

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Catalisadores Au/m-ZrO₂ aplicados na conversão direta do etanol em acetato de etila: Efeito do grau de recobrimento do suporte nas propriedades catalíticas”

Murillo Cardoso Ribeiro*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques

* bolsista CNPQ

São Carlos - SP

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Murillo Cardoso Ribeiro, realizada em 26/04/2018:

Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques
UFSCar

Profa. Dra. Katia Jorge Ciuffi
UNIFRAN

Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti
UNESP

Profa. Dra. Priscila Destro
UFSCar

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta
UFSCar

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas.

*Isso é perfeitamente aceitável, elas são a
abertura para achar as que estão certas”.*

(Carl Sagan)

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez. ”

(George Bernard Shaw)

“Os investimentos em conhecimento geram os melhores dividendos”

(Benjamin Franklin)

Dedico este trabalho, bem como todas as minhas
demais conquistas, à minha amada família.
Sem vocês nada disso teria acontecido.

AGRADECIMENTOS:

Agradeço, primeiramente, a Deus que me dá diariamente o dom da vida e saúde suficiente para desempenhar o meu trabalho.

À minha orientadora profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques pela orientação desta tese e por toda amizade e cumplicidade durante esse período.

Aos professores Dr. José Maria Corrêa Bueno e Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo pelas imensas contribuições e discussões. Ao professor Dr. José Maria Corrêa Bueno gostaria também de agradecer pela disponibilização dos laboratórios de catálise no DEQ-UFSCar.

Ao professor Petter Hammer e ao laboratório de espectroscopia de fotoelétrons do IQA-Unesp pelas análises de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Ao Laboratório Nacional de luz Síncrotron (LNLS) pela disponibilização dos seus laboratórios.

Agradeço também a todos os professores envolvidos na minha formação pessoal e acadêmica, sobretudo aos meus primeiros orientadores Marcio José da Silva (DQ-UFV) e Alzir Azevedo Batista (DQ-UFSCar).

À UFSCar, ao DEQ ao DQ e ao PPGQ por terem proporcionado muitas experiências enriquecedoras e memoráveis.

Aos funcionários técnico-administrativo da Universidade Federal de São Carlos, em especial a Eudoro, Ademir e Oscar pelos serviços prestados na manutenção dos equipamentos e a Rômulo pelas medidas de área superficial.

Aos amigos do grupo de pesquisa: Waldir, Diego, Jorge, João Sobreira, Alexandre, Isabel, Alan Taschin, Lucas Marchini, Thais, José Lucas, Eduardo, Stefanie, Lais, Elaine e André pelo bom convívio e por toda ajuda. Em especial gostaria de agradecer à Taynara, Adriano Braga, Paula Caldas, Leticia, Priscila Destro, Camila e Pedro por toda ajuda prestada nos experimentos e operação da linha de trabalho.

Aos amigos Marcelo Montanha, Rodrigo, João Paulo, Legna, Wilmer, Katia Mara, Tiago, Claudia Rodrigues (*in memoriam*), Angélica, Marília, Fábio Delolo, Monize,

Lucas, Binho, Rogério, João Vitor, Karen, Leticia, Elaine, Alisson, Cassia, Camila, Max, Koiote, Taynara, Pedro, André e Diego pelo apoio e amizade.

Aos meus pais, Wellington Ribeiro e Adinéia Cardoso, pelos valores que me transmitiram ao longo da minha vida.

Aos meus irmãos, Rafaella, Cícero e Neto pelo amor incondicional e apoio constante, tão importantes nos momentos mais difíceis da minha vida.

À família da minha esposa por todo apoio prestado durante esses anos.

À minha esposa, a quem eu não poderei nunca agradecer o suficiente por toda paciência, atenção e carinho.

Ao meu filho, com quem aprendi a ver de um jeito diferente.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

A todas as pessoas que contribuíram de maneira direta e indireta para a realização deste trabalho.

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1- Reagentes e Gases utilizados nos experimentos realizados	28
TABELA 4.2- Coeficientes para o etanol na equação de Antoine	36
TABELA 4.3- Cálculo para a temperatura do banho e do fluxo de gás de arraste (He) para estudo do efeito da P_{EtOH} na conversão e seletividade ao produto na reação do etanol.....	36
TABELA 4.4- Parâmetros de operação do cromatógrafo a gás.	37
TABELA 4.5- Fatores de resposta térmica (RTR) para os componentes reacional.	38
TABELA 5.1- Resultados obtidos de composição química para as amostras preparadas	45
TABELA 5.2- Área superficial específica (S_{BET}) e volume de poros (V_p) dos suportes puros e dos catalisadores de ouro suportados.	47
TABELA 5.3- Parâmetros de EXAFS para o padrão Au^0 e para os catalisadores $\text{Au}/\text{m-ZrO}_2$ sintetizados com carga nominal de 5% em diferentes pH e em condição de reação.	51
TABELA 5.4- Posição das bandas de DRIFTS do CO adsorvido para as amostras reduzidas Au/ZrO_2 . (Regiões de bandas espectrais da m-ZrO_2).....	59
TABELA 5.5- Efeito da pressão parcial do etanol na atividade e seletividade dos catalisadores Au/ZrO_2 sintetizados com carga nominal de 5% de Au em diferentes pH. Teste catalítico isotérmico a 225°C	60
TABELA 5.6- Efeito da temperatura e do tempo de contato na atividade e seletividade dos catalisadores Au/ZrO_2 sintetizados com carga nominal de 5% de Au em diferentes pH.....	63
TABELA 5.7- Desempenho dos catalisadores de Au/ZrO_2 sintetizados com carga nominal de 1% em diferentes pH para a conversão do etanol. Reação foi feita com uma velocidade espacial de etanol de $13.5 \times 10^3 \text{ g s mol}^{-1}$ e $P_{\text{EtOH}} = 7.02 \text{ KPa}$	66
TABELA 5.8- Desempenho dos catalisadores de Au preparados em diferentes pH para a conversão do etanol e sua comparação com o catalisador controle Cu/ZrO_2 . Reação foi feita com uma velocidade espacial de etanol de $53.4 \times 10^3 \text{ g s mol}^{-1}$; $P_{\text{EtOH}} = 37.42 \text{ KPa}$	70

TABELA 5.9- Atividade e seletividade do catalisador 5.01%-Au/ZrO ₂ em função da velocidade espacial do etanol. Teste catalítico isotérmico a 200°C.	73
TABELA 5.10- Desempenho dos catalisadores de Au preparados em diferentes suportes para a conversão do etanol e sua comparação com outros catalisadores controle. Reação foi feita com uma velocidade espacial de etanol de $53.4 \times 10^3 \text{ g s mol}^{-1}$; $P_{\text{EtOH}} = 37.42 \text{ KPa}$	79
TABELA 5.11- Propriedade textural e teor real de Au para as amostras frescas e suporte puro.	80
TABELA 5.12- Resultados de XPS das amostras Au/m-ZrO ₂ tratadas a diferentes temperaturas.	85
TABELA 5.13- Parâmetros de EXAFS para o padrão Au ⁰ e para os catalisadores Au/m-ZrO ₂ tratados termicamente em He a diferentes temperaturas em condição de reação.	87
TABELA 5.14- Frequência de Turnover inicial para os catalisadores ativados a 200, 300, 400 e 600°C em He. Os catalisadores foram reduzidos em H ₂ a 200°C após serem ativados em He.	88

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1- Produção Mundial de Etanol, em bilhões de galões por ano, entre 2007 e 2015.	9
FIGURA 3.2- Concentração relativa dos complexos de ouro em relação ao pH da solução. Adaptado de Moreau et al. ⁷⁰	22
FIGURA 3.3- Estruturas cristalinas da ZrO ₂ : (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica. As esferas em azul e vermelho correspondem aos átomos de Zircônio e oxigênio, respectivamente. Adaptado de HAN e ZHU ⁸⁷	25
FIGURA 4.1- Esquema da linha de reação utilizada para execução dos testes catalíticos.	35
FIGURA 5.1- Difrátogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores à base de ouro.	46
FIGURA 5.2- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-HAADF e histogramas de distribuição de tamanho das NPs de Au para os catalisadores Au/m-ZrO ₂ sintetizados com carga nominal de 5% em diferentes pH.....	48
FIGURA 5.3- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-HAADF e histogramas de distribuição de tamanho das NPs de Au para os catalisadores Au/m-ZrO ₂ sintetizados com carga nominal de 1% em diferentes pH.....	49
FIGURA 5.4- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-DF e histogramas de distribuição de tamanho das NPs de Au para os catalisadores Au/SiO ₂ e Au/Mg(OH) ₂	50
FIGURA 5.5- Oscilações de EXAFS obtidas experimentalmente e o ajuste realizado no espaço em R e no espaço em K (figura interna) obtidos na borda L ₃ do ouro para os catalisadores Au/m-ZrO ₂ sintetizados com carga nominal de 5% em diferentes pH e em condição de reação.	53
FIGURA 5.6- Espectros de DRIFTS do CO adsorvidos sobre os catalisadores de Au/ZrO ₂ sintetizados com carga nominal de 5% em diferentes pH.	57
FIGURA 5.7- Espectros de DRIFTS do CO adsorvidos sobre os catalisadores de Au/ZrO ₂ sintetizados com carga nominal de 1% em diferentes pH.	58
FIGURA 5.8- Conversão do etanol (A) e seletividade a acetaldeído (B) em função da pressão parcial do etanol em atmosfera inerte a 225 °C.....	62

FIGURA 5.9- Seletividade a acetato de etila (A) e crotonaldeído (B) em função da pressão parcial do etanol reagente em atmosfera inerte a 225 °C.	62
FIGURA 5.10- Efeito da temperatura na conversão do etanol (A) e seletividade para Acetaldeído (B) $P_{EtOH} = 37,4 \text{ KPa}$	67
FIGURA 5.11- Seletividade para propanona (barra) e para acetato de etila (linha) em função da temperatura reacional $P_{EtOH} = 37,4 \text{ KPa}$	67
FIGURA 5.12- Efeito do tempo de contato na seletividade ao Acetato de etila e acetaldeído. Alto tempo de contato (A) e baixo tempo de contato (B) nos catalisadores de Au/ZrO_2 ($P_{EtOH} = 37,4 \text{ KPa}$).	68
FIGURA 5.13- Velocidade de formação do acetaldeído (A) e acetato de etila sobre os catalisadores Au/ZrO_2 com carga nominal de 5%. ($W/F = 0.7 \times 10^3 \text{ g.s.mol}^{-1}$ e $P_{EtOH} = 37,4 \text{ KPa}$).	69
FIGURA 5.14- Correlação entre a velocidade média e a fração da superfície da ZrO_2 coberta.	71
FIGURA 5.15- Resultados de conversão do etanol e seletividade para os principais produtos de conversão desse álcool em função do tempo de contato de alimentação do etanol reagente com o leito catalítico, utilizando 5.01%- Au/ZrO_2 como catalisador. Teste catalítico isotérmico a 200°C e $P_{EtOH} = 7.02 \text{ KPa}$	74
FIGURA 5.16- Conversão e seletividade em função do tempo transcorrido na reação de transformação direta do etanol em acetato de etila sobre o catalisador 5.01%- Au/ZrO_2 . Teste catalítico isotérmico a 200°C, $V_{spc} = 49.2 \times 10^3 \text{ g.s.mol}^{-1}$ e $P_{EtOH} = 7.02 \text{ KPa}$	75
FIGURA 5.17- Possível caminho reacional para a conversão do etanol sobre Au/ZrO_2	78
FIGURA 5.18- Difrátogramas de raios X da ZrO_2 monoclinica e dos catalisadores de Au/ZrO_2 tratados em diferentes temperaturas.....	81
FIGURA 5.19- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-HAADF e histograma de distribuição de tamanho das NPs de ouro para os catalisadores Au/m-ZrO_2 tratados termicamente em diferentes temperaturas.	82
FIGURA 5.20- Espectro de XPS do Au 4f dos catalisadores Au/m-ZrO_2 tratados em He a diferentes temperaturas.....	84

- FIGURA 5.21- Oscilações de EXAFS obtidas experimentalmente e o ajuste realizado no espaço em R e no espaço em K (figura interna) obtidos na borda L_3 do ouro para os catalisadores Au/m-ZrO₂ tratados em He a diferentes temperaturas.86
- FIGURA 5.22- DRIFTS-CO a - 60 °C (linha tracejada) e a 30 °C (linha cheia) dos catalisadores Au/m-ZrO₂ ativados a 200, 300, 400 e 600 °C.89
- FIGURA 5.23- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-HAADF e histograma de distribuição de tamanho das NPs de ouro para os catalisadores Au/m-ZrO₂ tratados termicamente a 200 e 600°C antes e após reação. (a) Au/m-ZrO₂-200°C; (b) Au/m-ZrO₂-200°C pós reação; (c) Au/m-ZrO₂-600°C; (d) Au/m-ZrO₂-600°C pós reação.90
- FIGURA 5.24- Correlação linear entre a distância de ligação Au-Au (Å) e o TOF (s⁻¹) para os catalisadores Au/m-ZrO₂ tratados em He a diferentes temperaturas.92

RESUMO

“CATALISADORES Au/m-ZrO₂ APLICADOS NA CONVERSÃO DIRETA DO ETANOL EM ACETATO DE ETILA: EFEITO DO GRAU DE RECOBRIMENTO DO SUPORTE NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS”

Neste presente trabalho, a formação direta do acetato de etila a partir do etanol foi estudada utilizando catalisadores monometálico de Au suportado em m-ZrO₂. Outros suportes, tais como MgO e SiO₂, assim como catalisadores à base de Cu foram preparados para efeito de comparação. Os catalisadores à base de Au foram preparados pelo método deposição-precipitação com NaOH e investigados por diferentes métodos de caracterização: difração de raios X (DRX), fisissorção de N₂, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO), espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O teor de ouro depositado sobre os suportes foi analisado por ICP-OES, o que mostrou estreita relação com o pH de síntese, assim como com a composição química do suporte. Para todos os catalisadores preparados, nenhuma reflexão correspondente ao Au pôde ser observada por DRX, sendo que as nanopartículas (NPS) de Au apresentaram-se como pequenos cristalitos altamente dispersos sobre a superfície do suporte. O tamanho médio das NPS de Au, determinado por TEM, mostrou-se dependente da composição química do suporte, do pH de síntese e da temperatura de ativação dos catalisadores. A análise dos dados de EXAFS mostrou somente a distância de ligação Au-Au, sugerindo que Au⁰ são espécies ativas em reação. Os testes catalíticos revelaram, pela primeira vez, alta seletividade ao acetato de etila utilizando catalisadores à base de Au, cujo valor (rendimento superior a 63,0%) para o catalisador Au/m-ZrO₂, com teor real de Au de 5,01%, foi superior ao alcançado pelos clássicos catalisadores à base de Cu. Os resultados permitiram ainda propor que não somente à extensão da interface metal-suporte, mas também o grau de cobertura de ZrO₂ pelo Au, bem como as propriedades eletrônicas desse metal são fatores fundamentais para o alto desempenho apresentado por esses catalisadores na transformação direta do etanol em acetato de etila.

ABSTRACT

“Au/m-ZrO₂ CATALYSTS APPLIED IN THE DIRECT CONVERSION OF ETHANOL TO ETHYL ACETATE: EFFECT OF THE DEGREE OF COATING OF THE SUPPORT ON THE CATALYTIC PROPERTIES”

In this present work, the direct formation of ethyl acetate from ethanol was studied using monometallic catalysts of Au supported on m-ZrO₂. Other supports, such as MgO and SiO₂, as well as Cu-based catalysts were prepared for comparison. Au-based catalysts were prepared by deposition-precipitation method with NaOH and investigated by different characterization methods, such as X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray spectroscopy Diffuse reflectance in the infrared region with adsorbed CO Fourier transform (DRIFTS-CO), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS), and electron microscopy of transmission (TEM). The gold loading was confirmed by ICP-OES and it showed a close correlation with the synthesis pH, as well as with the chemical composition of the support. For all the analyzed catalysts, no reflection corresponding to Au could be observed by XRD. In addition, Au NPS presented as small crystallites and highly dispersed on the surface of the support. The average size of Au NPS, determined by TEM, was dependent on the chemical composition of the support, the synthesis pH and the activation temperature of the catalysts. Analysis of EXAFS data showed only Au-Au binding distance, indicating that Au⁰ prevails in reaction condition. The catalytic tests revealed, for the first time, high selectivity to ethyl acetate using Au-based catalysts, whose value (yield higher than 63.0%) for the Au / m-ZrO₂ catalyst, with a real Au content of 5,01%, was higher than that achieved by the classical Cu-based catalysts. In addition, the results presented in this thesis have allowed to propose that not only the extension of the metal-support interface, but also the degree of coverage of ZrO₂ by Au, as well as the electronic properties of this metal are fundamental factors for the high performance presented by these catalysts in the direct transformation of ethanol into ethyl acetate.

