

ESTUDO DE CATALISADORES DE ZrO_2 MODIFICADOS COM METAIS ALCALINOS TERROSOS APLICADOS À REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE ISOPROPANOL

R. A. C. REIS¹, J. D. A. BELLIDO¹, N. ESSAYEM² e D. P. FABIANO¹

¹ Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Engenharia Química e Estatística

² Université Lyon 1 - Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon

E-mail para contato: demian@ufsj.edu.br

RESUMO – O óxido de zircônio (ZrO_2) apresenta três estruturas cristalinas conhecidas: a monoclínica (estável até 1200°C), a tetragonal (estável desde 1200°C até 1900°C) e a cúbica (estável acima de 1900°C), sendo que as duas últimas podem ser estabilizadas à temperatura ambiente pela presença de aditivos como os metais alcalinos terrosos. No presente trabalho foram adicionados à estrutura do ZrO_2 os seguintes aditivos: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} (com 5% em massa molar). Estas modificações no ZrO_2 alteram suas propriedades bem como sua basicidade, implicando no desempenho desses catalisadores na conversão e seletividade de produtos em reações orgânicas. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios x e testados na reação de decomposição do isopropanol. Foi verificado que os catalisadores necessitam de um processo de ativação prévia para a dessorção dos componentes adsorvidos sobre seus sítios básicos. Para o sistema reacional utilizado na decomposição do isopropanol, foi realizada a ativação do catalisador *in situ*. Assim, observaram-se conversões de isopropanol em torno de 30% a 300°C e conversões acima de 65% entre 350 e 400°C, com a formação de propeno, acetona, éter diisopropílico e hidrogênio. A seletividade para esses produtos confirmou a presença de sítios ativos básicos nas estruturas sintetizadas, embora a estrutura não modificada de dióxido de zircônio também apresentou seletividades iguais ou superiores em relação aos demais catalisadores.

1. INTRODUÇÃO

Muitos estudos têm sido realizados para a produção de catalisadores sólidos básicos para a promoção de reações orgânicas de interesse. Uma reação utilizada nos estudos sobre as propriedades ácidas e/ou básicas em óxidos metálicos é a reação de decomposição de isopropanol, que dependendo da natureza e força dos sítios ativos do catalisador, forma diferentes produtos como a acetona, pela reação de desidrogenação, e o propileno e éter diisopropílico como produto de desidratação (Cortes e Meira, 2008). Segundo Gervasini *et al.* (1997 *apud* Cortes e Meira, 2008) a decomposição do isopropanol pode ocorrer por três diferentes mecanismos, E_1 , E_2 e E_{1B} . Dependendo das propriedades ácido-base do catalisador, a desidratação do isopropanol pode acontecer via mecanismos E_{1B} ou E_2 (Cortes e Meira, 2008), conforme apresentado na Figura 1.

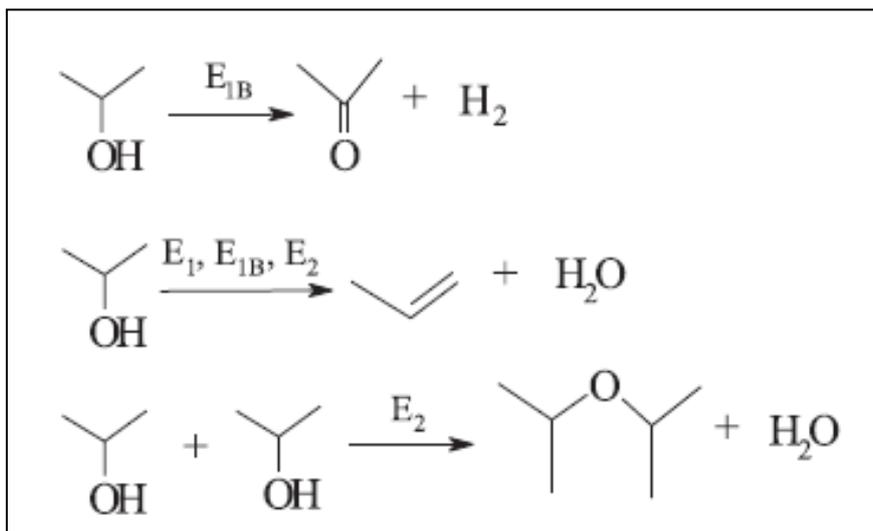


Figura 1– Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol (Cortez e Meira, 2008).

