacidade diminuiu.

## 4.2 Testes catalíticos

### 4.2.1 Decomposição de peróxido de hidrogênio

Na tentativa de se comprovar a capacidade dos materiais em decompor  $H_2O_2$ , uma vez que ele sofre reação de decomposição na presença de metais com propriedades redox, com a possível formação de radicais oxidantes, foram realizados experimentos de decomposição do peróxido de hidrogênio, observando-se o volume de  $O_2$  formado, de acordo com a Equação



O volume de  $O_2$  formado pela decomposição permite avaliar, de forma indireta, a capacidade de um determinado catalisador na geração de radicais intermediários  $\bullet OH$  e, conseqüentemente, sua capacidade de oxidação de compostos orgânicos.

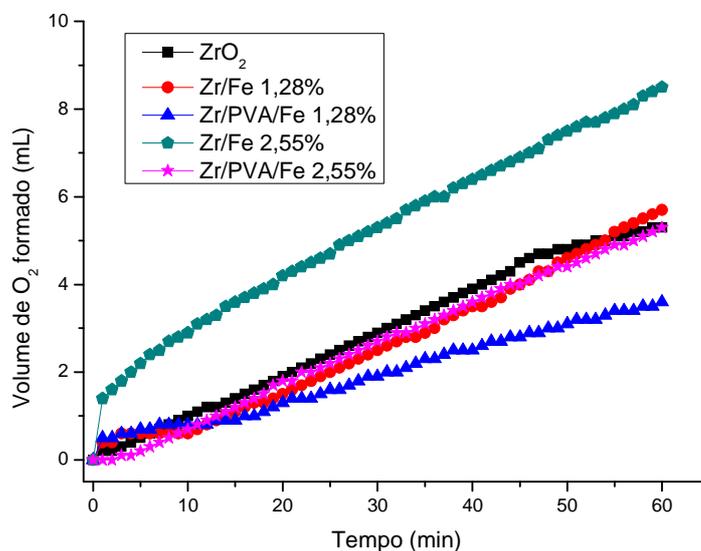


Figura 21 Volume de O<sub>2</sub> produzido na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença dos catalisadores estudados

Na Figura 21, observa-se que os materiais apresentaram os seguintes volumes de O<sub>2</sub> liberados.

Tabela 6 Valores de O<sub>2</sub> liberados pelos materiais

MATERIAL	VOLUME DE O <sub>2</sub> LIBERADO (mL.h <sup>-1</sup> )
ZrO <sub>2</sub>	5,3
Zr/Fe 1,28%	5,7
Zr/PVA/Fe 1,28%	3,6
Zr/Fe 2,55%	8,5
Zr/PVA/Fe 2,55%	5,3

Apesar de a zircônia, por si só, apresentar um potencial oxidativo considerável, a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é acelerada na medida em que se aumenta o teor de ferro dos materiais. Estes resultados indicam claramente que a presença do ferro na estrutura da zircônia tem papel importante no processo de

transferência de elétron para a formação de um maior número de espécies oxidantes ( $\bullet\text{OH}$ ) e contribuindo para uma maior decomposição. Porém, a adição de PVA provocou diminuição desse potencial.

#### 4.2.2 Teste de degradação de azul de metileno

O potencial oxidativo dos materiais foi analisado por meio da degradação de uma solução de  $100 \text{ mgL}^{-1}$  de azul de metileno na presença de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), monitorando-se a descoloração da solução através de equipamento de UV-vis. Para efeito comparativo, foi realizado um teste de adsorção dos materiais (ausência de peróxido). Na Figura 22 apresentam-se os perfis de descoloração dessa solução na presença e na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