SUMÁRIO

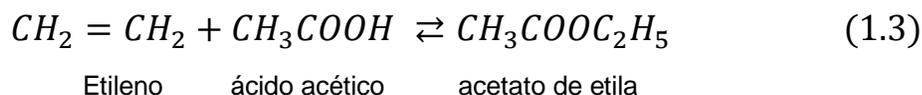
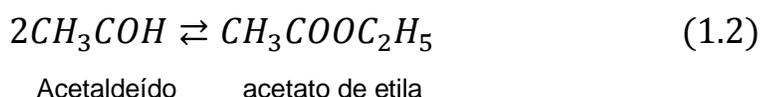
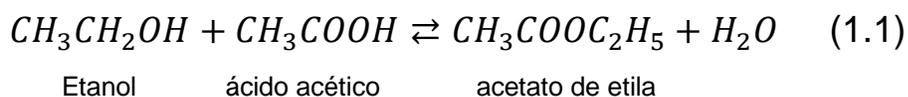
1 INTRODUÇÃO:.....	1
2 OBJETIVOS:.....	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:.....	6
3.1 Processos para obtenção do acetato de etila:	6
3.1.1 Processos clássicos:.....	6
3.1.2 Acetato de etila a partir do etanol:.....	8
3.2 O uso do ouro em catálise:	17
3.2.1 Reações catalisadas por ouro:	17
3.3 O método Deposição-precipitação:.....	20
3.4 Natureza dos sítios ativos:.....	23
3.5 Utilização do suporte ZrO ₂ em Catálise:.....	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Reagentes e gases utilizados:	28
4.2 Preparação dos catalisadores:	29
4.2.1 Obtenção dos suportes.....	29
4.2.2 Preparação dos catalisadores	30
4.2.3 Catalisadores de Au com teor nominal de 5% m/m.....	30
4.2.4 Catalisadores de Au com teor nominal de 1% m/m.....	30
4.2.5 Catalisadores de Cu com teor nominal de 5% m/m.	30
4.3 Caracterização dos Catalisadores.....	31
4.3.1 Fisissorção de N ₂ : área superficial total (S _{BET}), volume dos poros (V _p) e diâmetro médio de poros (D _p).....	31
4.3.2 Difração de Raios X (DRX).....	31
4.3.3 Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado	32
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	32
4.3.5 Espectroscopia de reflectância difusa na região do Infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)	32
4.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	33
4.3.7 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	33

4.4 Ensaio catalítico	34
4.4.1 Procedimento e instrumental utilizados na avaliação catalítica.....	34
4.4.2 Tratamentos dos dados de atividade catalítica.	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Caracterização dos catalisadores	44
5.1.1 Composição química	44
5.1.2 Difração de raios X	45
5.1.3 Propriedades texturais.....	47
5.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	48
5.1.5 Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS).....	51
5.1.6 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)	54
5.2 Testes Catalíticos.....	59
5.3 Influência da temperatura de ativação dos catalisadores de Au suportado em m-ZrO ₂ na transformação direta do etanol em acetato de etila.....	80
5.3.1 Caracterização	80
5.3.2 Propriedade estrutural dos catalisadores.....	80
5.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão	82
5.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	83
5.3.5 Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS).	85
5.4 Testes catalíticos.....	88
6 CONCLUSÕES.....	93
7 BIBLIOGRAFIA:.....	96
APÊNDICES	

1 INTRODUÇÃO:

Acetato de etila (AcOEt) é um versátil solvente industrial e intermediário químico que possui alta aplicação industrial. Na sociedade moderna, grande parte do EtOAc produzido industrialmente é utilizado para atender a demanda da indústria química e farmacêutica¹.

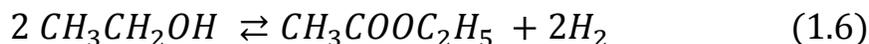
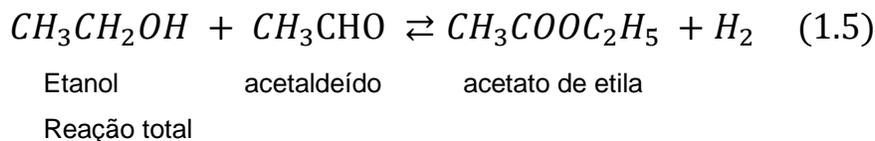
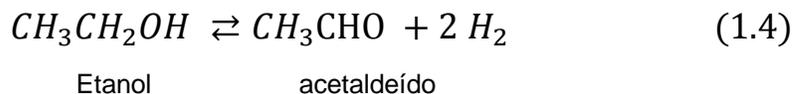
Atualmente, estimada em 1.7 milhões de toneladas, a produção mundial de acetato de etila emana quase que exclusivamente de processos petroquímicos². As principais rotas de produção em escala industrial desse éster incluem o processo clássico de esterificação de Fischer do etanol com ácido acético (1.1), o processo Tischenko (1.2), o qual consiste na condensação de duas moléculas de acetaldeído e o processo de adição direta do ácido acético ao etileno (1.3).



Esses processos requerem matérias-primas de elevada corrosividade e toxicidade, além de requererem mais de uma etapa reacional, demandando equipamentos, catalisadores e reatores distintos para armazenamento e reação. Diante desse contexto, graves danos são gerados ao meio ambiente e seres humanos.

Para contornar tais problemas, nos últimos anos vem ocorrendo um crescente interesse, tanto da academia quanto da indústria, na criação de processos alternativos baseados na produção do acetato de etila empregando apenas um reator e etanol como matéria prima. Por exemplo, a *Jhonson Matthey Davy Technologies limited* (Reino Unido) desenvolveu um processo eficiente para a produção de acetato de etila e hidrogênio pela desidrogenação do bioetanol utilizando Cu/Cr₂O₃ como catalisador. Nesse processo, a desidrogenação (reação 1.4-1.6) é feita em atmosfera inerte e realiza-

se na superfície do Cu, que catalisa a abstração de dois hidrogênios do etanol, um do grupo álcool e outro do C-1, formando assim acetaldeído. Em seguida, mais um hidrogênio é abstraído do C-1, seguido pelo acoplamento com etanol co-catalisado pelo suporte.



A maioria dos estudos sobre a dimerização desidrogenativa do etanol foram realizados sobre catalisadores à base de Cu e Pd³⁻⁷. Além disso, o papel desempenhado pelos suportes e a interface entre esse e o metal tem sido foco de pesquisa nos últimos anos.

ZrO₂ tem se mostrado um atraente suporte na transformação direta do etanol em acetato de etila em uma única etapa^{4,6-10}.

SATO et al⁸ e IWASA e TAKEZAWA¹⁰ estudaram a dimerização desidrogenativa do etanol empregando catalisadores de Cu/ZrO₂ e Cu/SiO₂. Segundo os autores, a reação de condensação acontece exclusivamente na superfície do Cu em Cu/SiO₂, enquanto que em Cu/ZrO₂ o suporte desempenha um importante papel nessa reação. Recentemente, o grupo de DUMESIC⁷, empregando técnicas de reação de superfície controlada (CSR) e deposição atômica em camadas (ALD), propôs que sítios interfaciais Cu-ZrO₂ são os sítios ativos para essa reação.

INUI et al.¹¹ estudaram catalisadores de Cu contendo diferentes proporções de ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃. Segundo os autores, a ZrO₂ contribuiu para uma excelente seletividade do acetato de etila, além de suprimir a formação de produtos indesejados em coexistência com o ZnO. ZONETTI et al.¹² identificaram o papel desempenhado por diferentes suportes (ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃ e SiO₂) após serem impregnados no catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃. Segundo os autores, o catalisador impregnado em zircônia monoclinica (m-ZrO₂) apresentou as maiores taxas de consumo

do reagente, alcançando conversão de 53% e seletividade para acetato de etila de 40% a 200°C.

GASPAR et al.¹³ estudaram catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ e Pb/m-ZrO₂ misturados fisicamente com diferentes polimorfos de zircônia. Segundo eles, as propriedades básicas do suporte desempenham um importante papel nessa síntese, sendo o polimorfo m-ZrO₂ o mais seletivo para acetato de etila. Já SATO et al.⁶ avaliaram o efeito da fase estrutural da ZrO₂ em catalisadores à base de Cu. O catalisador que apresentou maior seletividade a acetato de etila foi o Cu/m-ZrO₂ e os autores atribuíram essa alta seletividade à presença de uma ótima razão de espécies Cu⁰/Cu⁺ e alta densidade de sítios básicos (O₂⁻) na superfície do suporte, como sugerido acima.

Desde as descobertas de Hutchings¹⁴ e Haruta¹⁵ até os dias atuais, o ouro tem-se mostrado um catalisador altamente ativo e seletivo para uma grande variedade de reações de interesse industrial e ambiental. Em particular, catalisadores à base de Au tem apresentado excelente desempenho na desidrogenação direta e desidrogenação oxidativa do etanol.

CHRISTENSEN et al.¹⁶ compararam o desempenho catalítico do Au, Pd e Pt suportado em MgAl₂O₄ na oxidação aeróbica em fase líquida do etanol para ácido acético e mostraram que o catalisador à base de ouro foi significativamente mais seletivo, alcançando rendimentos de 83% a 180 °C e 3,0 bar de pressão, enquanto que Pd e Pt alcançaram rendimento de 60 e 16% respectivamente. LIU et al.¹⁷⁻¹⁹ reportaram que Au suportado em MgCuCr₂O₄ é altamente ativo e seletivo a acetaldeído na oxidação do etanol em fase gás, alcançando rendimento superior a 95% mesmo após 500 h de reação. Rendimento similar foi obtido com Au suportado em nanotubos de CuSiO₃. A 250°C e velocidade espacial de etanol de 100,000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ 98% de conversão e 93% de seletividade a acetaldeído foi alcançado²⁰. STUCKY et al.²¹ e MIELBY et al.²² avaliaram o comportamento catalítico das nanopartículas de Au em suportes inertes na oxidação do etanol em fase gás a acetaldeído. Os autores observaram rendimento superior a 80% para acetaldeído a 200°C. Já SIMAKOVA et al.²³ reportaram que Au/TiO₂ apresentou 60% conversão e 80% de seletividade a acetaldeído a 120°C.

Como pôde ser visto, vários trabalhos têm sido publicados para a conversão do etanol utilizando catalisadores à base de ouro suportado. Contudo, é interessante observar que embora esses catalisadores tenham se mostrado altamente seletivos a

acetaldeído na oxidação de etanol em fase gás e a m-ZrO₂ tem se apresentado como um eficiente suporte na transformação do etanol a acetato de etila, nenhum estudo na literatura sugere o uso combinado desses para a conversão do etanol em acetato de etila com alto rendimento. À vista disso, e com base nos resultados e argumentos apresentados anteriormente, no presente trabalho, propomos o estudo dos catalisadores Au/m-ZrO₂ na conversão de etanol em acetato de etila na ausência de oxigênio. Para efeito de comparação, foram também estudados catalisadores de Cu suportado em m-ZrO₂ e SiO₂ bem como catalisadores de Au suportado em Mg(OH)₂ e SiO₂.

2 OBJETIVOS:

O presente trabalho tem como objetivos: sintetizar e caracterizar catalisadores monometálicos de Au em diferentes óxidos metálicos e avaliar o desempenho catalítico para a transformação direta do etanol em acetato de etila; avaliar a influência do grau de recobrimento da m-ZrO₂ pelo Au assim como a interação desses na geração de sítios ativos para essa reação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

3.1 Processos para obtenção do acetato de etila:

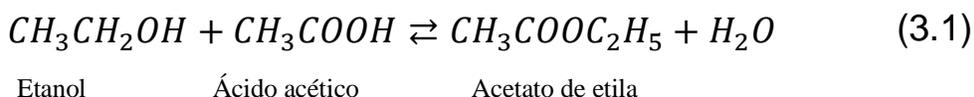
3.1.1 Processos clássicos:

O Acetato de etila (AcOEt) é um líquido incolor à temperatura ambiente e apresenta um odor agradável de frutas. É solúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, como etanol, acetona, éter e clorofórmio. Sua fórmula molecular é $C_4H_8O_2$ e seu ponto de ebulição e fusão são $77,5^{\circ}C$ e $-84^{\circ}C$ respectivamente. Além disso, por não ser higroscópico há a possibilidade de utilizá-lo como aditivo oxigenado na gasolina e no óleo diesel.

A principal aplicação, atualmente, é no mercado de tintas, embora seja também utilizado em processos de extração e recuperação cromatográfica de produtos farmacêuticos, na produção de adesivos, preparação de cosméticos e formulação de herbicidas e resinas^{2,24}.

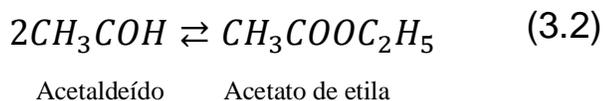
A produção mundial de acetato de etila, estimada em 1,7 milhões de toneladas, está diretamente ligada ao mercado do petróleo e à produção do eteno e ácido acético. Além disso, o seu preço flutua de acordo com a localização geográfica de produção. Em 2014, o preço médio do acetato de etila foi de 1,440 US\$/t nos USA, 1,560 US\$/t na Europa e 1,100 US\$/t na china². Nos últimos anos, a demanda por EtOAc no mercado mundial tem aumentado substancialmente e, considerando que esse éster é um dos solventes menos tóxicos, pode-se esperar uma demanda ainda maior²⁵.

A produção industrial de acetato de etila, atualmente, acontece quase que exclusivamente por processos petroquímicos². Os seguintes métodos desempenham um papel fundamental na produção industrial do acetato de etila. O primeiro é o processo clássico Fisher de esterificação do etanol com ácido acético (Equação 3.1) na presença de catalisadores ácidos, tais como ácido sulfúrico concentrado e ácido p-toluenossulfônico. O rendimento pode ser melhorado ao deslocar o equilíbrio pela remoção da água, obtendo uma conversão média de 67%.



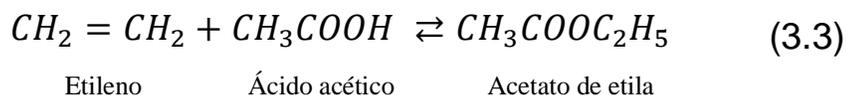
Essa tecnologia é utilizada em 100% das unidades industriais instaladas no Brasil. A principal vantagem da esterificação Fisher é o baixo custo de produção e alto rendimento quando comparada a outros processos. Todavia, esse processo apresenta algumas desvantagens, tendo como exemplos, a corrosão de reatores e tanques de alimentação e uma complexa purificação do produto final. Além disso, deve ser destacado que uma das matérias primas que compõe esse processo, o ácido acético, é importada pela indústria química brasileira e tem o preço atrelado à flutuação do preço do barril de petróleo.

O segundo é o processo Tishchenko (Equação 3.2), que utiliza uma única e não corrosiva matéria prima (acetaldeído) na presença de Al_2O_3 ou alcóxido de sódio. Porém, o seu manuseio é dificultado uma vez que o referido aldeído é tóxico e está disponível somente em instalações petroquímicas²⁶. Devido à baixa disponibilidade de etanol, países como Alemanha e Japão produzem acetato de etila quase que exclusivamente por via Tishchenko, com rendimento médio de 61%¹¹.



O terceiro processo, que foi desenvolvido pelas indústrias BP Chemicals (Reino Unido) e Showa Denko (Japão) e utiliza argila ou heteropoliácidos como catalisador, é a adição direta do ácido acético ao etileno (Equação 3.3)^{11,27}.

Segundo MELLO JUNIOR,²⁸ existem duas plantas que utilizam essa tecnologia: uma no Reino Unido, que pertence à Ineos e outra no Japão, que pertence à Showa Denko. Segundo o mesmo autor, o que motivou a instalação dessas plantas nesses países foi o alto custo de importação do etanol e a otimização do processo Tishchenko.



Como descrito, a produção atual do acetato de etila é quase que exclusivamente baseada na utilização de fontes não renováveis. Conjuntamente, deve ser destacado que tais processos requerem mais de uma etapa reacional, demandando equipamentos, catalisadores e reatores distintos para armazenamento e reação. Em tais circunstâncias, a busca por novas tecnologias que vislumbram a obtenção de processos mais eficientes a partir de recursos renováveis e de baixo custo vem despertando de modo crescente o interesse de entidades de pesquisa e órgãos governamentais. Diante desse cenário, o etanol surge como forte candidato a substituto das matérias-primas fósseis para a produção do acetato de etila.