Nesse sentido, catalisadores básicos foram sintetizados a partir de óxido de zircônio. O óxido de zircônio é um material que apresenta características singulares e suas propriedades físicas e químicas favorecem a aplicação em vários campos de interesse, tanto industrial, como acadêmico. Dentre suas propriedades, destaca-se a estabilidade térmica, que é um fator chave para manter sua porosidade e área superficial quando submetido a altas temperaturas. O ponto de fusão é elevado (2700°C), apresenta baixa condutividade térmica e é resistente à corrosão, sendo utilizado para pigmentos cerâmicos, materiais piezo-eletrônicos e sensores de oxigênio (Bellido, 2008). O ZrO_2 possui três estruturas cristalinas conhecidas: a monoclinica (estável até 1200°C), a tetragonal (estável desde 1200°C até 1900°C) e a cúbica (estável acima de 1900°C), sendo que as duas últimas estruturas podem ser estabilizadas à temperatura ambiente pela presença de aditivos como Y^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} . A inclusão destes cátions aditivos origina um desbalanço da carga elétrica da rede pela substituição do cátion Zr^{4+} , que é compensada pela criação de vacâncias de oxigênio (Bellido, 2008). Estas modificações no ZrO_2 alteram suas propriedades como: aumento na estabilização de fases cristalinas, aumento da basicidade e de sua condutividade iônica, propriedade esta que tem sido bastante estudada e muitos trabalhos demonstram sua vantagem principalmente em cerâmicas e eletrólitos sólidos (Bellido, 2008; Kilner, 1983 *apud* Bellido, 2008). A modificação do dióxido de zircônio com aditivos origina vacâncias de oxigênio com carga efetiva positiva, que podem atuar como centros eletrofílicos, podendo ativar moléculas oxigenadas (Takeguchi *et al.*, 2003 *apud* Bellido, 2008), Dow e Huang, 1996 *apud* Bellido, 2008; Silver *et al.*, 1989 *apud* Bellido, 2008).

2. OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho foram (a) sintetizar os catalisadores $\text{M}^{2+}/\text{ZrO}_2$, sendo que M^{2+} representam 4 cátions do Grupo 2A da Tabela Periódica [magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr), bário (Ba)]; (b) caracterizar os materiais sintetizados por difração de raios x e (c) testar cataliticamente os materiais sintetizados na reação de decomposição do isopropanol.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados utilizando a metodologia descrita por Bellido (2008), que consistiu em um método de polimerização. Inicialmente, foi preparada uma solução de $ZrO_2 \cdot CO_2 \cdot 1,5H_2O$ em ácido cítrico concentrado a quente sob agitação. A proporção de etileno glicol e ácido cítrico foi de 1 mol do cátion Zr^{4+} para 3 mols de ácido cítrico e uma relação de massa de 60:40 entre o ácido cítrico e o etileno glicol para a formação da resina polimérica. A solução ácida contendo os cátions Zr^{4+} foi incorporada à mistura de etileno glicol/ácido cítrico gerando uma resina translúcida. A inclusão do aditivo foi realizada na etapa anterior à polimerização. Foram adicionadas diferentes soluções aquosas dos sais dos aditivos (sais de magnésio, cálcio, estrôncio e bário), além da preparação do branco contendo apenas o óxido de zircônio. Utilizou-se uma porcentagem de 5% em massa molar de cada aditivo catiônico com relação ao ZrO_2 , com o objetivo de formar as vacâncias de oxigênio e consequente aumento da basicidade dos materiais. A resina com a solução de ZrO_2 e dos aditivos foi mantida sob agitação a $60^\circ C$ por 15 min para a sua homogeneização. Posteriormente, foi aquecida a $120^\circ C$ sob um banho de areia, por 24 h, para iniciar o processo de polimerização. O polímero, então, foi levado à estufa para a total eliminação da água remanescente, por 12 h a $80^\circ C$. A decomposição química do polímero foi feita a $500^\circ C$ por 3h, com uma rampa de $2^\circ C \cdot min^{-1}$, e, finalmente, a $700^\circ C$ por 3h com a mesma velocidade de aquecimento, para a estabilização do cristal formado. O material foi retirado na forma de um pó branco que foi levado a uma peneira granulométrica de $60 \mu m$ (Bertel[®]).