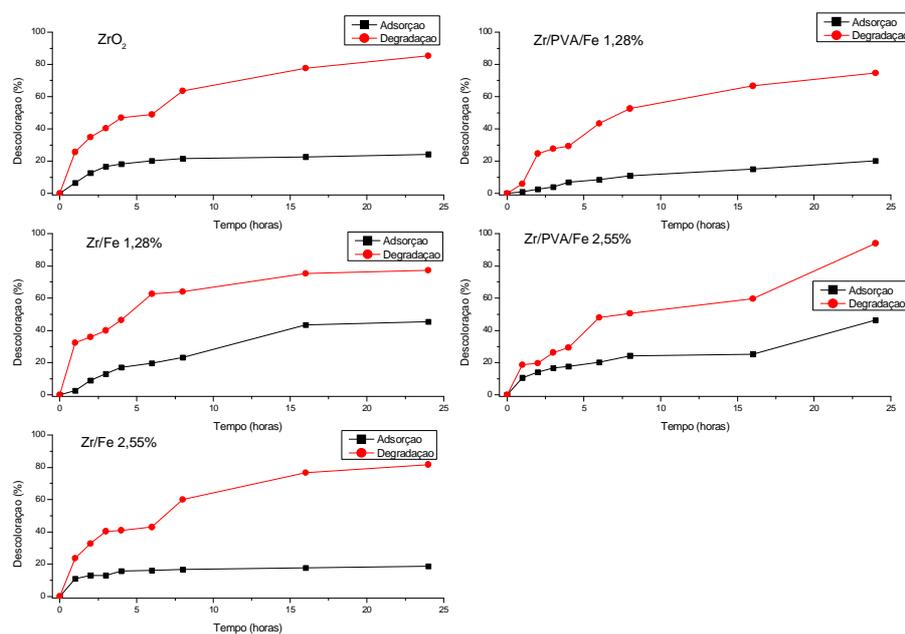


Figura 22 Cinéticas de adsorção/degradação de azul de metileno dos materiais

Os materiais mostram uma capacidade de descoloração da solução de azul de metileno considerável. O material que apresentou uma porcentagem de descoloração maior em relação à adsorção e à degradação do corante foi o Zr/PVA/Fe 2,55%, que teve descoloração de 46,5% e 93,9%, respectivamente, como pode ser visto na Tabela 7. Nesse material, apesar de ter uma menor área superficial específica, quando comparado aos demais, seus sítios catalíticos podem estar mais disponíveis. Como os materiais apresentaram mesoporos e elevada área superficial, sugere-se que esteja ocorrendo tanto o fenômeno de adsorção quanto degradação, então, se este fato for levado em consideração, o material Zr/Fe 2,55% apresentou degradação maior (adsorção – degradação = 63,1%).

A capacidade de adsorção da molécula de azul de metileno pode estar relacionada com a capacidade da molécula adsorvida em reagir com a superfície do material, uma vez que esse é um corante catiônico. Já a sua degradação pode estar relacionada ao teor de ferro presente nessa amostra, uma vez que reações do tipo Fenton ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) são favorecidas com o aumento da quantidade de ferro.

Tabela 7 Porcentagem de descoloração dos materiais na adsorção e na degradação de uma solução de  $100\text{mgL}^{-1}$  de azul de metileno

<b>MATERIAL</b>	<b>ADSORÇÃO</b>	<b>DEGRADAÇÃO</b>
ZrO <sub>2</sub>	24,2	85,4
Zr/Fe 1,28%	45,5	77,3
Zr/PVA/Fe 1,28%	20,2	74,7
Zr/Fe 2,55%	18,7	81,8
Zr/PVA/Fe 2,55%	46,5	93,9

### 4.2.3 Esterificação de Fischer

As reações de esterificação foram realizadas com ácido isopentoico e etanol, sob refluxo a 100°C, por 32 horas e monitoradas por CG-FID. Para efeito comparativo, foi realizado também um ensaio com ácido mineral (HCl), que foi adicionado para conter quantidade semelhante de mmol de H<sup>+</sup> que os catalisadores estudados. Foi observado que os mesmos reagem cerca de cem vezes menos que o ácido mineral, o que já era esperado, uma vez que sólidos ácidos são menos ativos que catalisadores homogêneos.

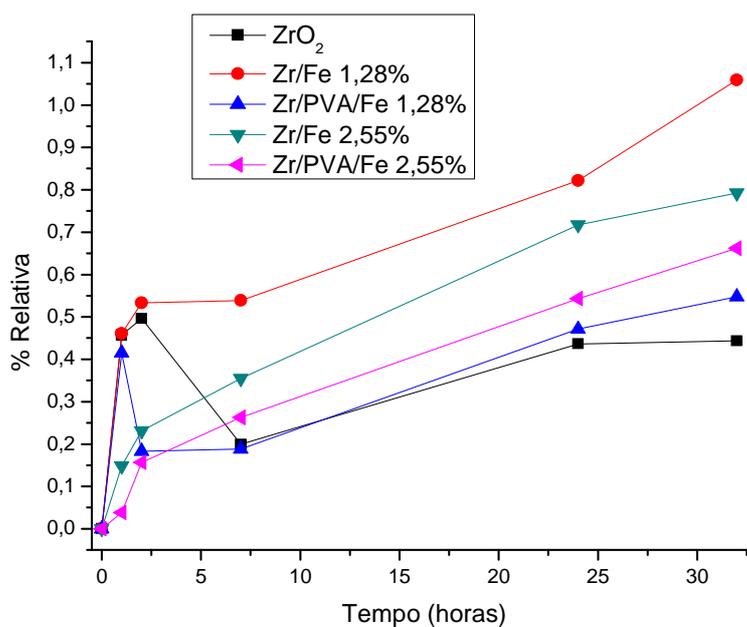
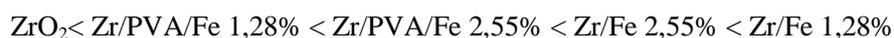