3.1.2 Acetato de etila a partir do etanol:

No início da década de 1970, a crise mundial do petróleo, levou a um aumento significativo no preço do seu barril, e, com isso, vários países incentivaram pesquisas com o propósito de diminuir a sua dependência em relação a esse óleo. Diante desse cenário, em meados da década de 1970, mais precisamente em 14 de novembro de 1975, o Brasil criou o Programa Nacional de Álcool (Proálcool), que elevou em larga escala a produção de etanol no país¹. O programa, criado pelo Decreto nº 76.593 no governo Ernesto Geisel, visava encorajar a produção do etanol a partir da cana de açúcar, mandioca ou qualquer outro insumo, tornando-o uma alternativa efetiva à gasolina. Diante do exposto, o país poderia enfrentar de forma mais eficaz os aumentos abruptos dos preços do barril do petróleo e reduzir a sua importação. Nos primórdios do programa, as ações do governo brasileiro eram direcionadas a princípio, por preocupações na área de energia e combustível. Contudo, atualmente, tem-se observado um crescente interesse no uso do álcool etílico como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos químicos de grande interesse comercial^{1,29,30}.

O Brasil vem se destacando no cenário mundial como o segundo maior produtor de bioetanol do mundo, com uma produção aproximada de 7.09 bilhões de galões (28.0% da produção mundial) em 2015 (FIGURA 3.1). Além disso, o programa de

etanol combustível do Brasil é detentor da tecnologia agrícola mais eficiente, o que resulta no menor custo de produção^{1,29}.

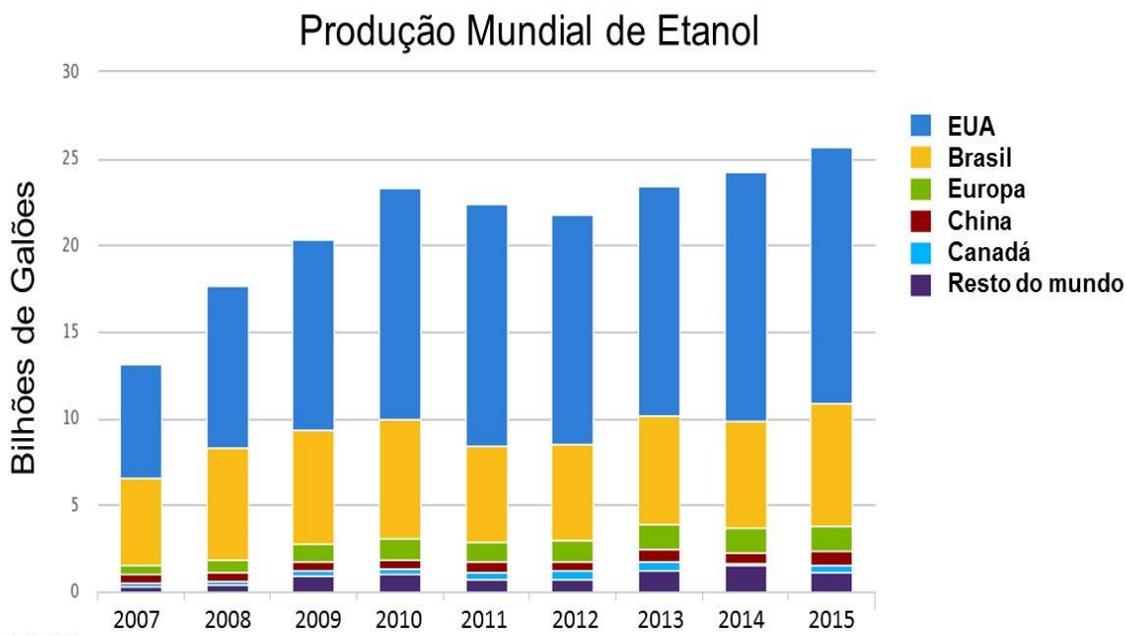
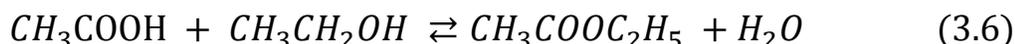


FIGURA 3.1- Produção Mundial de Etanol, em bilhões de galões por ano, entre 2007 e 2015.

Diante do contexto exposto acima, a utilização do etanol como molécula de partida para a fabricação de diversos produtos químicos tem despertado de modo crescente a atenção de pesquisadores, da indústria e do governo e, neste cenário, a transformação direta do etanol em acetato de etila vem sendo foco de estudo e investimento^{3,6,8,26,31-33}.

Duas diferentes rotas reacionais têm sido propostas para a síntese direta do acetato de etila a partir do etanol: a primeira é a rota oxidativa que emprega, como catalisador, PbO suportado em diferentes materiais (Equações 3.4-3.6) e a segunda é a rota desidrogenativa que utiliza, sobretudo, catalisadores bifuncionais à base de Cu e Pb (Equação 3.7).



Na rota oxidativa os catalisadores redox são utilizados, na qual, a princípio, etanol é oxidado a acetaldeído e em seguida a ácido acético. Se, por hipótese, o catalisador redox apresentar caráter ácido, o ácido formado é esterificado com outra molécula de etanol a acetato de etila, gerando água como subproduto.

Segundo SANCHES et al.³⁴, no processo oxidativo, os principais subprodutos formados são acetaldeído, ácido acético e CO₂. Saliente-se ainda que, segundo esses autores, devido ao limite de inflamabilidade da mistura reacional, a razão etanol/O₂ deve ser muito baixa, tornando esse um fator prejudicial para essa rota.



Etanol

Acetato de etila

Já a rota desidrogenativa, desenvolvida pela *Jhonson Matthey Davy Technologies limited*, a qual emprega Cu/Cr₂O₄ como catalisador apresenta como principais vantagens a produção de H₂ como subproduto reacional (um valioso produto para a indústria química e petroquímica de hidrogenação) e a utilização de apenas um tanque de etanol na alimentação, um reagente menos tóxico e corrosivo que os empregados nos processos clássicos de produção. Contudo, segundo ANDRADE et al.³⁵ um fator desfavorável apresentado por essa rota é a dificuldade de separação dos subprodutos formados por métodos tradicionais de destilação.

A possibilidade de obtenção do acetato de etila via etanol tem despertado o interesse de vários grupos de pesquisa nas últimas décadas^{1,30}.

VOLANTI et al.³⁶ estudaram partículas de CuO com diferentes morfologias suportadas em SiO₂ na reação de desidrogenação do etanol. Os autores reportaram alta

seletividade para acetaldeído (acima de 90%), enquanto a de acetato de etila não superou 5%. Dentre as diferentes morfologias sintetizadas nesse trabalho, as nano hastes ($\text{CuO}_{1-x}\text{NR}$) apresentaram maior seletividade a acetaldeído, enquanto que as partículas CuO do tipo “ouriço” foram as mais seletivas a acetato de etila. Os autores atribuíram à diferença de seletividade ao fato de que cada morfologia apresenta uma composição distinta de espécies de Cu na superfície do catalisador.

Já SANCHES et al.³ avaliaram o desempenho do Pb suportado em diferentes óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO, SnO_2 e $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$) no processo desidrogenativo de transformação do etanol em acetato de etila. Os autores observaram que o comportamento catalítico foi dependente da escolha do suporte. As melhores performances catalíticas foram alcançadas quando ZnO e SnO_2 foram empregados como suporte. Aplicando Pb/ZnO, como catalisador, por exemplo, foi observado 40.9% de seletividade a acetato de etila e 48.5% de seletividade a acetaldeído (40.4% de conversão) a 250°C. Contrariamente, Pd suportado em SiO_2 alcançou 86,2% de seletividade a C1 (CH_4 e CO) e somente traços de acetato de etila foram observados.

SANTACESARIA et al.²⁷ estudaram três diferentes catalisadores comerciais à base de cobre ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (BASF-K-310), $\text{CuO}/\text{CuCr}_2\text{O}_4$ (Sud Chemie T-4466) e $\text{CuO}/\text{Cu}/\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaCrO}_4$ (BASF-Cu1234-1116-3F)). Nas condições de operação avaliada (220°C, 20 bar de pressão e tempo de residência de 98 g mol⁻¹), o catalisador $\text{CuO}/\text{Cu}/\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaCrO}_4$ apresentou os melhores resultados catalíticos, com 48,6% de conversão e 98% de seletividade para acetato de etila.

IWASA e TAKESAWA¹⁰ estudaram catalisadores de Cu suportado em diferentes óxidos metálico, tais como ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO e MgO, na reação de desidrogenação do etanol. De acordo com esses autores, a seletividade a acetato de etila e produtos C4 (butanal, metil-etil-éter e butan-1-ol) é fortemente afetada pela escolha do suporte. Os catalisadores Cu/ZrO_2 e Cu/ZnO foram altamente seletivos a acetato de etila, enquanto que uma quantidade apreciável de produtos C4 e éter dietílico foram formados quando $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi utilizado. Segundo esses autores, quando KOH foi utilizado como dopante no $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ observou-se uma diminuição na formação de produtos C4, como também a supressão completa do éter dietílico, sugerindo a formação desses produtos nos sítios ácidos do suporte. Avaliando a atividade catalítica frente aos catalisadores Cu/SiO_2 e Cu/ZrO_2 os autores concluíram que o acetato de etila é formado

exclusivamente na superfície do cobre quando SiO_2 é utilizado como suporte, enquanto que para o catalisador Cu/ZrO_2 o suporte tem papel fundamental na formação do acetato de etila.

Salientando o papel desempenhado pelos óxidos metálicos na transformação direta do etanol em acetato de etila via rota desidrogenativa, INUI et al.¹¹ estudaram catalisadores de Cu contendo diferentes proporções de ZnO, ZrO_2 e Al_2O_3 . O principal objetivo do estudo foi reduzir a produção de metiletilcetona (MEK), um subproduto particularmente prejudicial ao processo, uma vez que forma mistura azeotrópica com o acetato de etila. Nesse trabalho, foi observado uma seletividade de 84% a acetato de etila em uma conversão de 66% quando o catalisador apresentou uma razão de $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 12/1/2/2 respectivamente. Além disso, foi observado baixa seletividade a MEK (<5%). Um ponto esclarecido nesse trabalho foi a contribuição de cada óxido. A ZrO_2 contribuiu para uma excelente seletividade a acetato de etila. O ZnO em coexistência com a ZrO_2 suprimiu os subprodutos indesejados, tais como MEK. Já o óxido de alumínio induziu a formação de pequenas partículas de CuO, a qual proporcionou um aumento da conversão global.

GASPAR et al.¹³ estudaram a atividade de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ e PdO/ZrO_2 a 175 °C em atmosfera inerte e oxidante, respectivamente. $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ mostrou baixa seletividade para acetato de etila (< 2 %) enquanto acetaldeído é formado com 90 % de seletividade. Porém, quando o catalisador é misturado com zircônia, a seletividade para o éster sobe para 43 %, enquanto que a seletividade para o aldeído diminui para 48 % (33 % de conversão do etanol). Nesse caso, enquanto $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ é ativo na conversão de etanol a acetaldeído, a zircônia é necessária para promover o acoplamento com etanol, assim como já discutido para Cu/ZrO_2

Em trabalho mais recente, ZONETTI et al.¹² mostraram o papel que diferentes suportes óxidos (m- ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 e SiO_2) desempenham na reação de transformação do etanol, após serem impregnados no catalisador comercial $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, mantendo a razão $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{Óxido}=1$. De acordo com os autores, comparando a taxa de consumo do etanol para todos os catalisadores estudados, o catalisador impregnado em m- ZrO_2 apresentou as maiores taxas de consumo do reagente, alcançando conversão de 53% e seletividade para acetato de etila de 40% a 200°C. Os autores sugeriram um mecanismo reacional, em que etanol é desidrogenado sobre a

superfície do catalisador, seguido da migração para a superfície do suporte via *spillover*, ao encontro de espécies etóxidos, procedentes dos centros básico do suporte, para posterior formação da espécie hemiacetal, que então é desidrogenada a acetato de etila. SANTACESARIA et al.²⁷ propuseram as mesmas etapas descritas acima, corroborando com tal mecanismo.

Já COLLEY et al.³⁷, através de detalhados estudos investigativos das cinéticas de adsorção, dessorção e reações de superfície do etanol no catalisador Cu/Cr₂O₃, propuseram que a reação de condensação ocorra na superfície do metal Cu⁰. Enquanto que INUI et al.^{9,11} propuseram que o acoplamento do etanol ou espécie etóxido com o acetaldeído ocorra na interface metal/suporte.

RO et al.⁷ empregando técnicas de reação de superfície controlada (CSR) e deposição atômica em camadas (ALD), estudaram a influência da adição da ZrO₂ na performance catalítica do catalisador Cu/SiO₂. Como resultado da incorporação, os autores constataram que a formação de sítios interfaciais Cu-ZrO₂ aumentou a frequência de *turnover* para a conversão do etanol e seletividade para acetato de etila em uma ordem de magnitude. Além disso, os autores não observaram aumento significativo na taxa de formação do acetato de etila após uma mistura física de Cu/SiO₂ e ZrO₂/SiO₂ ser realizada, corroborando com a ideia de que os sítios interfaciais Cu-ZrO₂ sejam os sítios ativos para essa reação.

Salientando o papel que a interface metal/suporte desempenha na transformação direta do etanol a acetato de etila, SATO et al.⁸ estudaram catalisadores de Cu suportados pelo método de impregnação em diferentes suportes (ZrO₂ e SiO₂). Os autores propuseram que espécies de Cu⁺ catalisam a conversão de etanol em acetaldeído, enquanto sítios interfaciais Cu⁰-ZrO₂ são necessários para uma eficiente transformação do etanol a acetato de etila. Além disso, atribuem a alta seletividade apresentada por esse catalisador ao equilíbrio das espécies Cu⁰ ⇌ Cu⁺ na superfície do suporte. Em uma publicação posterior⁶, os mesmos autores avaliaram o efeito da fase estrutural da ZrO₂ frente à transformação direta do etanol em acetato de etila, e observaram que as propriedades catalíticas são fortemente influenciadas pelas propriedades físico-química dos polimorfos. O catalisador que apresentou maior seletividade a acetato de etila foi o Cu/m-ZrO₂, sendo essa alta seletividade atribuída à

presença de uma ótima razão de espécies Cu^0/Cu^+ e alta densidade de sítios básicos (O_2^-) na superfície do suporte.

Em um trabalho mais recente, FREITAS et al.⁴ avaliaram o efeito da inserção da Ag nas propriedades eletrônica do Cu nos catalisadores 10Cu-XAg/ZrO₂. Esses observaram uma diminuição da conversão do etanol e da seletividade para acetato de etila, acompanhada do aumento dos valores de seletividade para acetaldeído com o aumento do teor de Ag no catalisador, e atribuíram essa perda de especificidade a baixa razão Cu^0/Cu^+ após a inserção da Ag, a qual foi sugerida, por SATO et al.^{6,8}, ser um fator relevante para a alta seletividade a acetato de etila.

Recentemente tem se mostrado que catalisadores à base de Au apresentam excelente desempenho na desidrogenação direta e desidrogenação oxidativa do etanol.

CHRISTENSEN et al.¹⁶ compararam o desempenho catalítico de Au, Pd e Pt suportados em MgAl₂O₄ na oxidação aeróbica em fase líquida do etanol para ácido acético e mostraram que o catalisador à base de ouro foi significativamente mais seletivo, alcançando rendimentos de 83 % a 180 °C e 3,0 bar de pressão, enquanto que Pd e Pt alcançaram rendimentos de 60 e 16% respectivamente. Além disso, observaram que Au/MgAl₂O₄ é altamente estável nas condições de reação avaliada. Em uma publicação posterior³⁸, os autores compararam a performance catalítica do Au/TiO₂ com o catalisador Au/MgAl₂O₄ e observaram resultados similares. Para ambos, foi observado rendimento superior a 90%. Um outro ponto esclarecido por eles, foi a dependência da seletividade com a alteração da concentração do etanol. Em baixa concentração de etanol, observaram como principal produto formado o ácido acético, enquanto que, em alta concentração (concentração superior a 60% p/p), acetato de etila foi o produto predominante. Além do estudo com etanol, esse grupo tem demonstrado que, empregando Au/TiO₂ como catalisador e O₂ como oxidante, é possível obter metil ésteres a partir de uma ampla gama de álcoois primário³⁹.

TEMBE et al.⁴⁰ compararam o desempenho catalítico do Au suportado em TiO₂, Al₂O₃ e ZnO na oxidação aeróbica em fase líquida do etanol a 150 °C e 48 bar de pressão e observaram conversão de etanol superior a 90% e seletividade a ácido acético superior a 99 % quando ZnO e TiO₂ foram usados como suporte. Além disso, como observado pelo grupo de CHRISTENSEN³⁸, os autores constataram que a alta

concentração inicial de etanol favoreceu a produção de acetato de etila. SOBOLEV et al.^{41,42} reportaram 48% de rendimento a ácido acético em relativa baixa temperatura (120°C), quando Au/TiO₂ foi utilizado. Porém, os autores observaram rápida desativação do catalisador. TAKEI et al.⁴³ reportaram seletividade a ácido acético superior a 90%, quando Au/NiO preparado pelo método de coprecipitação foi dopado com Cu.