3.2. Caracterização dos catalisadores - difração de raios x

Medidas de difração de raios x foram realizadas para determinar as diferentes fases cristalinas presentes, tanto nos suportes, como nos catalisadores. A difração de raios x foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 instalado no IRCE-Lyon. A análise emprega o método do pó e utiliza radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda_{Cu-K\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$), tensão de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de níquel. As amostras foram varridas em ângulos pequenos na faixa de 2θ entre 10 e 80° , com velocidade do goniômetro de $2,0^\circ \cdot min^{-1}$.

3.3. Testes catalíticos

Inicialmente foi realizado um processo de ativação do catalisador (*in situ*). O processo consistiu na passagem de fluxo de nitrogênio a $400^\circ C$ por 2 h, com rampa de aquecimento de $(10^\circ C \cdot min^{-1})$. A ativação foi realizada com o objetivo de remover as espécies moleculares adsorvidas sobre os sítios ativos do catalisador.

Após a ativação do catalisador, uma corrente de gasosa de nitrogênio ($2 \text{ L} \cdot h^{-1}$) saturada com isopropanol a $0^\circ C$ foi passada sobre o catalisador durante 3 min a uma temperatura constante. A corrente gasosa resultante foi analisada em dois cromatógrafos Shimadzu simultaneamente, um com uma coluna capilar e com o detector ionização de chama e o outro com uma coluna empacotada e detector de condutividade térmica (para análise de hidrogênio). Após a injeção no cromatógrafo a corrente gasosa de isopropanol foi interrompida e a temperatura do reator foi aumentada. Após estabilizar na nova temperatura o fluxo de isopropanol foi passado por mais 3

min sobre o catalisador e a mistura resultante foi novamente injetada no cromatógrafo. O procedimento foi repetido entre as temperaturas de 50 e 400°C, em intervalos de 50°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos catalisadores - difração de raios x

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios x da série de suportes M^{2+}/ZrO_2 sintetizados. Pode-se observar no DRX do ZrO_2 puro a presença de duas fases cristalinas, a fase tetragonal identificada pelos picos em $2\theta = 30,2; 34,3; 35,2; 50,2; 60,1; 62,9; 74,7$ e a fase monoclinica que apresenta picos característicos em $2\theta = 24,3; 28,2; 31,4$. A presença da fase monoclinica é decorrente da estabilidade térmica do ZrO_2 puro em temperaturas de até 1200°C (Bellido, 2008). Resultados similares são apresentados em estudos de evolução das diferentes fases do ZrO_2 (monoclinica e tetragonal) em função do tratamento térmico aplicado ao óxido (Tichit *et al.*, 1996 *apud* Bellido, 2008). Segundo Bellido (2008), a estrutura tetragonal pode ser estabilizada à temperatura ambiente pela presença de aditivos a partir da formação de uma solução sólida $MO-ZrO_2$ (onde M representa o metal alcalino utilizado como aditivo). Nesta solubilização há a geração de vacâncias de oxigênio, originadas para compensar a diferença de valência entre os cátions M^{2+} e Zr^{4+} . A partir da análise por difração de raios x, percebeu-se o desaparecimento da fase monoclinica a partir da inclusão dos cátions aditivos na estrutura do dióxido de zircônio, além da manutenção da fase tetragonal, conforme mostra a Figura 2.