Figura 23 Cinéticas de esterificação dos materiais

A partir do pico no cromatograma referente à formação do éster, construíram-se as cinéticas de esterificação com a porcentagem relativa entre os catalisadores e o HCl (Figura 23). Nota-se que, com 32 horas, a reação não

atingiu o equilíbrio, porém, no tempo analisado, o material Zr/Fe 1,28% destaca-se dos demais, conseguindo uma maior conversão. Apesar de este material ter apresentado menor quantidade de sítios ácidos de Bronsted ( $0,8653 \text{ mmH}^+ \text{ g}^{-1}$  catalisador), quando analisado por titulação, a força desses sítios pode ter sido intensificada durante a reação justificando seu melhor rendimento. Esse material apresentou também uma área superficial maior que os demais, o que também pode ter auxiliado nesse rendimento. Todos os materiais apresentaram conversão maior que a zircônia pura, em que se pode considerar a seguinte ordem de rendimento:



Pelo fato de os materiais apresentarem fase tetragonal, como visto na análise de raios X, acredita-se que possuam hidroxilas tipo II (um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de zircônio), como visto no trabalho de Jung e Bell (2000) e, por terem sido calcinados a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura em que não ocorre a remoção das hidroxilas para a formação de sítios de Lewis, espera-se que esses catalisadores se comportem como um ácido de Bronsted, como foi observado por Gupta e Paul (2014). Diante desses fatos, o seguinte mecanismo de reação foi proposto:

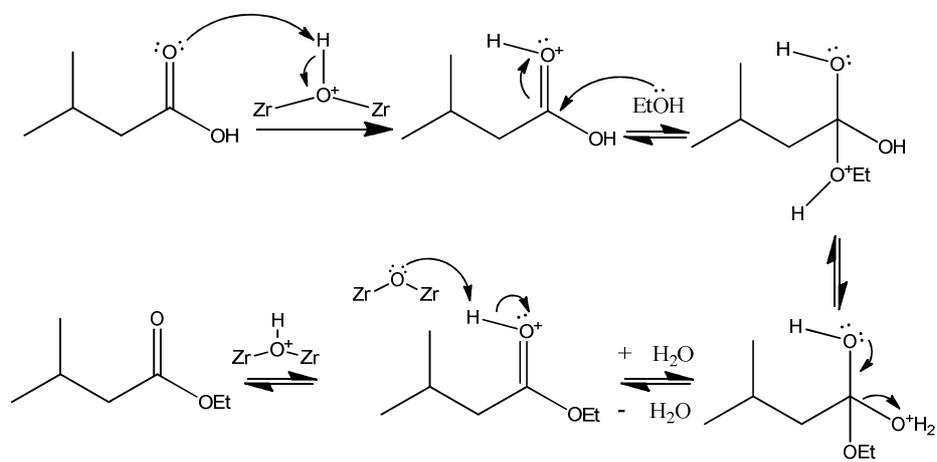


Figura 24 Mecanismo proposto para a reação de esterificação

## 5 CONCLUSÃO

O álcool polivinílico (PVA) foi utilizado por ser um polímero sintético de baixo custo, não tóxico e solúvel em água, no intuito de imobilizar as partículas de ferro nos catalisadores e dificultar o crescimento dos cristais, promovendo partículas menores e uma área superficial maior. Porém, esse objetivo não foi alcançado, uma vez que o PVA na presença da base não foi solubilizado, formando um aglomerado e, conseqüentemente, os materiais tratados com PVA obtiveram uma área superficial menor, quando comparada à de outros materiais.