Já SUN et al.⁴⁴ avaliaram o efeito do tamanho das nanopartículas de Au na oxidação do etanol em solução aquosa. As partículas coloidais de Au com variados tamanhos (3-30nm) foram impregnadas em SiO₂ aerossil. Foi determinada uma maior atividade com nanopartículas de tamanho médio de 5nm, alcançando conversão de 58% e seletividade de 83.9% para ácido acético a 210°C e pressão de oxigênio de 6 atmosferas.

A desidrogenação em fase gás do etanol em acetaldeído na ausência e presença de oxigênio também foi estudada com catalisadores de ouro suportados. ZHENG e STUCKY²¹, avaliaram o efeito do tamanho das nanopartículas de Au na atividade para a conversão do etanol na presença de oxigênio. Os autores encontraram maior atividade em nanopartículas com diâmetro médio de 6.3 nm, alcançando conversão de 45% e seletividade a acetaldeído de 75% a 200°C. GUAN e HENSEN⁴⁵ avaliaram o efeito do tamanho das nanopartículas de ouro suportadas em vários silicatos na desidrogenação oxidativa e não oxidativa do etanol. Na desidrogenação não oxidativa, os autores observaram que nanopartículas de Au com aproximadamente 6 nm foram as mais ativas, enquanto que na presença de oxigênio, as nanopartículas com diâmetro superior a 10 nm apresentaram maior atividade.

Em um trabalho mais recente, MIELBY et al.²² encapsularam nanopartículas de Au em zeólita silicato-1 e observaram conversão de 50% e seletividade a acetaldeído próxima a 100%. Os poros da zeólita mostraram-se eficazes na supressão da sinterização das nanopartículas de ouro. Já SIMAKOVA et al.²³ reportaram que nanopartículas de Au com diâmetro médio de 2.1 nm suportadas em TiO₂ apresentaram conversão e seletividade próximas a 60 e 80% respectivamente a 120°C.

O grupo de HARUTA⁴⁶ estudou catalisadores à base de ouro suportados em trinta e três diferentes tipos de óxido metálico na oxidação do etanol em fase gás. As nanopartículas de ouro suportadas em óxido metálico com forte acidez ou baixa basicidade são mais adequadas para a oxidação do etanol a acetaldeído (seletividade a

acetaldeído superior a 95% em temperaturas acima de 200°C), enquanto que óxidos metálicos semicondutores do tipo-n e do tipo-p são mais indicados para a oxidação do etanol a ácido acético e CO₂ respectivamente. As diferenças de seletividade, de acordo com os autores foram atribuídas à estabilidade das espécies etóxidos e à quantidade de espécies de oxigênio (O₂⁻ ou O⁻) na superfície do suporte.

LIU et al.¹⁷⁻¹⁹ reportaram que Au suportado em MgCuCr₂O₄ são catalisadores altamente ativos e seletivos na oxidação do etanol em fase gás mesmo após 500 h de reação. A 250°C esse catalisador apresentou rendimento a acetaldeído superior a 95%. Os autores atribuíram essa excepcional performance ao sinergismo entre espécies de Au⁰ e Cu⁺. Um rendimento similar foi obtido com Au suportado em nanotubos de CuSiO₃. A 250°C e velocidade espacial de etanol de 100,000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ 98% de conversão e 93% de seletividade a acetaldeído foi alcançada.²⁰ Como observado para Au/MgCuCr₂O₄, foi atribuído como fator determinante para a alta performance catalítica o sinergismo entre as nanopartículas de Au e as espécies de Cu na superfície do suporte.

YANÉZ et al.⁴⁷ investigaram a adsorção e a desidrogenação direta do etanol sobre Au/TiO₂ e o suporte puro. Através das espectroscopias do infravermelho e de massa, os autores observaram que o etanol adsorve molecularmente e dissociativamente sobre sítios de Ti⁴⁺, na forma de espécies etóxido em ambas as amostras. Além disso, na presença de Au, o etanol é preferencialmente convertido em acetaldeído e H₂, enquanto que na presença do suporte puro é convertido preferivelmente em buteno e H₂O, sugerindo que o papel desempenhado pelas nanopartículas de ouro foi o de recombinar os átomos de hidrogênio para posterior formação de H₂.

É interessante observar que embora catalisadores à base de ouro sejam altamente seletivos a acetaldeído na oxidação de etanol em fase gás, e a m-ZrO₂ mostrar-se um eficiente suporte na transformação do etanol a acetato de etila, nenhum estudo na literatura propõe o uso combinado desses para a conversão do etanol em acetato de etila, com alto rendimento. À vista disso, e com base nos resultados e argumentos apresentados anteriormente, torna-se muito atrativo o estudo dos catalisadores à base de Au suportado em m-ZrO₂ na conversão de etanol em acetato de etila na ausência de oxigênio.

3.2 O uso do ouro em catálise:

3.2.1 Reações catalisadas por ouro:

A inerente capacidade catalítica dos metais do grupo 11 (Cu, Ag e Au) da classificação periódica dos elementos pode ser atribuída ao ótimo grau de vacância dos orbitais d⁴⁸. Esses elementos apresentam os orbitais d completamente preenchidos, e devido à baixa energia de ionização da Ag e do Cu (1ª energia de ionização da Ag= 7,6 eV e do Cu= 7,7eV), esses metais perdem facilmente elétrons e como resultado tornam-se potenciais catalisadores. De fato, na indústria química, o Cu é usado para a síntese de metanol e a Ag é usada para a síntese do óxido de etileno⁴⁸. De maneira oposta, o Au que apresenta alta energia de ionização e, conseqüentemente, baixa afinidade por moléculas, quando comparado com os outros metais desse grupo, foi, por muitos anos, considerado um metal pouco interessante do ponto de vista catalítico^{49,50}.

Porém, isso mudou em 1973 quando BOND et al.⁵¹ relataram que catalisadores à base de Au suportados em sílica, γ -alumina e bohemita, dispersos como pequenas partículas, apresentavam interessantes resultados na hidrogenação de mono-olefinas⁵⁰. Mais de uma década depois, Hutchings¹⁴ e Haruta¹⁵, simultaneamente, anunciaram que o ouro apresentava interessantes propriedades catalíticas. Pela primeira vez, resultados mostravam que o ouro apresentava excelente atividade catalítica, ao contrário do que previa estudos anteriores. HUTCHINGS et al.¹⁴ estudaram a hidrocloreção do etino em fase vapor e HARUTA et al.¹⁵ investigaram a oxidação do CO a CO₂ a baixa temperatura e, após sua caracterização, atribuíram a alta atividade catalítica à presença de nanopartículas de ouro com diâmetro menor que 5 nm. O sucesso e importância dos primeiros trabalhos de Haruta foi atribuído à escolha do método de preparação e do suporte⁵².

Após a publicação desses trabalhos, muitos outros foram realizados, ocasionando um surpreendente crescimento no interesse pelo ouro como catalisador⁵³. Desde essas pesquisas até os dias atuais, o ouro tem mostrado ser altamente ativo e seletivo para uma grande variedade de reações de interesse industrial e ambiental. Paralelamente, tem sido mostrado que não somente o tamanho da nanopartícula, mas, também a dispersão, o estado de oxidação, a morfologia, bem como as propriedades

redox do suporte, ou a combinação desses fatores são considerados fundamentais na determinação do desempenho catalítico do ouro⁵⁴. Seguindo essas pesquisas, vêm sendo investigadas as propriedades catalíticas das nanopartículas de ouro em diferentes reações e suportes.

Por exemplo, GU et al.⁵⁵ investigaram uma série de catalisadores Au/MnO₂, sintetizados pelo método de deposição coloidal, na oxidação do CO. Os autores, com base em extensivos estudos de caracterização em condições *in situ* e *ex situ* atribuíram a alta performance catalítica à redução da superfície do Mn⁴⁺ durante a preparação do catalisador e a adsorção de moléculas de H₂O na superfície desse como a origem da alta atividade catalítica. Já BAMWENDA et al.⁵⁶ estudaram a influência do método de preparação na atividade catalítica para a oxidação do CO à baixa temperatura. As nanopartículas de Au foram depositadas no suporte (TiO₂) por três diferentes métodos: deposição precipitação (DP), fotodeposição (FD) e impreguação (IMP). Os autores observaram que o catalisador sintetizado pelo método DP apresentava um TOF quatro vezes maior que os catalisadores sintetizados por FD e IMP. Além disso, eles observaram uma energia de ativação aparente para Au-DP duas vezes menor do que a apresentada pelos outros métodos. PARK e LEE⁵⁷ estudaram a oxidação do CO em baixa temperatura utilizando catalisadores de ouro suportado em diferentes óxidos metálicos Fe₂O₃, TiO₂ e Al₂O₃ e observaram uma diminuição na atividade catalítica com o aumento da temperatura de calcinação. Através de estudos com espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e XPS eles concluíram que a diminuição da atividade catalítica se dá em função do aumento das espécies de Au⁰ sobre o suporte, demonstrando, portanto, que para essa reação o ouro oxidado é mais ativo que ouro metálico. Além de tudo, os autores atribuíram como fator crucial para a oxidação do CO uma fácil formação da interface Au/suporte.

GUZMAN e GATE⁵⁸ investigaram a hidrogenação do eteno com complexos de ouro suportados em MgO a pressão atmosférica e temperatura de 80°C. Através de XAS foi evidenciado a predominância de complexos de Au (III) como espécies ativas na superfície do catalisador, enquanto que através da técnica de espectroscopia do infravermelho (IV), identificou-se etilouro como espécie intermediária nessa reação. A ordem em relação ao hidrogênio foi de 0.5. Já NAITO e TANIMOTO⁵⁹ obtiveram resultados interessantes na hidrogenação do propeno em Au/SiO₂. Eles observaram um

grande efeito cinético na formação do propano quando substituiu H_2 por D_2 , indicando que a dissociação do hidrogênio é a etapa determinante da velocidade reacional.

Em outro trabalho, SHEN et al.⁶⁰ empregaram nanopartículas de Au, com diâmetro médio de 2-3 nm, em céria na oxidação do formaldeído em temperatura próxima a 100 °C. Esses autores observaram uma dependência da atividade catalítica com a temperatura de calcinação, além de atribuírem como sítios ativos, nessa reação, espécies de Au^{3+} que migraram para alguns sítios que são normalmente ocupados por íons Ce^{4+} .

Outra importante aplicação dos catalisadores de ouro é na síntese direta de peróxido de hidrogênio a partir de H_2 e O_2 . LANDON et al.⁶¹ demonstraram que catalisadores de Au suportados são muito seletivos para essa reação a 2°C e observaram também que a formação de uma liga Au-Pb resultou no aumento da velocidade de formação do H_2O_2 . ISHIHARA et al.⁶², estudando essa mesma reação, mostraram que catalisadores de Au suportado em SiO_2 são ativos sem adição de compostos halogenados. Eles observaram também que a adição de Pd ao catalisador favoreceu a ativação do H_2 , ocasionando um aumento na velocidade de formação do peróxido de hidrogênio.

Catalisadores de ouro também têm sido usados na oxidação seletiva de aminas. SO et al.⁶³ reportaram que nanopartículas de ouro suportadas em carbono (Au/C) são excelentes catalisadores na oxidação desidrogenativa de aminas secundárias as correspondentes iminas com excelente rendimento (66-99%). Já KEGNAES et al.⁶⁴, utilizando Au/ TiO_2 como catalisador, reportaram uma excelente seletividade (acima de 98%) no acoplamento oxidativo de álcoois e aminas as correspondentes iminas em condições ambiente. PROTASOVA et al.⁶⁵ estudaram a hidrogenação seletiva do citral a nerol e geraniol sobre filmes finos de Au/ TiO_2 em um micro reator capilar, observando uma conversão superior a 95% e uma seletividade próxima a 80%.

Além dos exemplos citados, catalisadores de Au suportados em Fe_2O_3 combinado com zeólitas foram utilizados comercialmente como principal componente catalítico para a decomposição oxidativa de gases, tais como amônia e trietilamina em banheiros japoneses^{49,66}.

Várias outras reações químicas vêm sendo catalisadas utilizando nanopartículas de ouro^{50,67}. Todavia, devido ao enorme volume na literatura, somente alguns exemplos foram selecionados para serem citados nesta tese.

3.3 O método Deposição-precipitação:

Desde que as descobertas de HARUTA¹⁵, no final da década de 1980, mostraram que o ouro podia ser cataliticamente ativo quando disperso como pequenas nanopartículas, considerável ênfase tem sido dada na escolha do método de preparação mais adequado para a síntese de catalisadores à base de ouro. Vários métodos têm sido propostos com o objetivo de sintetizar catalisadores altamente ativo para uma variedade de reações química. Os principais métodos utilizados são: deposição de ouro coloidal, co-precipitação, impregnação, deposição química a vapor, deposição física a vapor, deposição-redução e deposição-precipitação, o método utilizado nesta tese⁶⁸.

O método deposição-precipitação (DP) para a obtenção de catalisadores de ouro é bastante ilustrativo, uma vez que essa metodologia é de fácil manuseio e permite a obtenção de cristalitos de ouro com tamanho inferior a 5 nm em uma grande variedade de suportes⁶⁹. O método DP envolve a deposição, por interação eletrostática, de complexos aniônicos de ouro em uma suspensão aquosa do suporte. MOREAU et al.⁷⁰ listaram os parâmetros mais significativos que devem ser controlados durante a preparação dos catalisadores, a saber:

- i. A concentração da solução do HAuCl_4 ,
- ii. A razão do volume e a massa do suporte,
- iii. O tipo de suporte escolhido,
- iv. A escolha da base para neutralizar a solução HAuCl_4 ,
- v. A temperatura,
- vi. O valor do pH, tanto no momento que o suporte é adicionado quanto no momento da síntese,
- vii. O tempo e a temperatura permitida para a deposição ocorrer,
- viii. O método de filtração, lavagem e secagem,
- ix. As condições que a calcinação é realizada,

x. Aparente sensibilidade do precursor à luz.

Portanto, fica claro que, ao trabalhar com método DP, é possível a produção de uma ampla gama de materiais com a simples modificação dos parâmetros listados. Todavia, o método não é adequado para suportar ouro em carbono ativado ou em suportes que apresentam ponto isoelétrico abaixo de 5 tais como, sílica, sílica-alumina e óxido de tungstênio. Além de não ser possível o depósito total das espécies de ouro presente em solução no suporte^{69,71,72}.

De acordo MOREAU et al.⁷⁰, a natureza das espécies de ouro em solução, (FIGURA 3.2) no momento que o suporte é introduzido, é um fator indispensável, e para tal propósito, um controle rígido de pH é requerido. Segundo os autores, em baixo valor de pH, espécies neutras ($\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e aniônicas ($\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$) prevalecem em solução, além de uma rápida deposição do ouro; e como resultado, largas partículas podem ser formadas na superfície do suporte. É sabido, de acordo com relatos da literatura, que a atividade catalítica do Au tem forte dependência com o tamanho de suas partículas^{21,45,73}. Já em pH acima de 6 predominam espécies $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ e espécies livres de Cl^- ($\text{Au}(\text{OH})_4^-$) que proporcionam a formação de partículas menores e catalisadores com baixa concentração de Cl^- , sendo que o ligante Cl^- deve ser evitado, uma vez que favorece a mobilidade dos átomos de ouro, vindo a facilitar sua sinterização durante o tratamento térmico e/ou em algumas reações inibem a atividade catalítica, uma vez que atua como um efetivo veneno.

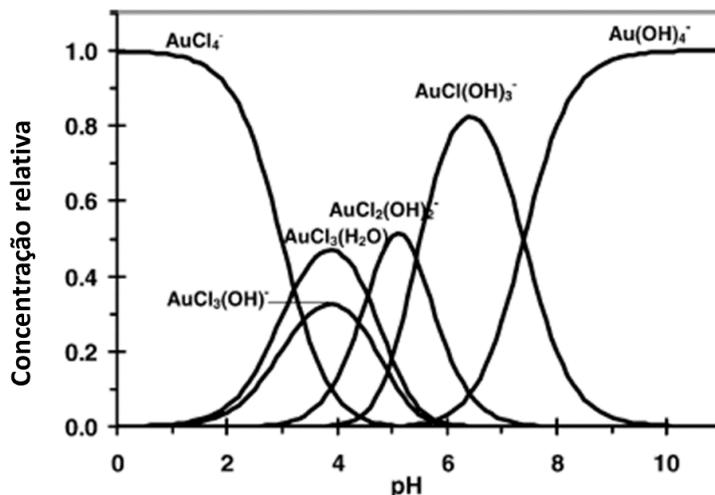


FIGURA 3.2- Concentração relativa dos complexos de ouro em relação ao pH da solução. Adaptado de Moreau et al.⁷⁰.