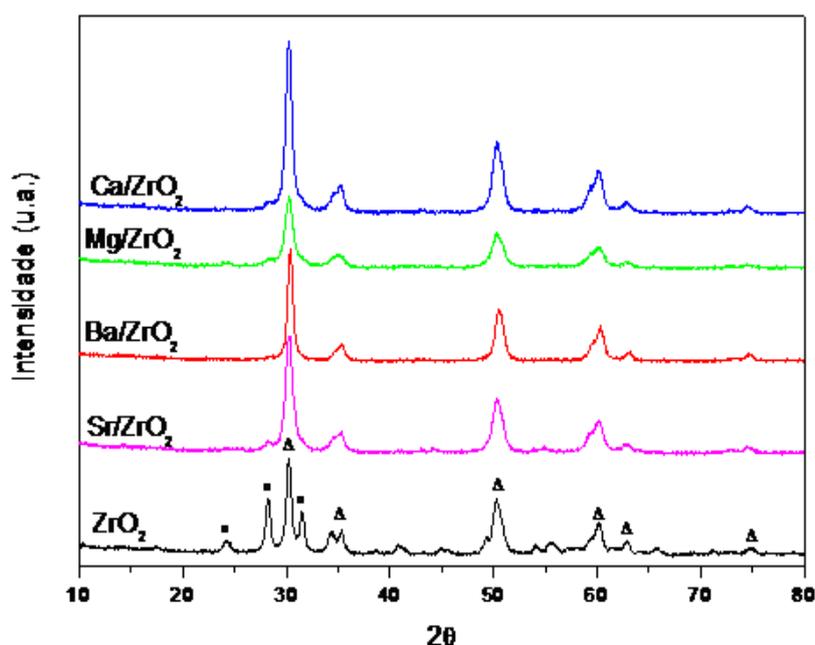


Figura 2 – Difratogramas de raios x dos suportes M^{2+}/ZrO_2 e ZrO_2 [(O) fase monoclinica, (Δ) fase tetragonal].

O tamanho médio dos cristais (D) foi determinado pela *Equação de Scherrer* e calculado a partir da largura a meia altura (FWHM) do pico principal ($2\theta = 30^\circ$), plano (111). Os resultados são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 – Largura a meia altura do pico principal do difratograma de raios x (FWHM) e valores para os diâmetros médios dos cristalitos dos materiais sintetizados.

Material	FWHM (rad)	D (nm)
ZrO ₂	0,012	12,3
Mg/ZrO ₂	0,018	8,2
Ca/ZrO ₂	0,013	10,8
Sr/ZrO ₂	0,016	9,1
Ba/ZrO ₂	0,011	13,0

De uma forma geral, todos os materiais apresentaram tamanhos de partículas (cristalitos) próximos, na escala nanométrica entre 8,2 e 13,0 nm. Portanto, tamanho dos cristalitos não é uma variável de grande influência na atividade catalítica relativa entre os materiais sintetizados.

4.2 Caracterização dos catalisadores - difração de raios x

No teste catalítico, a conversão do isopropanol resultou nos produtos indicados no mecanismo para a decomposição do isopropanol apresentados na Figura 1. Os resultados de conversão de isopropanol e das seletividades para acetona, propeno e éter diisopropílico são apresentados na Figura 3(a), 3(b), 3(c) e 3(d), respectivamente.

Observa-se, pela Figura 3(a) uma conversão do isopropanol em torno de 10% entre 50 e 250°C, porém essa conversão também é observada pela reação sem catalisador, ou seja, a conversão do isopropanol observada pode ser devida ao efeito da temperatura e não do catalisador, com seletividades para acetona e propileno.