Este trabalho proporcionou a produção de catalisadores com uma área superficial elevada, comprovada pelo método BET (na faixa de 168 a 257 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), que pode ser considerada significativa para sua aplicação em catálise. A presença de ferro nos materiais modificados foi comprovada por energia dispersiva de raios X, difração de raios X e redução à temperatura programada, podendo-se concluir que não houve formação de fase de ferro segregada, indicando a dopagem.

Os materiais sintetizados apresentam-se como catalisadores bifuncionais possuindo tanto propriedades redox quanto ácidas, evidenciadas nos testes realizados. Eles apresentaram eficiência na remoção de corantes provenientes da contaminação de águas poluídas oriundas das indústrias têxteis, descoloração de 74,74% a 93,93% de uma solução 100mg.L<sup>-1</sup> de azul de metileno, além de serem capazes de atuar em reações de esterificação.

Analisando-se tanto a propriedade redox quanto a acidez, percebe-se que o material Zr/Fe 2,55% foi o que apresentou um melhor desempenho nas duas propriedades, uma vez que foi o terceiro melhor catalisador em relação à porcentagem de descoloração de azul de metileno e obteve o segundo melhor

desempenho na reação de esterificação em que estava sendo verificada sua propriedade ácida.

## REFERÊNCIAS

AN, H. et al. Effect of preparation conditions on the catalytic performance of Cu-Fe/ZrO<sub>2</sub> for the synthesis of DPU from aniline and CO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 255, p. 266-273, Nov. 2014.

ANNUAR, N. H. R. et al. Cumene cracking over chromium oxide zirconia: effect of chromium(VI) oxide precursors. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 475, n. 1, p. 487-496, May 2014.

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

BARBERA, K. et al. The role of oxide location in HMF etherification with ethanol over sulfated ZrO<sub>2</sub> supported on SBA-15. **Journal of Catalysis**, New York, v. 323, n. 1, p. 19-32, 2015.

BERGAMASCHI, V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia: uso e reforma a vapor de etanol para a obtenção de hidrogênio**. São Paulo: USP, 2005. 169 p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAPEL, F.; MOURE, C.; DURÁN, P. Structural characterization and mixed conductivity of TiO<sub>2</sub>-doped ceria stabilized tetragonal zirconia. **Ceramics International**, Faenza, v. 28, n. 6, p. 627-636, 2002.

CARVALHO, K. T. G. **Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: estudo por cálculos teóricos e evidências experimentais**. 2009. 87 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CERRATO, G. et al. A surface study of monoclinic zirconia (m-ZrO<sub>2</sub>). **Surface Science**, Amsterdam, v. 377/379, n. 1, p. 50-55, 1997.

CHEN, S. et al. Study on the structure, acidic properties of V-Zr nanocrystal catalysts in oxidative dehydrogenation of propane. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 289, n. 1, p. 316-325, Jan. 2014.

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

CHUAH, G. K. et al. The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 145, n. 1/2, p. 267-284, 1996.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Massachusetts: A. Wesley 1978. 531 p.

DUPONT, J. A catálise no brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p.12-13, 2002. Suplemento 1.

GONG, S. W. et al. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by picolinic acid modified 12-tungstophosphoric acid. **Applied Energy**, London, v. 134, n. 1, p. 283-289, Jan. 2014.

GONZALEZ-OLMOS, R. et al. Hydrophobic Fe-Zeolites for removal of MTBE from water by combination of adsorption and oxidation. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 47, n. 5, p. 2353-2360, Mar. 2013.

GOPALAN, R.; CHANG, C. H.; LIN, Y. S. Thermal stability improvement on pore and phase structure of sol-gel derived zirconia. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 30, n. 12, p. 3075-3081, June 1995.

GUPTA, P.; PAUL, S. Solid acids: green alternatives for acid catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 236, n. 1, p. 153-170, Jan. 2014.

HENAO, J. D.; WEN, B.; SACHTLER, W. M. H. Characterization of iron catalysts prepared by chemical vapor deposition on nonzeolitic supports. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 109, n. 6, p. 2055-2063, Feb. 2005.

HERMANEK, M. et al. Catalytic efficiency of Iron(III) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 129, n. 35, p. 10929-10936, 2007.

HERNANDEZ-PICHARDO, M. L. et al. High-throughput study of the iron promotional effect over Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts on the skeletal isomerization of n-hexane. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 431/432, n. 1, p. 69-78, 2012.