Um dos parâmetros mais significativo nas propriedades dos catalisadores de ouro é a condição que a calcinação é realizada. Diversas publicações na literatura vêm estudando o efeito do aumento da temperatura de calcinação na atividade dos catalisadores à base de ouro. PARK e LEE⁵⁷ estudaram o efeito das condições de pré-tratamento na oxidação do CO nos catalisadores de ouro suportados em SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 . Eles observaram uma diminuição da atividade com o aumento da temperatura de calcinação e atribuíram essa perda de atividade ao aumento do tamanho das nanopartículas de ouro e a transição das espécies Au^{3+} para Au^0 na superfície do suporte. ZHANG BOCUZZI et al.⁷⁴ estudaram catalisadores de Au/TiO_2 em diferentes temperaturas de calcinação 200, 300 e 600°C e atribuíram a diferença de atividade ao aumento no tamanho das nanopartículas de ouro com o aumento da temperatura. SHEN et al.⁶⁰ observaram o mesmo comportamento quando catalisadores Au/CeO_2 foram tratados termicamente a diferentes temperaturas na reação de oxidação do formaldeído. A temperaturas maiores foi observado uma diminuição na atividade desses catalisadores.

Além da temperatura de calcinação, a escolha correta do agente precipitante é um fator indispensável que deve ser avaliado para se obter catalisadores altamente ativos e seletivos. Segundo HARUTA⁷⁵, o uso dos hidróxidos de sódio e potássio são mais aconselháveis ao uso do que seus sais de carbonatos, uma vez que uma menor quantidade é requerida para alcançar o pH desejado, propiciando assim, uma

mais fraca força iônica da solução. Já uréia e NH_4OH não são recomendáveis, visto que favorecerem a aglomeração das nanopartículas de Au.

Catalisadores contendo nanopartículas de ouro suportadas em vários óxidos metálicos tais como, cério, zircônio, ferro, zinco, têm sido convenientemente preparados por este método⁷⁶⁻⁷⁸.

3.4 Natureza dos sítios ativos:

Desde a descoberta da extraordinária atividade catalítica do ouro por Hutchings et al.¹⁴ e Haruta et al.¹⁵ vários estudos na literatura têm sido propostos com o objetivo de compreendê-la. Grande parte dos esforços têm sido direcionado com a finalidade de entender a verdadeira natureza do sítio ativo.

Um dos primeiros trabalhos publicados, com esse objetivo, foi proposto por BOND e THOMPSON. Os autores propuseram um modelo ao qual pequenas partículas catiônicas de ouro na interface com o suporte estavam atuando como sítios ativos na oxidação do CO. Além disso, os autores sugeriram que essas espécies eram as responsáveis pela ativação do O_2 no processo catalítico⁷⁹.

BOYD et al.⁸⁰, através de um detalhado estudo utilizando espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), avaliaram diferentes catalisadores de Au suportados frente à reação de oxidação do CO. Os autores observaram que a maioria das espécies de ouro na superfície do catalisador era Au^0 . Porém, eles sugeriram que essas espécies eram “meros espectadores” na reação e atribuíram Au^+ como espécie ativa. Por outro lado, YANG et al.⁸¹, utilizando técnicas *in situ* tais como espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) juntamente com técnicas complementares *ex situ*, concluíram que espécies de ouro metálico são fundamentais para a alta atividade catalítica.

Em outro trabalho, ZHANG et al.⁸² estudaram a hidrogenação do 1,3-butadieno sobre catalisadores de Au/ZrO_2 com diferentes teores de ouro e temperatura de calcinação e reportaram que a temperatura de calcinação, o teor de ouro, as hidroxilas na superfície do suporte e o tratamento com água desempenham um papel importante

na atividade desses catalisadores. Além disso, observaram um incremento na atividade com o aumento da razão $\text{Au}^{+3}/\text{Au}^0$.

LIU et al.¹⁹ estudaram a relação estrutura-suporte dos catalisadores $\text{Au}/\text{MgCuCr}_2\text{O}_4$ frente a oxidação do etanol em fase gasosa. A elevada seletividade desses catalisadores a acetaldeído (>98%) foi atribuída a baixa temperatura e à alta fração de Cu^+ na superfície do catalisador e o sinergismo entre Au^0 - Cu^+ . Além disso, atribuíram que espécies O_2^- formados nos defeitos dos sítios Cu^+ na interface Au/suporte como sítios ativos para a quebra da ligação O-H do etanol. Já COSTA et al.⁸³ atribuíram Au^0 como espécie ativa na oxidação de diferentes álcoois em meio aquoso livre de base.

LI et al.⁸⁴ estudaram a influência da fase cristalina da zircônia na performance catalítica frente a reação *Water-Gas Shift*. Foi observada uma maior atividade dos catalisadores $\text{Au}/\text{m-ZrO}_2$, e foi atribuída essa alta atividade à maior capacidade de adsorção do CO. Além disso, avaliaram o estado de oxidação das espécies de Au tratadas em diferentes condições e observaram que catalisadores tratados termicamente em H_2 ou He e que continham somente espécies Au^0 exibiram a mais alta atividade em comparação com catalisadores tratados em atmosfera de oxigênio em que coexistiam espécies Au^0 e Au^+ . Já FU et al.⁸⁵ atribuíram como sítio ativo, para essa mesma reação, espécies de ouro não metálico fortemente associados com grupos de superfície céria-oxigênio.

Como pôde ser visto, grande parte dos esforços desenvolvidos pelos cientistas em suas pesquisas têm sido direcionado com o objetivo de determinar o estado de oxidação das espécies de ouro na superfície do suporte ou correlacioná-las frente a uma ampla variedade de reações. Devido à extrema sensibilidade dos catalisadores de ouro, análise de seu estado de oxidação antes ou após o uso não revela necessariamente o seu estado durante reação e poucas técnicas podem fornecer tais informações, dificultando assim, a obtenção de informações sobre a verdadeira natureza do sítio ativo.

3.5 Utilização do suporte ZrO_2 em Catálise:

A zircônia é um óxido metálico refratário com alto ponto de fusão 2715 °C que possui três diferentes estruturas cristalinas: tetragonal (t- ZrO_2) cúbica (c- ZrO_2) e

monoclínica ($m\text{-ZrO}_2$). Estão apresentadas na FIGURA 3.3 as três estruturas cristalinas para a zircônia^{86,87}.

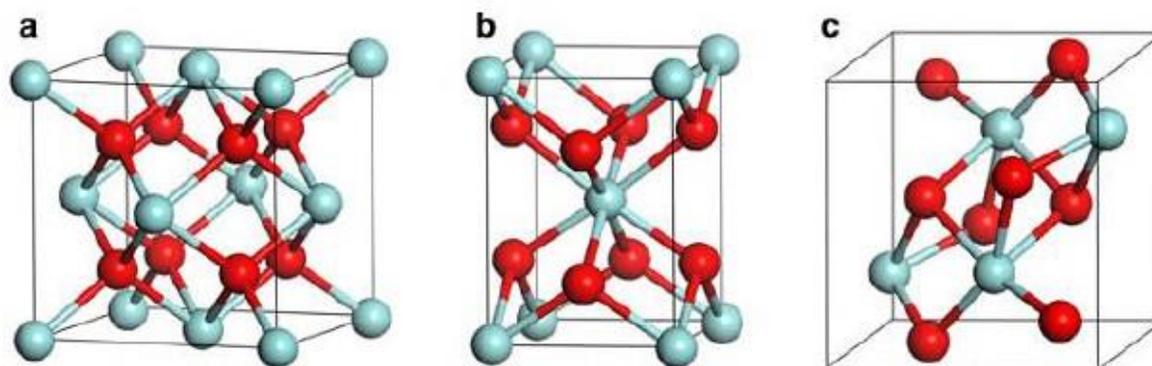


FIGURA 3.3- Estruturas cristalinas da ZrO_2 : (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclínica. As esferas em azul e vermelho correspondem aos átomos de Zircônio e oxigênio, respectivamente. Adaptado de HAN e ZHU⁸⁷.

A fase monoclínica é a mais estável em temperaturas abaixo de 1000 °C, enquanto que a fase tetragonal se mostra predominante em temperaturas acima de 1170 °C e resiste até 2370 °C, quando há a transformação para a fase cúbica⁸⁶. De acordo com JAENICKE et al.⁸⁶ dopantes tais como, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Se^{3+} , Y^{3+} e Ce^{3+} são utilizados para melhorar a estabilidade em temperatura ambiente dos polimorfos tetragonal e cúbico, exercendo, portanto, influência em sua temperatura de cristalização. Além disso, de acordo com HAN e ZHU⁸⁷, a dopagem pode levar ao aumento da vacância de oxigênio, que aumenta a condutividade iônica, tornando-os úteis em muitas aplicações.

A fase cúbica tem uma estrutura tipo fluorita idealizada e os cátions de Zr estão situados em uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), coordenada por oito íons de oxigênio que formam os vértices do cubo. A fase tetragonal tem uma estrutura cúbica um pouco distorcida, onde o cátion Zr^{4+} é octacoordenado e o ânion O_2^- é tetracoordenado. Já a fase monoclínica da ZrO_2 , conhecida como *baddeleyite*, apresenta baixa simetria e uma estrutura geométrica mais complexa. Nessa estrutura o cátion Zr^{4+} é heptacoordenado e o ânion O_2^- é tri- ou tetracoordenado. Por causa disso,

as propriedades ácido/base assim como a concentração de grupos hidroxilas podem ser bastante diferentes entre essas três fases⁸⁸.

A zircônia tem sido amplamente aplicada em vários campos, por exemplo, na medicina (implante ortopédico e prótese odontológica), na produção de compostos refratários, fibras isolantes, sensores de gás, em célula a combustível e em Catálise heterogênea⁸⁶.

Em Catálise heterogênea, devido às suas propriedades de superfície (sítios ácido-base e função redox), ela tem sido utilizada em muitas reações, não só como suporte, mas também como catalisador. Além disso, ela tem sido utilizada como um aditivo para melhorar o desempenho dos catalisadores.

Sato et al.⁶ estudaram o efeito da fase amorfa, monoclinica e tetragonal da ZrO_2 nas propriedades físico-químicas e catalíticas na conversão direta do etanol a acetato de etila. Os autores observaram que as propriedades catalíticas do Cu/ZrO_2 são determinadas pelas propriedades dos polimorfos da ZrO_2 . O catalisador que apresentou maior seletividade a acetato de etila foi o $Cu/m-ZrO_2$, devido à presença de uma ótima razão de espécies Cu^0/Cu^+ na superfície do suporte e alta densidade de sítios básicos (O_2^-), sendo estes associados à mobilidade do oxigênio da $m-ZrO_2$ para as espécies de Cu .

Li et al.⁸⁹ relataram que ZrO_2 monoclinica favorece a síntese do isobuteno a partir da hidrogenação do CO , enquanto que etileno e propileno são os principais produtos quando ZrO_2 tetragonal é usada. KNELL et al.⁹⁰ demonstraram que ouro suportado em zircônia amorfa exibiu uma alta atividade na conversão do CO que foi atribuída ao sinergismo entre as nanopartículas de ouro e o suporte. Contudo, observaram uma desativação do catalisador após 20 horas de reação. Há pouco tempo, SIGNORETTO et al.⁹¹ demonstraram que Au/ZrO_2 são excelentes catalisadores para a esterificação oxidativa do Furfural.

ZHANG et al.⁹² estudaram o efeito do tamanho dos cristalitos da ZrO_2 na oxidação do CO . Foram sintetizados através do método deposição-precipitação, catalisadores de Au/ZrO_2 com tamanho fixo das nanopartículas de Au (4-5 nm) e variaram o tamanho das nanopartículas da ZrO_2 . Foi observado que os catalisadores que consistiam de comparável tamanho das nanopartículas de Au (4-5 nm) e ZrO_2 (5-15 nm)

apresentavam melhores resultados catalíticos que aqueles que continham similar tamanho das nanopartículas de Au, mas partículas maiores de ZrO_2 (40-200 nm).

LI et al.⁸⁴ estudaram a influência da fase cristalina da zircônia na performance catalítica frente à reação *Water-Gas Shift*. Os autores observaram uma maior atividade dos catalisadores Au/m- ZrO_2 e atribuíram essa alta atividade à maior capacidade de adsorção do CO. Foi avaliado ainda, o estado de oxidação das espécies de Au tratadas em diferentes condições, e observaram que catalisadores tratados termicamente em H_2 ou He e que continham somente espécies Au^0 exibiram maior atividade em comparação com catalisadores tratados em atmosfera de oxigênio onde coexistia espécies Au^0 e Au^+ .

BI et al.⁹³ estudaram a geração de hidrogênio a partir do ácido fórmico em meio aquoso livre de base sobre Au/ ZrO_2 polimorfos e observaram que Au/m- ZrO_2 , com comparável tamanho de nanopartícula de ouro em relação aos outros polimorfos, apresentou maior atividade frente à reação. Além disso, atribuíram como fator primordial para essa diferença de atividade, uma maior densidade de sítios básico no Au/m- ZrO_2 quando comparado aos outros polimorfos Au/a- ZrO_2 e Au/t- ZrO_2 .

Nos capítulos seguintes apresentaremos a síntese e a caracterização dos catalisadores à base de ouro, bem como as medidas de atividade catalítica na reação de transformação direta do etanol em acetato de etila e discutiremos a influência das propriedades eletrônicas do metal, bem como do grau de recobrimento do suporte pelo ouro frente a essa reação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e gases utilizados:

TABELA 4.1- Reagentes e Gases utilizados nos experimentos realizados

Reagente/Gás	Fórmula	Marca
Nitrato de Magnésio hexaidratado (99%)	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma- Aldrich
Hidróxido de amônio (28,0%)	NH_4OH	Sigma- Aldrich
Sílica amorfa (AEROSIL 380)	SiO_2	Degussa
Ácido tetracloroaurico triidratado	$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	Sigma- Aldrich
Hidróxido de sódio	$NaOH$	Sigma- Aldrich
Zircônia Monoclínica	m- ZrO_2	Saint-Gobain NorPro
Etanol absoluto	C_2H_5OH	J.T.Baker
Ar sintético super seco	SS	White Martins
Hélio (99,9%)	He	White Martins
Hidrogênio (99,9%)	H_2	White Martins
Monóxido de Carbono (99%)	CO	AGA
Nitrogênio	N_2	White Martins
2-Propanol	C_3H_7OH	Sigma- Aldrich

4.2 Preparação dos catalisadores:

4.2.1 Obtenção dos suportes

4.2.1.1 Preparação do suporte MgO

O MgO foi preparado seguindo o procedimento de KVISLE et al.⁹⁴. O sal nitrato de magnésio hexaidratado $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (32 g) foi dissolvido em água deionizada e lentamente misturada com 50 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) 14%. A nova solução foi transferida para um balão de 100 mL permanecendo sob agitação por 1 hora e em seguida realizou-se a filtração vácuo, lavando o precipitado com 1 L de água deionizada. O sal obtido $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi seco em uma estufa a 80°C , durante 15 horas. Para a obtenção do MgO, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi calcinado a 500°C por 4 horas com uma taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2.1.2 Sílica AEROSIL (380)

Utilizou-se uma sílica amorfa (AEROSIL 380) comercial que possui como importante característica sua elevada área superficial ($380 \text{ m}^2/\text{g}$). Inicialmente fez-se a pesagem de 500 mg da sílica (AEROSIL 380), e a transferiu para um béquer de 500 mL, recobrando-a com água deionizada. Este material foi levado para estufa e mantido a 110°C por 24 horas.

4.2.1.3 ZrO_2 monoclinica

A zircônia monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) utilizada como suporte foi cedida pela empresa Saint-Gobain NorPro de código SZ31164.

4.2.2 Preparação dos catalisadores

4.2.3 Catalisadores de Au com teor nominal de 5%/m.

Os catalisadores de ouro suportados em zircônia, MgO e SiO₂ foram preparados pelo método de deposição-precipitação⁵². Foi preparada em um balão uma solução de 0,099 g de ácido tetracloroáurico triidratado (HAuCl₄.3H₂O) (Aldrich 99%) em 400 mL de água deionizada. O pH da solução foi ajustado ao valor desejado com uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (Aldrich99%). Em seguida adicionou-se 0,950 g do suporte, ocasionando pequena mudança de pH, que foi mais uma vez ajustado. A mistura foi agitada por 4 horas a temperatura ambiente. Por fim, o sólido foi removido por filtração e lavado com água deionizada. O sólido foi então seco em temperatura ambiente por 24 horas. A quantidade nominal de ouro no catalisador variou de 0.49 - 5,00 % dependendo do pH de síntese e do suporte. Ao longo do texto, o catalisador será referido como X-Au/S, onde X é a quantidade real de Au (m/m%) e S o suporte.