A partir de 300°C observa-se o aumento da conversão do isopropanol devido à presença dos catalisadores, atingindo conversões próximas a 100% a 400°C. Segundo Cortez e Meira (2008), a formação do propileno pelo mecanismo E_{1B} (Figura 1) requer sítios ácidos e básicos de forças desbalanceadas, isto é, sítios ácidos de Lewis fracos e bases de Brönsted fortes, e a formação de acetona ocorre sobre sítios básicos fortes. Pelo mecanismo E₂, ocorre a formação de propileno e éter diisopropílico sobre sítios ácidos de Lewis e sítios básicos de forças médias ou fortes. Portanto, a partir de 300°C conversões acima de 20% de isopropanol e seletividades em torno de 20% para a acetona foram observadas. A seletividade para o propeno tende a aumentar o que ratifica a basicidade dos catalisadores sintetizados e que é reforçada pelos estudos de Cortez e Meira (2008). Essas reações passam a ocorrer a partir dos mecanismos E_{1B} (favorecido por bases de Brönsted fortes) e da intensificação do mecanismo E₂ (favorecido por sítios ácidos de Lewis fracos e bases de Lewis médias e fortes), o que pode ser observada pela pequena formação de éter diisopropílico (Figura 3(d)).

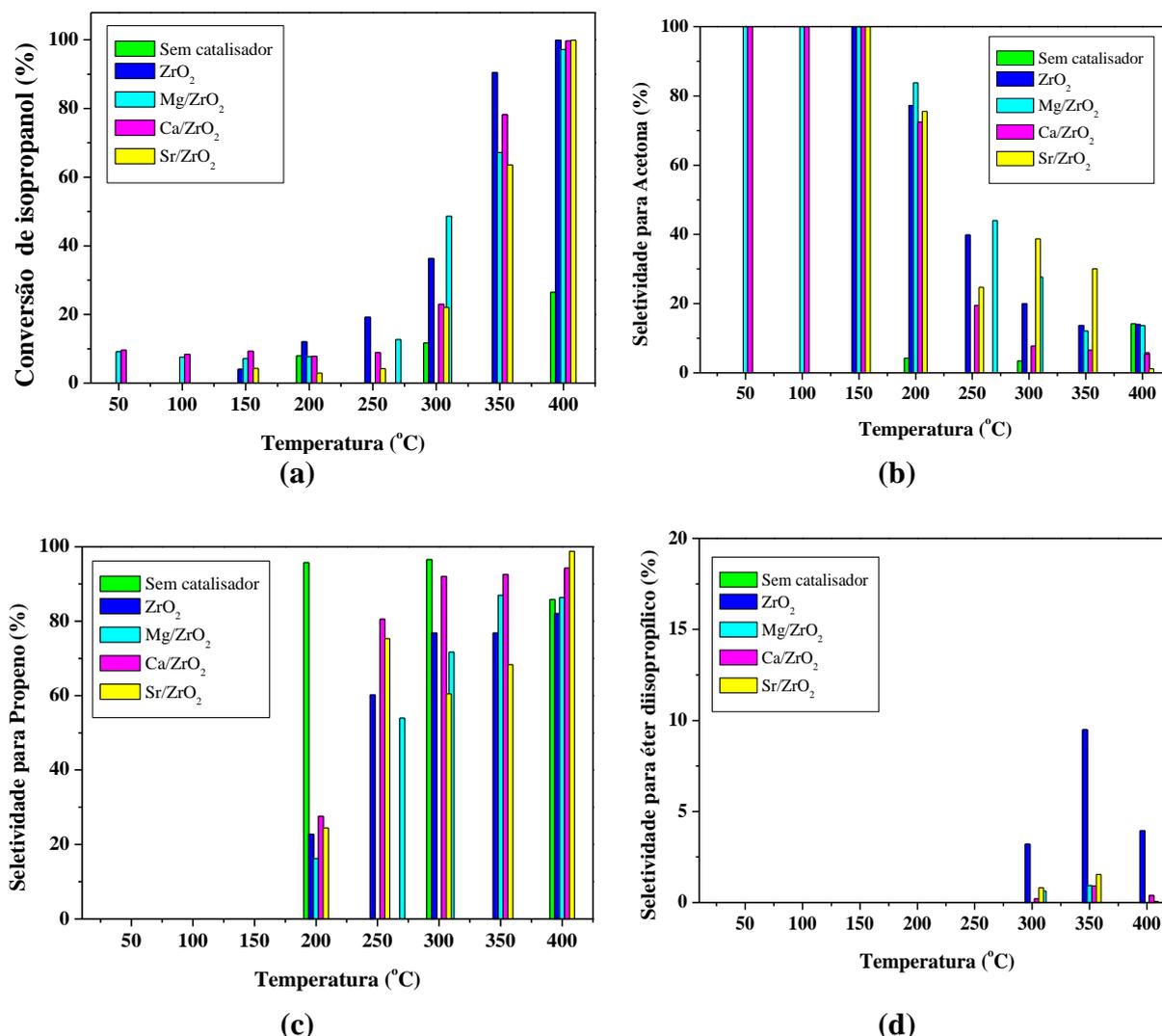


Figura 3 - (a) Conversão de isopropanol a diferentes temperaturas e seletividades para a formação de (b) acetona, (c) propeno e (d) éter diisopropílico.

A estrutura da ZrO₂ (não modificada pelos metais alcalinos) também apresentou sítios básicos com conversões e seletividades próximas ou superiores aos demais materiais sintetizados, observou-se que a inclusão dos aditivos, em determinadas faixas de temperaturas, influenciou negativamente na atividade catalítica.

5. CONCLUSÃO

Os materiais foram sintetizados e caracterizados a partir da análise por difração de raios x, verificando-se o desaparecimento da fase monoclinica e estabilização da fase tetragonal, o que confirmou a formação de vacâncias. Dessa forma, os catalisadores sintetizados foram testados na reação de decomposição do isopropanol. Os catalisadores passaram por um processo de ativação *in situ*, removendo espécies adsorvidas sobre os seus sítios ativos e formando os produtos de reação esperados devido aos sítios básicos do catalisador. Observou-se que entre 250 e 400°C a