JUNG, K. T.; BELL, A. T. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 163, n. 1/2, p. 27-42, Apr. 2000.

KUBA, S. et al. Structure and properties of tungstated zirconia catalysts for alkane conversion. **Journal of Catalysis**, New York, v. 216, n. 1/2, p. 353-361, May 2003.

KULKOV, S. N. The structure transformations in nanocrystalline zirconia. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 575, n. 1/2, p. 109-112, May 2007.

KUWAHARA, Y.; FUJITANI, T.; YAMASHITA, H. Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated mesoporous zirconosilicates: influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performances. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 237, n. 1, p. 18-28, Nov. 2014.

LI VAGE, J.; DOI, K.; MAZIERES, C. Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 51, p. 349-353, 1968.

LOFTEN, T.; BLEKKAN, E. A. Isomerisation of n-hexane over sulphated zirconia modified by noble metals. **Applied Catalysis A-General**, Amsterdam, v. 299, p. 250-257, Jan. 2006.

LU, Y. et al. Rectorite-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites: assembly, characterization, adsorption and photodegradation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 255, p. 49-54, Nov. 2014.

MOHAMMAD, S.; MOHAMMAD, I. Pt/ZrO<sub>2</sub>: an efficient catalyst for aerobic oxidation of toluene in aqueous solution. **Chinese Journal of Chemistry**, Beijing, v. 28, n. 11, p. 2216-2220, Nov. 2010.

NAWROCKI, J. et al. Chemistry of zirconia and its use in chromatography. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 657, n. 2, p. 229-282, Dec. 1993.

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.

NIKKANEN, J. et al. Synthesis of carbon nanotubes on Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanopowder. **Powder Technology**, Lausanne, v. 266, p. 106-112, Nov. 2014.

OKAMOTO, S. Structure of delta-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, New York, v. 51, n. 10, p. 594-598, Oct. 1968.

OKAMOTO, Y.; GOTOH, H. Copper-zirconia catalysts for NO-CO reactions. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 36, n. 1, p. 71-79, Apr. 1997.

PARK, E. Y. et al. Preparation of a composite of sulfated zirconia/metal organic framework and its application in esterification reaction. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Seoul, v. 35, n. 6, p. 1659-1664, June 2014.

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.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 41, n. 1/3, p. 129-137, May 1998.

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.

ROSS, J. R. H. **Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications**. Amsterdam: Elsevier, 2011. 222 p.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Assessment of mesoporosity. In: ROUQUEROL, F. et al. (Ed.). **Adsorption by powders and porous solids**. London: Academic, 1999. p. 191-217.

RUIZ-ROSAS, R. et al. Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 187, n. 1, p. 77-87, June 2012.

SONG, X.; SAYARI, A. Sulfated zirconia-based strong solid-acid catalysts: recent progress. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, New York, v. 38, n. 3, p. 329-412, 1996.

SOUZA, A. M. G. P. **Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificado por óxido de tungstênio e molibdênio contendo**

**platina para a reação de isomerização de n-parafinas.** 2007. 215 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics.** 2<sup>nd</sup> ed. London: Magnesium Elektron, 1986. 56 p.

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. 1/3, p. 335-341, Aug. 2008.

SUNDH, A.; SJÖGREN, G. Fracture resistance of all-ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering. **Dental Materials**, Kidlington, v. 22, n. 8, p. 778-784, Aug. 2006.

TANABE, K. Surface and catalytic properties of ZrO<sub>2</sub>. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 13, n. 3/4, p. 347-364, 1985.

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, 2011.

WANG, C.; LIU, H.; SUN, Z. Heterogeneous photo-fenton reaction catalyzed by nanosized iron oxides for water treatment. **International Journal of Photoenergy**, Cairo, v. 2012, p. 1-10, 2012.

WANG, Q. et al. Synthesis of crack-free monolithic ZrO<sub>2</sub> aerogel modified by SiO<sub>2</sub>. **Journal of Porous Materials**, Boston, v. 21, n. 2, p. 127-130, Apr. 2014.

WROBLESKI, J. T.; BOUDART, M. Preparation of solid catalysts: an appraisal. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 15, n. 3/4, p. 349-360, Oct. 1992.

YOUN, M. H. et al. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on Ce-modified mesoporous zirconia: effect of Ce/Zr molar ratio. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 33, n. 19, p. 5052-5059, Oct. 2008.