4.2.4 Catalisadores de Au com teor nominal de 1%/m.

Os catalisadores de ouro suportados em zircônia monoclinica foram preparados pelo método de deposição-precipitação⁵². Foi preparado em um balão uma solução de 0,020 g de ácido tetracloroáurico triidratado (HAuCl₄.3H₂O) (Aldrich 99%) em 80 mL de água. O pH da solução foi ajustado ao valor desejado com uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio (Aldrich99%). Em seguida adicionou-se 0,990 g do suporte, ocasionando pequena mudança de pH, que foi mais uma vez ajustado. A mistura foi agitada por 4 horas a temperatura ambiente. Por fim, o sólido foi removido por filtração e lavado com água deionizada. O sólido foi então seco em temperatura ambiente por 24 horas. A quantidade nominal de ouro no catalisador varia de 0.78 – 0.90 % dependendo do pH de síntese. Ao longo do texto, o catalisador será referido como X-Au/S, onde X é a quantidade real de Au (m/m%) e S o suporte.

4.2.5 Catalisadores de Cu com teor nominal de 5% m/m.

Os catalisadores de Cu foram sintetizados de acordo com SATO et al.⁸. ZrO₂ monoclinica de grau comercial (Saint-Gobain NorPro) e SiO₂ amorfa (AEROSIL 380,

Degussa) foram utilizadas como suportes. As amostras foram preparadas por impregnação úmida incipiente do suporte com uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (98%Aldrich) em metanol. Os sólidos foram secos a 100 °C durante a noite, e calcinados a 400 °C por 5 horas sob um fluxo de ar sintético. A quantidade nominal de Cu foi de 5% em massa.

4.3 Caracterização dos Catalisadores

4.3.1 Fisissorção de N_2 : área superficial total (S_{BET}), volume dos poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p)

A área superficial total (S_{BET}), o volume dos poros (V_p) de todas as amostras foram determinados por meio do método Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando os dados das isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura de -196 °C. Para o cálculo da distribuição do tamanho dos poros foi utilizado o método de Barrett- Joyner-Halenda (BJH), a partir da isoterma de adsorção-dessorção. O experimento foi realizado em um medidor Quantachrome Nova modelo 1200. Primeiramente, as amostras foram mantidas a 190 °C sob vácuo por 2 horas, com a finalidade de remover gases adsorvidos. Após o tratamento térmico, é adsorvido N_2 em pulsos controlados sobre a superfície do catalisador, a uma temperatura de -196.0 °C. Após cada dosagem de N_2 , a pressão é equilibrada e, então, é possível determinar a quantidade adsorvida e a pressão, de forma a realizar a plotagem das isotermas de adsorção, e, por fim, a área superficial.

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Neste trabalho, as amostras foram analisadas pelo método do pó, em um difratômetro Rigaku DMAX modelo 2500PC, utilizando filtro de níquel e radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A varredura foi realizada com 2θ variando no intervalo de 5 a 85°, com passo de 0,02° com o difratômetro operado na tensão de 40 KV, corrente de 40 mA e atenuação de 1000 cps. Os difratogramas foram comparados e interpretados através do programa computacional e banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

4.3.3 Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

A determinação do teor de metal nos catalisadores Au/S após cada preparação foi determinada por ICP OES. As análises foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado da marca Spectro modelo Spectro Arcos SOP - FHS1 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. As amostras foram digeridas primeiramente à temperatura ambiente em HF durante 12 horas e, em seguida, em água régia durante 1 hora.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises do tamanho das nanopartículas de ouro foram determinadas por Microscopia eletrônica de transmissão em um Microscópio Analítico FEI TECNAI G²F20 HRTEM, equipado com Detector HAADF (imagem de campo escuro de alto ângulo) no laboratório de Caracterização Estrutural do DEMA/UFSCar. Imagens em modo HAADF em microscópios eletrônicos de transmissão do tipo STEM são capazes de fornecer informações estruturais e químicas com resolução atômica. HAADF imagens consistem na aquisição de elétrons espalhados com alto ângulo, os quais estão associados com interações de elétrons perto do núcleo dos átomos dentro do objeto. A amostra do catalisador reduzido foi dispersa em isopropanol utilizando ultrassom durante 20 minutos. Em seguida, uma gota da solução foi colocada sobre uma grade de cobre de 300 mesh revestida por filme fino de carbono. As amostras foram secas por 24 horas em temperatura ambiente. Foram medidas pelo menos 200 partículas para se obter a distribuição de tamanho das partículas e o tamanho médio de partícula (d_s) definido como $d_s = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$, em que n_i representa o número de partículas com um diâmetro d_i .

4.3.5 Espectroscopia de reflectância difusa na região do Infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)

As medidas de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT) do monóxido de carbono (CO) adsorvido nas amostras

foram efetuadas em um equipamento Thermo Nicolet 4700 Nexus FT-IR espectrômetro com detector MCT-B (Telureto de mercúrio e cádmio) em uma célula Harrick no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Previamente, os catalisadores foram tratados termicamente in situ com um fluxo de 50 mL/min de hélio a temperatura desejada por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, as amostras foram reduzidas a 200 °C com fluxo de 25 mL/min de hidrogênio e 50 mL/min de hélio. Dois experimentos diferentes foram realizados. No primeiro, a adsorção de CO foi feita a 30 °C e no segundo a adsorção foi realizada a baixa temperatura, - 60 °C, ambos com 1 hora de adsorção com fluxo de CO de 2 mL/min. Após a etapa da adsorção de CO, fisissorveu-se as espécies com 20 mL/min de hélio por 1 hora na temperatura de adsorção. Os espectros foram adquiridos com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras.

4.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Fotoelétrons do IQA-Unesp em um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV com pressão base do abaixo de 5x10⁻⁷ Pa. A linha Al K α foi utilizada ($h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução Au 4f, Zr 3d, e O 1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield com uma precisão de $\pm 5,0$ %. Foi feita a deconvolução dos espectros utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,7 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV.

4.3.7 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

4.3.7.1 Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS)

Experimentos de Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) foram conduzidos na linha de luz D04B-XAFS-2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS Campinas/SP) no modo Transmissão usando um forno tubular. As amostras foram pastilhadas (60 mg) com nitreto de boro (60 mg) e colocadas em um porta-amostra

alinhado ao feixe de elétrons da linha de luz. Para o estudo das partículas de ouro foram realizadas medidas na borda L3 do Au (11918 eV). As amostras inicialmente foram aquecidas com fluxo de 15 mL/min de hélio até a temperatura desejada (200, 300, 400 e 600°C) por uma hora e posteriormente reduzidas sob fluxo de 100 mL/min de H₂ (5% vol de H₂, balanço de He). Após a redução, 37 mL/min de hélio passaram por um saturador de etanol a temperatura ambiente para dar-se início à reação a 225 °C. O tratamento de dados foi realizado no Software Artemis usando um padrão de Au metálico.

4.4 Ensaios catalíticos

4.4.1 Procedimento e instrumental utilizados na avaliação catalítica.

Os testes de atividade catalítica foram realizados no laboratório de catálise do DEQ-UFSCar em um micro-reator tubular de leito fixo de quartzo com 4 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento conforme apresentado na FIGURA 4.1. Este micro-reator que se encontra posicionado verticalmente dentro de um forno elétrico que possui um braço lateral onde entram os gases, e na abertura da extremidade superior um poço de termopar, também de quartzo, localizado ao longo do eixo do reator onde está inserido um termopar, com precisão de $\pm 1^\circ$ C. A extremidade inferior do poço de termopar fica em contato com o catalisador, que se encontra na forma de pó sobre um leito de lã de quartzo. À saída do reator um cromatógrafo Varian GC-3400 CX é acoplado.

O sistema utilizado neste trabalho está esquematicamente representado na FIGURA 4.1, o qual possui uma alimentação de gases com controladores de fluxo mássico (marca MKS, modelo Type 247), um medidor de pressão, um saturador, um banho termostático, uma válvula pneumática de 50 μ L controlada pelo sistema *on line* do software do cromatógrafo, um forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo Varian GC-3400 CX equipado com uma coluna chromosorb 102 Varian de 2m de comprimento, que realiza a separação dos produtos para análise por um detector de condutividade térmica (TCD). A conversão e a seletividade aos produtos foram determinadas por base de carbono.

Em um saturador, o reagente etanol anidro (99,9 %) é arrastado, em fase gasosa, por He puro (99,997 %) a pressão atmosférica. O ajuste do fluxo de He, que determinará o fluxo de vapor de etanol arrastado em determinada temperatura, foi aferido através de um controlador de fluxo mássico. Para manter constante a temperatura do

etanol na fase líquida contido no saturador, e como consequência o fluxo do etanol na fase gasosa, utilizou-se um banho termostático.

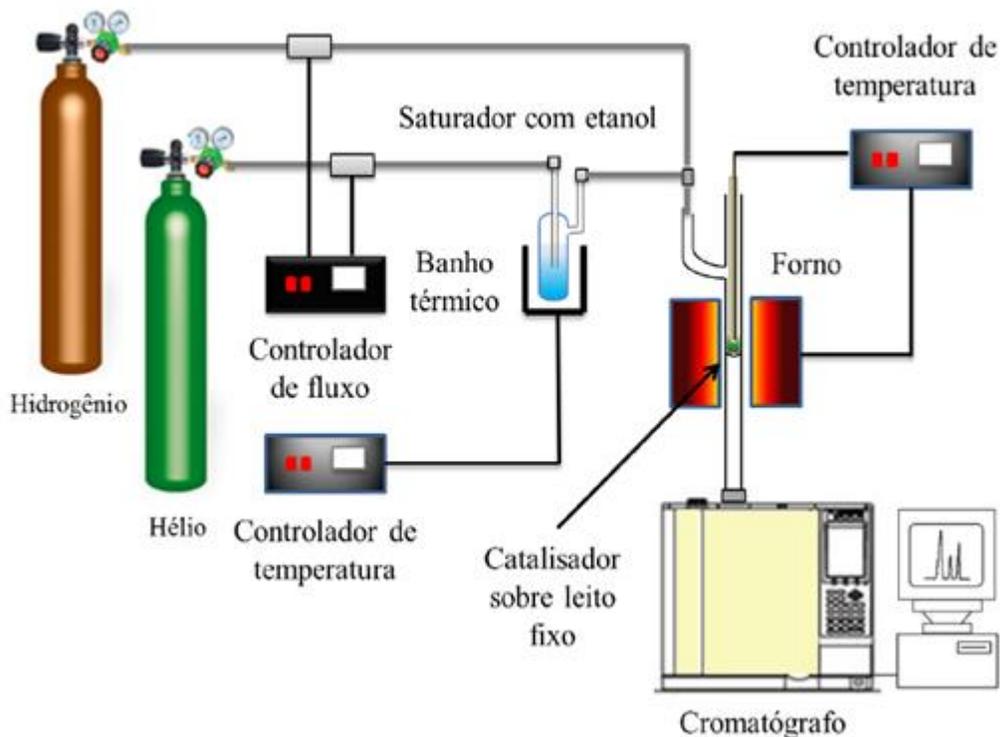


FIGURA 4.1- Esquema da linha de reação utilizada para execução dos testes catalíticos.

A pressão parcial de etanol (P_{EtOH}) foi calculada através da equação de Antoine abaixo.

$$\ln P_{EtOH} = A - \frac{B}{T + C}$$

Onde, T corresponda à temperatura e A, B e C são os coeficientes para o etanol na equação de Antoine e estão apresentados abaixo na TABELA 4.2.

TABELA 4.2: Coeficientes para o etanol na equação de Antoine

Temperatura (°C)	A	B	C
3-96°C	16,895	3795,170	230,918

Para o estudo do efeito da pressão parcial do etanol na conversão e seletividade para os diversos produtos da reação de transformação direta do etanol em acetato de etila os seguintes parâmetros foram utilizados (TABELA 4.3).

TABELA 4.3: Cálculo para a temperatura do banho e do fluxo de gás de arraste (He) para estudo do efeito da P_{EtOH} na conversão e seletividade ao produto na reação do etanol.

Temperatura (°C)	P_{EtOH} (KPa)	F_{He} (mL/min)	$F_{\text{EtOH(g)}}$ (mL/min)
23	7,02	37,00	2,75
40	17,94	12,90	2,75
55	37,42	4,7	2,75
65	58,60	2,0	2,75

O reator foi carregado com diferentes massas de amostra. O catalisador foi tratado em um fluxo de 50 mL/min de Hélio (He) puro e aquecimento programado com taxa de 10°C/min, da temperatura ambiente até a temperatura desejada (200, 300, 400 e 600 °C), mantendo-se nesta temperatura por 1 hora. Em seguida, ele foi resfriado e tratado em fluxo de 50mL/min de hidrogênio (H₂) por 1 hora a 200 °C.

As condições de operação do cromatógrafo são apresentadas na TABELA 4.4 abaixo.

TABELA 4.4: Parâmetros de operação do cromatógrafo a gás.

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	He puro (99,997%)
Vazão de He: coluna frontal e posterior	30 mL/min
Temperatura da coluna	120 °C: 6 minutos
Taxa de aquecimento: 10 °C/min	130 °C: 6 minutos
Taxa de aquecimento: 30 °C/min	160 °C: 12 minutos
Temperatura do injetor	150 °C
Temperatura do detector	150°C

4.4.2 Tratamentos dos dados de atividade catalítica.

a) Quantidade de matéria

A quantificação do número de mols de cada produto obtido da corrente de saída do reator foi calculada conforme a seguinte expressão:

$$Mols\ i = \frac{A_i}{R_i}$$

onde:

Mols i = quantidade em mols do componente i;

A_i = área sob o pico correspondente à espécie i no cromatograma;

R_i = fator de resposta térmica para a espécie i

Os fatores de resposta térmica relativa de cada componente, cujos valores foram pré-determinados são apresentados na TABELA 4.5.

TABELA 4.5: Fatores de resposta térmica (RTR) para os componentes reacional.

Componente	RTR (mol ⁻¹)
Nitrogênio	42
CO ₂	48
Eteno	48
Água	33
Acetaldeído	65
Etanol	72
Acetona	86
Éter dietílico	110
Metil-etil-cetona	98
Acetato de etila	111
Crotonaldeído	100
Butan-1-ol	100

b) Conversão

O cálculo de conversão do etanol nos produtos foi calculado, segundo a seguinte relação:

$$X_{EtOH} = \frac{\sum_j v_j \cdot Mols_j}{\sum_i v_i \cdot Mols_i}$$

Onde:

- X_{EtOH} = grau de conversão do etanol nos produtos j ;
- j = cada um dos componentes da corrente de saída que contém átomos de carbono, exceto o etanol e H₂;

- i = cada um dos componentes da corrente de saída que contém átomos de carbono, exceto o H_2 ;
- v_j = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie j ;
- v_i = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie i .

c) Seletividade

A seletividade para os diferentes produtos da reação foi calculada segundo a equação:

$$S_i = \frac{v_i \cdot Mols_i}{\sum_j v_j \cdot Mols_j} \cdot 100\%$$

Onde:

- S_i = Seletividade para o componente i em porcentagem;
- j = cada um dos componentes da corrente de saída que contém átomos de carbono, exceto o etanol;
- i = componente cuja seletividade se deseja calcular;
- v_j = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie j ;
- v_i = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie i .

d) Rendimento

Os rendimentos para cada um dos produtos da reação foram calculados segundo a seguinte equação a partir da conversão e seletividade obtidos anteriormente:

$$Y_i = X_{EtOH} \cdot S_i$$

e) Tempo de contato (W/F)

A velocidade espacial (Tempo de contato) entre as moléculas reagente (etanol) e o leito catalítico utilizado nas reações foi calculada empregando a seguinte equação

$$\frac{W}{F} = \frac{g_{cat}}{F_{ETOH}}$$

Onde:

- W: massa do catalisador utilizado (g)
- F_{ETOH} : Fluxo do etanol dentro do reator (mols^{-1})

f) Energia de ativação aparente

Os cálculos para a obtenção dos valores de energia de ativação aparente para a formação do acetaldeído e acetato de etila foram efetuados por meio do ajuste da equação de Arrhenius.

$$K = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Onde:

- K: constante cinética da velocidade da reação
- A_0 : fator pré-exponencial
- E_a : Energia de ativação aparente
- R: Constante universal dos gases
- T: Temperatura (K)

Utilizando o logaritmo natural na equação anterior, chega-se a seguinte equação, a qual se caracteriza por ser uma equação geral para uma reta em conformidade com: $y = a + bx$

$$\ln K = \ln A_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

Onde:

$\ln K = y$; $\ln A_0 = a$; $E_a/R = b$ e $1/T = X$.

g) Velocidade de formação dos produtos

A velocidade de formação para os diferentes produtos foi calculada de acordo com as seguintes equações.

$$V_f = \frac{(X_{ETOH} \%)(S_{produtos} \%)(F_{ETOH} \text{ mol/s})}{m_{cat} (g)}$$

$$V_f = \frac{(X_{ETOH} \%)(S_{produtos} \%)(F_{ETOH} \text{ mol/s})}{n_s (mol)}$$

Onde:

- $X_{ETOH} \%$: Conversão do etanol em diferentes produtos;
- $S_{produtos} \%$: Seletividade para os diferentes produtos;
- $F_{ETOH} \text{ mol/s}$: vazão molar do etanol na entrada do reator;
- m_{cat} : massa do catalisador em gramas;
- n_s : átomos de Au na superfície do catalisador em mol.