reação ocorreu via mecanismos que são favorecidos pela presença de sítios básicos fortes de Brönsted e de Lewis, com a formação de acetona (reação de desidrogenação), propileno e éter diisopropílico (reação de desidratação). No entanto, a estrutura não modificada de dióxido de zircônio apresentou boas conversões de reagentes e seletividades próximas ou superiores às estruturas modificadas, o que significou a existência de sítios básicos nessa estrutura e a possibilidade de utilização do dióxido de zircônio não modificado para reações orgânicas cujos mecanismos necessitam de catalisadores com sítios ativos básicos.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao IRCE-Lyon - *Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon* pela disponibilização dos equipamentos e a UFSJ e a FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELLIDO, J. D. A., Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO₂ modificados aplicados em reações de reforma: *Tese de doutorado*. Instituto de Química. Universidade Federal de São Carlos. 2008.
- CORTEZ, G. G.; MEIRA, D. M., Síntese, caracterização e avaliação catalítica de VO_x/Mg_yAlO_x na reação de decomposição do isopropanol. *Química Nova*, vol. 31, n. 6, p.1290-1295, 2008.
- DOW, W.; WANG, Y.; HUANG, T.-J. Ytria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst. I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction. *Journal of Catalysis*, v. 160, p. 155–170, 1996.
- GERVASINI, A.; FENYVEST, J.; AUROX, A.; Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition . *Catalysis Letters*, vol.43, p. 219-228, 1997.
- KILNER, J.A. Fast anion transport in solids. *Solid State Ionics*, v. 8, p. 201–207, 1983.
- SILVER, R.G.; HOU, C.J.; EKERDT, J.G. The role of lattice anion vacancies in the activation of CO and as the catalytic site for methanol synthesis over zirconium dioxide and yttria-doped zirconium dioxide. *Journal of Catalysis*, v. 118, p. 400-416, 1989.
- TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S.N.; INOUE, M.; EGUCHI, K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO-CeO₂-ZrO₂ solid solution. *Applied Catalysis A: General*, v. 240, p. 223-233, 2003.
- TICHIT, D.; ALAMI, D. E.; FIGUERAS, F. Preparation and anion exchange properties of Zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v. 145, p. 195-210, 1996.