O número de átomos na superfície do catalisador foi calculado pelo produto da dispersão com o teor real de ouro dos catalisadores.

$$n_s = (dispersão) \times (teor \text{ real de ouro (mol)})$$

h) Dispersão

A dispersão do ouro foi estimada usando o tamanho das nanopartículas obtidas por TEM. Para o cálculo, foi considerado 4 átomos de ouro por rede, rede constante de 0,408 nm e volume da célula unitária igual a 0.063 nm³.

O volume da superfície das nanopartículas foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$V_{superfície} = V_{total} - V_{interno} = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 - \frac{4}{3} \pi \left(r - \frac{0.408}{2} \right)^3 \right)$$

O número total de átomos em uma nanopartícula (n_{Total}) e o número de átomos na superfície de uma nanopartículas (n_s) foram calculados de acordo com a seguinte equação:

$$n_{total} = \frac{V_{total}}{V_{célula\ unitária}} \times (4\ \text{átomos por célula})$$

$$n_s = \frac{V_{superfície}}{V_{célula\ unitária}} \times (4\ \text{átomos por célula})$$

A dispersão foi calculada pela fração de átomos de ouro na superfície de acordo com a seguinte equação:

$$Dispersão = \frac{n_s}{n_{Total}} \times 100$$

i) Grau de cobertura da superfície da ZrO₂ pelo Au

O grau de cobertura da superfície da ZrO₂ pelo Au (Θ_{Au}) foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\Theta_{Au} = \frac{ICP}{100} \times \frac{D(\%)}{S_{BET}}$$

Onde:

- ICP: teor real do metal
- D (%): dispersão
- S_{BET} : área superficial total

j) Taxa de formação para os diferentes produtos

A Taxa de formação para os diferentes produtos ($TOF_{produtos}$) foram calculadas segundo a seguinte equação:

$$TOF_{produto} = \frac{F_{ETOH} \cdot MM_{Au} \cdot X(\%)_{ETOH} \cdot S(\%)_{produto}}{m_{cat} \cdot \%Au \cdot D(\%)}$$

Onde:

- $X_{ETOH}\%$: Conversão do etanol em diferentes produtos;
- $S_{produtos}\%$: Seletividade para os diferentes produtos;
- F_{ETOH} mol/s: vazão molar do etanol na entrada do reator;
- m_{cat} : massa do catalisador em gramas;
- MM_{Au} : Massa molar do Au ($196,97 \text{ g mol}^{-1}$);
- $D(\%)$: Dispersão (%)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e as discussões referentes à caracterização físico-químicas dos catalisadores de ouro utilizados no presente trabalho, bem como os resultados obtidos para avaliação catalítica na reação de transformação direta de etanol em acetato de etila, via processo desidrogenativo.

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Composição química

A composição química das amostras, determinada por ICP-OES, é apresentada na Tabela 5.1. De acordo com os dados obtidos (Tabela 5.1), o pH de síntese tem um pequeno efeito no teor real para os catalisadores de Au suportado em ZrO_2 preparados com carga nominal de 1% (m/m), enquanto que para os preparados com 5% (m/m) em pH 8 e 10 observou-se um grande efeito no teor real. Já em relação às amostras do Au depositado sobre SiO_2 e MgO , o teor real de ouro mostrou-se significativamente baixo, portanto, a quantidade de ouro depositado foi dependente do pH e do suporte (Tabela 5.1).

Em trabalhos prévios^{95,96} têm-se observado que a eficiência do método deposição-precipitação é máxima (maior deposição do Au) quando o pH de síntese é próximo ao ponto isoelétrico (PCZ) do suporte, que é reportado na faixa de 6.0-7.0 para a zircônia; 1.0-2.0 para a sílica e 12.1-12.7 para MgO ^{97,98}. Nessa condição a quantidade de sítios de nucleação disponíveis, ou seja, grupos carregados positivamente (hidroxil protonado) na superfície do suporte é máxima, enquanto que, em pH maior do que o correspondente ao PCZ, a quantidade tende a diminuir. Portanto, isso limita a disponibilidade de sítios de nucleação para espécies aniônicas $[Au(OH)_nCl_{4-n}]^-$ (n depende do pH) formadas em solução e pode explicar o baixo teor de ouro obtido para as amostras de Au/ SiO_2 e para as amostras de Au/ ZrO_2 preparadas em $pH > 6$ com carga nominal igual 5% (m/m). Além disso, tanto para o catalisador Au/ $Mg(OH)_2$ quanto para os catalisadores de Au/ ZrO_2 sintetizados em $pH \geq 8$, o baixo teor observado pode estar

relacionado ao aumento da solubilidade das espécies $[\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}]^-$ com o aumento do pH⁹⁹.

TABELA 5.1- Resultados obtidos de composição química para as amostras preparadas

Amostra	pH	Teor de Au (m/m%)	
		Nominal	ICP-OES
Au/ZrO ₂	6	1.0	0.90
	8	1.0	0.87
	10	1.0	0.78
	6	5.0	5.01
	8	5.0	3.74
	10	5.0	1.45
Au/Mg(OH) ₂	11	5.0	1.35
Au/SiO ₂	6	5.0	0.49

5.1.2 Difração de raios X

Os catalisadores analisados por difração de raios X (DRX) foram tratados termicamente sob fluxo de 50 mL/min de Hélio (He) puro e aquecimento programado com taxa de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 200 °C, mantendo-se nesta temperatura por 1 hora. Em seguida, eles foram tratados em fluxo de 50 mL/min de hidrogênio (H₂) por 1 hora a 200 °C.

Os resultados de DRX das amostras reduzidas de ouro suportado em ZrO₂, SiO₂ e MgO são apresentados na FIGURA 5.1. Em geral, Au metálico apresenta picos de difração nos seguintes ângulos $2\theta = 38,4^\circ$ e $44,8^\circ$ e $64,2^\circ$ ¹⁰⁰. No que se refere ao suporte SiO₂, não são observados picos de difração, indicando que esse se apresenta como amorfo. Além disso, não foram observados picos de difração referentes ao Au.

Para a síntese do catalisador Au/Mg(OH)₂, MgO mesoporoso foi utilizado como material de partida. A modificação observada é atribuída à hidrólise do MgO em solução aquosa durante o processo de deposição das nanopartículas de ouro¹⁰¹. Além de tudo, para esse material, somente picos de difração característicos da fase hexagonal do Mg(OH)₂ são observados.

Já as amostras Au/ZrO₂ revelaram picos de difração nos ângulos 2 Θ = 28.2° e 31,3°, característicos da ZrO₂ monoclinica (JCPDS 37- 1484). Os difratogramas dessas amostras são similares àqueles do suporte puro, mostrando que a adição do ouro não causou mudança na estrutura do suporte e, por consequência, nenhuma outra fase da ZrO₂ foi detectada. Picos de difração referentes ao Au não foram detectados nas amostras, indicando que esse se apresenta como pequenos cristaltos de difícil detecção por DRX e/ou estão altamente dispersos no suporte.

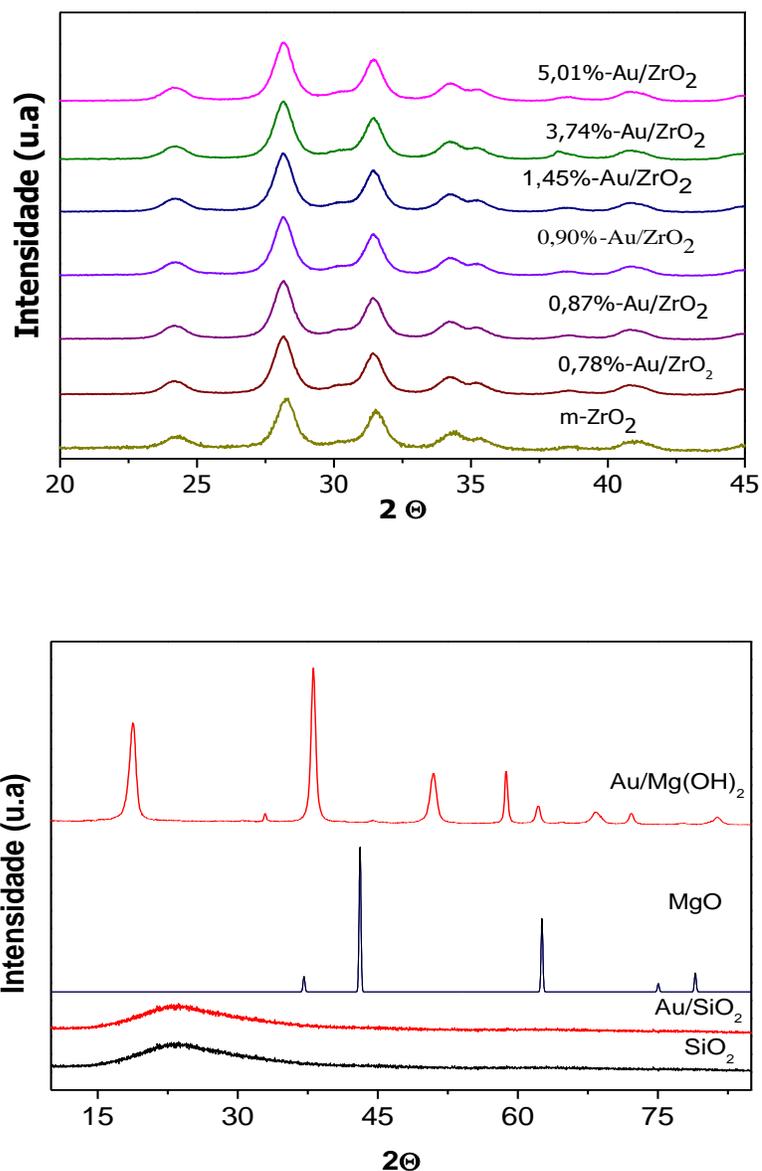


FIGURA 5.1- Difratogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores à base de ouro.

5.1.3 Propriedades texturais

Os resultados da área superficial específica e volumes de poros para os suportes puros (m-ZrO₂, MgO e SiO₂) e seus catalisadores de ouro suportados estão apresentados na Tabela 5.2.

TABELA 5.2- Área superficial específica (S_{BET}) e volume de poros (V_p) dos suportes puros e dos catalisadores de ouro suportados.

Amostra	pH	ICP-OES	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)
m-ZrO ₂	-	-	99	0.29
Au/ZrO ₂	6	0.90	99	0.29
	8	0.87	98	0.28
	10	0.78	99	0.29
	6	5.01	98	0.28
Au/Mg(OH) ₂	8	3.74	98	0.28
	10	1.45	94	0.28
	MgO	-	-	66
Au/Mg(OH) ₂	11	1.35	64	0.34
SiO ₂	-	-	309	1.10
Au/SiO ₂	8	0.49	148	0.82

A tabela apresentada acima mostra que a área superficial e o volume de poros mudam notavelmente com a natureza do suporte. Para o catalisador Au/SiO₂ a área superficial específica e o volume de poros diminuem drasticamente após a deposição das nanopartículas de ouro e pode ser atribuído ao preenchimento dos poros superficiais do suporte e pela agregação de algumas nanopartículas de Au, reduzindo assim a porosidade das amostras. Entretanto, no caso dos suportes MgO e m-ZrO₂, a deposição das nanopartículas de Au não mostrou um efeito óbvio no valor da S_{BET} . Tais resultados demonstram que as nanopartículas de Au são altamente dispersas no suporte sem qualquer efeito de aglomeração. Esse fato é confirmado por TEM, que será discutido em seguida.

5.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão e histograma de distribuição de tamanho das NPs de ouro para os catalisadores de ouro (ativados a 200 °C em He) reduzidos em H₂ e suportados em diferentes óxidos metálicos são apresentados nas FIGURAS 5.2, 5.3 e 5.4.

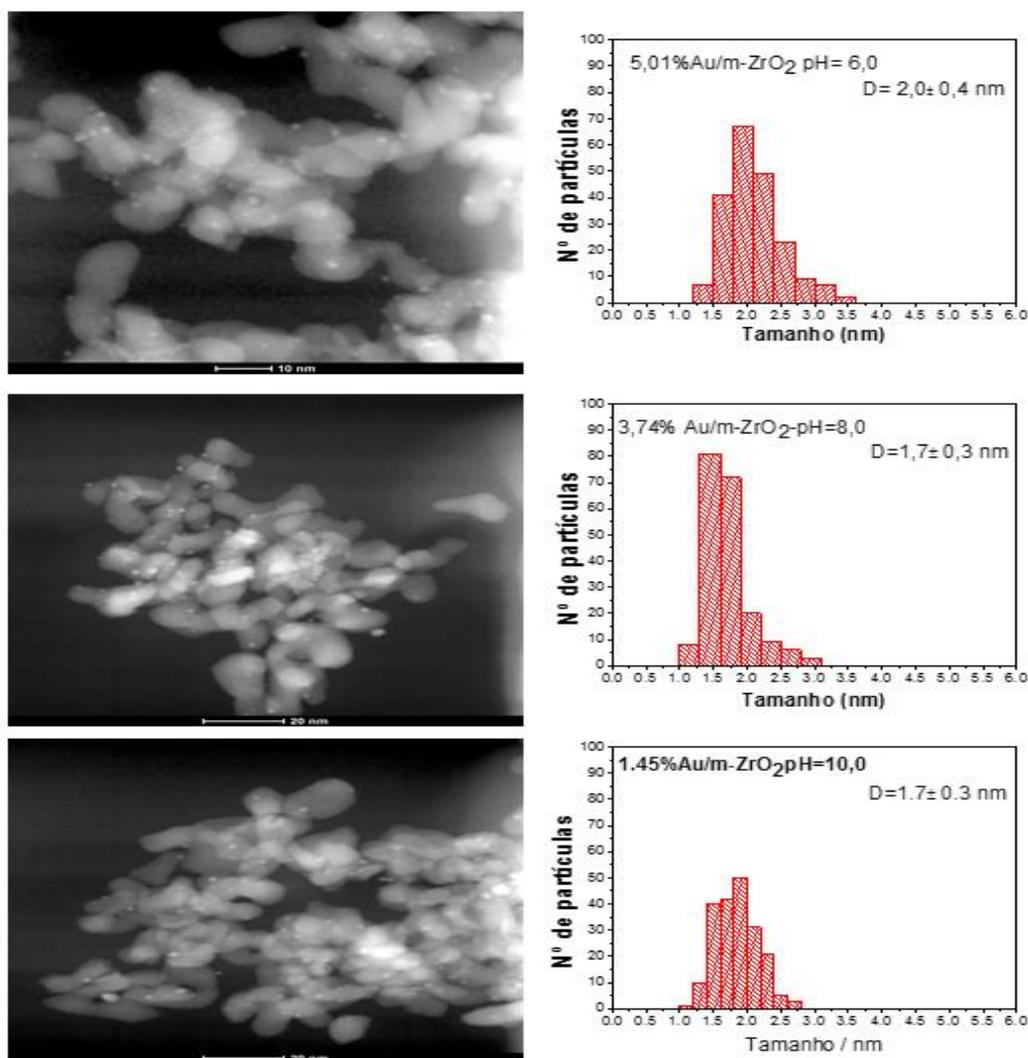


FIGURA 5.2- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-HAADF e histogramas de distribuição de tamanho das NPs de Au para os catalisadores Au/m-ZrO₂ sintetizados com carga nominal de 5% em diferentes pH.

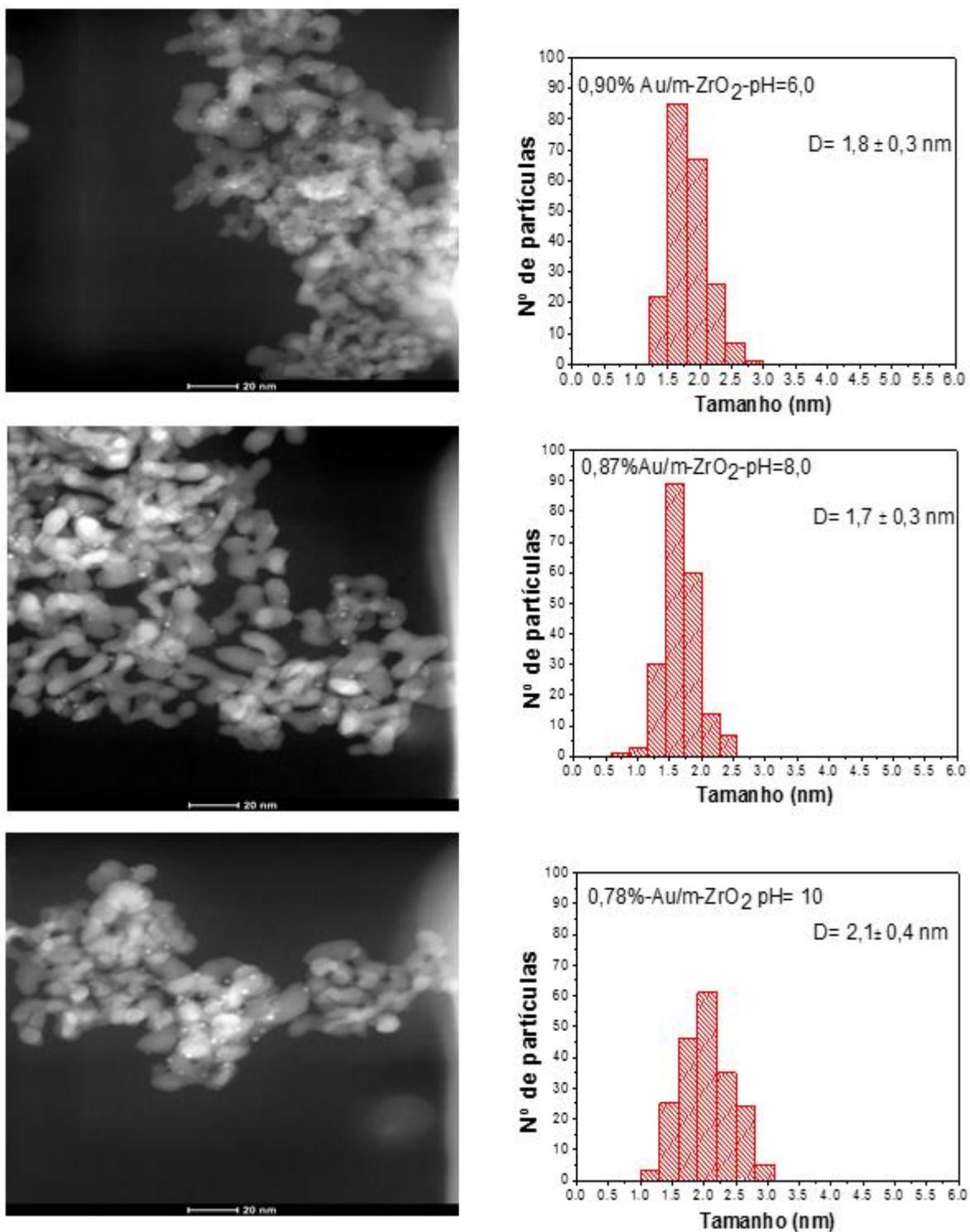


FIGURA 5.3- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-HAADF e histogramas de distribuição de tamanho das NPs de Au para os catalisadores Au/m-ZrO₂ sintetizados com carga nominal de 1% em diferentes pH.

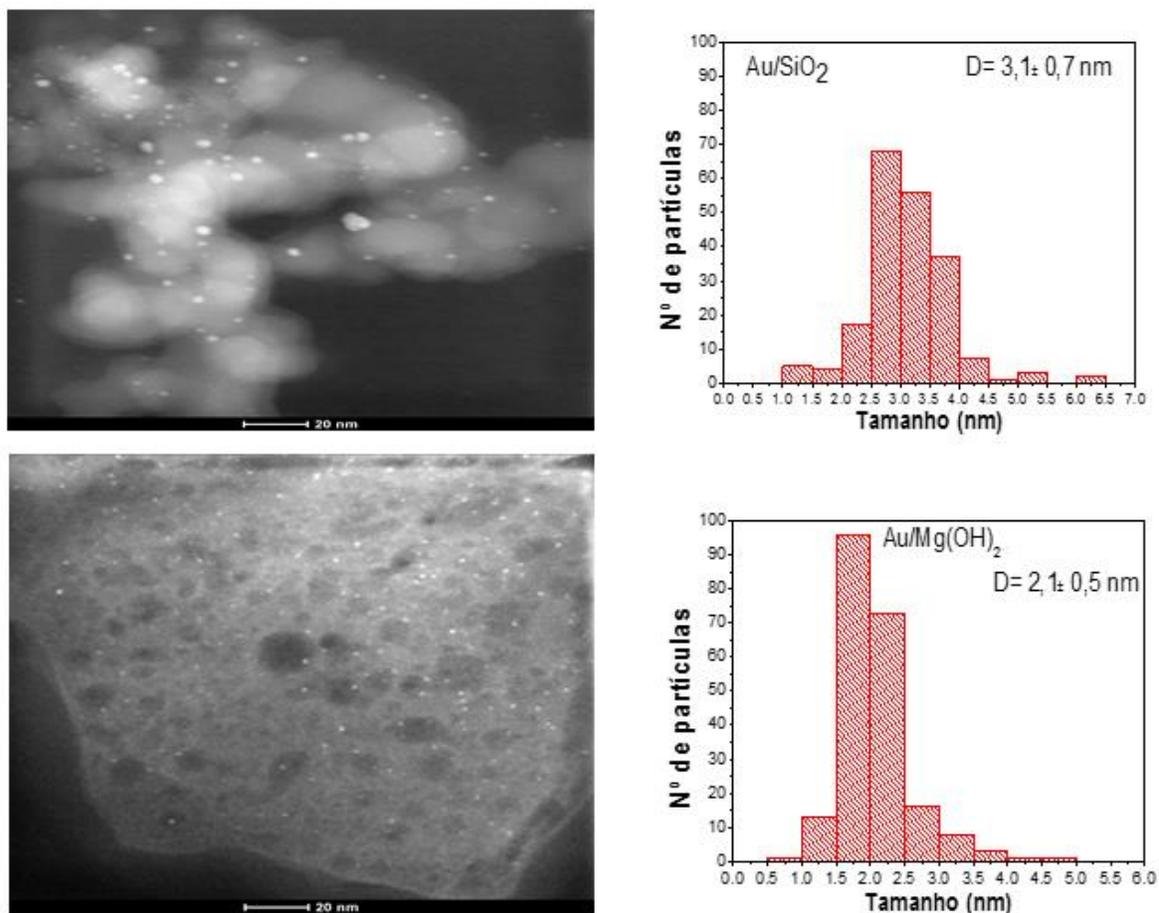


FIGURA 5.4- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-DF e histogramas de distribuição de tamanho das NPs de Au para os catalisadores Au/SiO₂ e Au/Mg(OH)₂.

Como pôde ser visto nas figuras acima, para todos os catalisadores estudados, as NPs de Au apresentam-se com formas quase esféricas altamente e uniformemente dispersas sobre os suportes correspondentes. Para os catalisadores Au/m-ZrO₂ com diferentes teores de Au, a distribuição do tamanho das NPs mostra que quase todas as partículas estão na faixa de 1-3 nm. Já para os catalisadores Au/Mg(OH)₂ e Au/SiO₂ é observada uma distribuição de tamanho muito mais ampla das NPs, com diâmetro entre 0.5 e 6.5 nm.

Análise estatística dos resultados mostrou cristallitos de Au com tamanho médio de partículas variando entre 1.7 e 3.1, evidenciando uma forte influência do pH de síntese, do teor real de ouro e da composição química do suporte no tamanho médio das NPs de Au para os catalisadores preparados pelo mesmo método.

5.1.5 Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS)

Na FIGURA 5.5 estão apresentados os espectros na região de EXAFS com transformada de Fourier no espaço em R e no espaço em K dos catalisadores Au/m-ZrO₂ sintetizados com carga nominal de 5% em diferentes pH e em condições de reação. Os dados de absorção de raios X na borda L₃ para os catalisadores com baixo teor de Au foram também obtidos; no entanto, devido à baixa relação sinal/ruído informações relevantes não puderam ser obtidas.

Os espectros foram coletados a temperatura ambiente e o processamento de sinal de EXAFS foi efetuado até valores próximos de 11 Å⁻¹.

Na TABELA 5.3 estão apresentados os parâmetros calculados através do ajuste dos espectros experimentais de EXAFS para a primeira esfera de coordenação após análises em condição de reação, como o número de coordenação (N), a distância de ligação (R) e o fator de desordem (fator Debye-Waller, σ^2).

TABELA 5.3- Parâmetros de EXAFS para o padrão Au⁰ e para os catalisadores Au/m-ZrO₂ sintetizados com carga nominal de 5% em diferentes pH e em condição de reação.

	Padrão	Catalisador	
	Folha de ouro	3,74%-Au/ZrO ₂	5,01%-Au/ZrO ₂
E₀ (eV)	-	2.0*	2.0*
R_{-Au-Au} (Å)	2.862±0.002	2.787±0.008	2.802±0.003
N_{Au-Au}	12	4.857±0.416	5.324±0.271
σ^2_{Au-Au} (Å²)	-	0.015	0.015

Nota: E⁰- Deslocamento da energia da borda de absorção; N- Número de coordenação; R- distância de ligação e σ^2 - fator Debye Waller. O subscrito Au-Au relaciona a contribuição referente à ligação Au-Au.

Em condição de reação, os dados mostram apenas distâncias de ligação Au-Au (2.78 e 2.80Å). Nenhum espalhamento Au-O foi detectado dentro do limite experimental, indicando que o ouro presente nesses catalisadores se encontra na forma Au⁰.

De acordo com o ajuste dos espectros experimentais de EXAFS para a primeira esfera de coordenação após análises em condição de reação dos catalisadores Au/m-ZrO₂, pode-se observar que as suas R_{Au-Au} são inferiores a observada para o Au bulk, sugerindo alta dispersão do Au sobre os suportes (TABELA 5.3). Segundo GUO et al.¹⁰⁴ uma contração da distância de ligação metal-metal resulta em um aumento da densidade eletrônica local entre os átomos do metal. Tal característica foi estudada por MILLER et al.¹⁰³ em que se relacionaram a diminuição da linha branca do espectro de XANES a contração na R_{Au-Au}, e atribuíram como causa dessa diminuição o aumento da densidade de elétrons d em partículas menores. Ainda, segundo os autores, o tamanho das nanopartículas de Au podem ser estimadas utilizando uma correlação entre distância de ligação Au-Au e o tamanho das nanopartículas¹⁰³. Os valores obtidos para esses catalisadores se correlacionam bem com os dados obtidos por STEM-HAADF (FIGURA 5.2), o que implica que as amostras não contêm quantidade significativa de pequenas partículas de ouro de difícil detecção por essa técnica. Em outras palavras, os histogramas apresentados na FIGURA 5.2 representam quase que fielmente a distribuição de tamanho da maioria das partículas de ouro presentes na superfície desses catalisadores.

O número de coordenação das partículas nas amostras cujos valores estão entre 4.8 e 5.4 são inferiores ao valor observado para o padrão Au⁰ (TABELA 5.3), o que pode ser atribuído a presença de pequenas partículas de Au^{83,102}.

Fazendo-se uma análise da TABELA 5.3 nota-se que o aumento do teor de Au contribui para o aumento do N_{Au-Au}. A amostra 5.01%Au/m-ZrO₂ apresenta N_{Au-Au} igual a 5.324±0.271 cujo valor é maior do que o apresentado pela amostra 3.74%Au/m-ZrO₂ (4.857±0.416), e como resultado é observado um aumento do tamanho das suas nanopartículas de Au.

A partir dos dados apresentados, propõe-se que os catalisadores são formados por nanopartículas de Au⁰ altamente dispersas sobre o suporte m-ZrO₂.

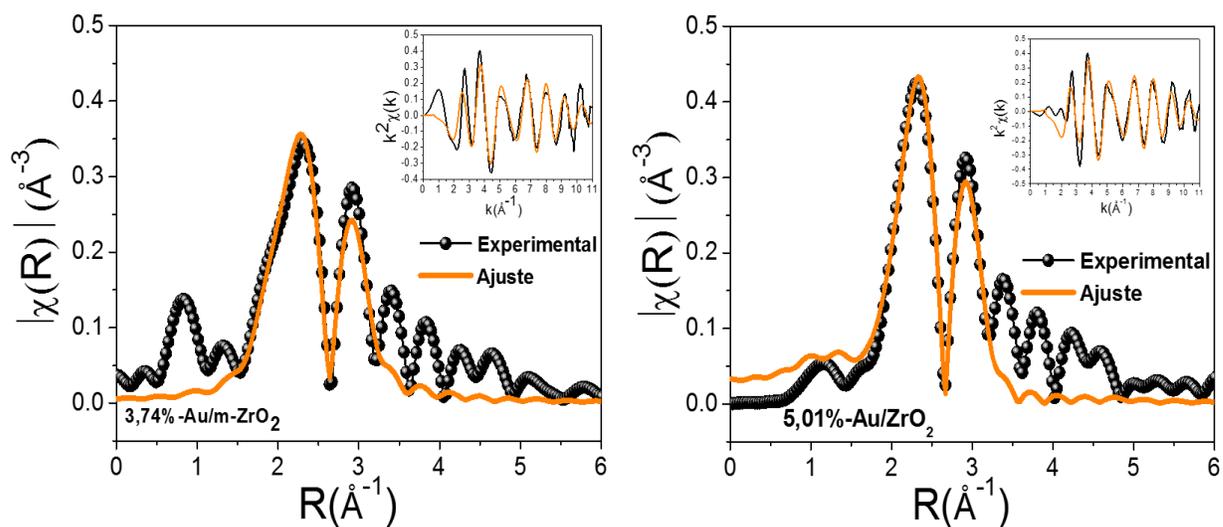


FIGURA 5.5- Oscilações de EXAFS obtidas experimentalmente e o ajuste realizado no espaço em R e no espaço em K (figura interna) obtidos na borda L₃ do ouro para os catalisadores Au/m-ZrO₂ sintetizados com carga nominal de 5% em diferentes pH e em condição de reação.

5.1.6 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)

Espectroscopia do infravermelho utilizando CO como molécula sonda é uma poderosa ferramenta para caracterizar catalisadores nanoestruturados. No caso de catalisadores de ouro, o uso do CO como molécula sonda é ideal, uma vez que a posição das bandas CO (ν_{CO}) pode fornecer informações específicas sobre a coordenação, o estado de oxidação e propriedades eletrofilicas dos sítios de ouro¹⁰⁵⁻¹⁰⁷.

A posição das bandas relacionadas ao CO adsorvido pode ser interpretada pelo modelo *Blyholder*, que considera os sítios de adsorção metal-CO como resultado de duas contribuições principais.

- I. A primeira contribuição é originada pela sobreposição do orbital preenchido 5σ do átomo de carbono da molécula de CO (com fraca natureza antiligante) com o orbital vazio do ouro de simetria d_{z^2} (ligação σ), implicando em uma transferência de densidade eletrônica a partir da molécula de CO para o centro metálico, ocasionando um aumento na frequência de estiramento ν_{CO} . Como consequência, a posição da banda CO sofre um deslocamento para alta frequência se comparada à molécula livre (posição da banda de CO na fase gasosa 2143 cm^{-1}).
- II. Já a segunda contribuição, a retrodoação π ($d\pi \rightarrow p\pi$) é devido à sobreposição do orbital d preenchido do metal com o orbital molecular degenerado $2\pi^*$ antiligante da molécula de CO. Esta interação introduz uma densidade eletrônica no orbital antiligante do CO, e como consequência, a frequência do estiramento ν_{CO} diminui, deslocando a posição da banda CO para baixa frequência se comparado à molécula livre.

Dependendo da natureza do sítio de adsorção, um desses fatores pode prevalecer sobre o outro. Em sítios metálicos com alto estado de oxidação a doação σ prevalece, enquanto que para átomos neutros ou com carga parcialmente negativa prevalece a retrodoação π .

Diferentes sítios iônico e metálico (Au^{3+} , Au^+ , Au^0 e Au^-) podem ser diferenciados a partir da frequência do estiramento ν_{CO} e da estabilidade das espécies carbonil formadas após a adsorção do CO.

Dados da literatura indicam que, em catalisadores de Au suportado em óxidos metálicos, a frequência de estiramento ν_{CO} das espécies $\text{Au}^{3+}\text{-CO}$ são observadas na região compreendida entre 2170 e 2210 cm^{-1} ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. Contudo, tem sido frequentemente reportado que espécies $\text{Au}^{3+}\text{-CO}$ não são formadas mesmo em baixa temperatura. Uma das explicações para a não formação de tais espécies é que os íons Au^{3+} são facilmente reduzidos por CO¹¹⁰⁻¹¹².

Já para espécies $\text{Au}^+\text{-CO}$, a frequência de estiramento ν_{CO} é observada na região entre 2130-2190 cm^{-1} , e formam espécies carbonilas de superfície mais estáveis termicamente^{107,110}. Essa estabilidade é atribuída principalmente ao sinergismo entre os componentes σ e π da ligação Au-CO¹⁰⁷.

Segundo dados da literatura, espécies $\text{Au}^0\text{-CO}$ são observadas na região entre 2090-2130 cm^{-1} ^{93,113-116}. Geralmente, essas espécies são consideradas instáveis e somente uma fração de átomos de ouro localizada na superfície está envolvida na adsorção do CO¹⁰⁷. Em relação às espécies $\text{Au}^-\text{-CO}$, alguns dados da literatura^{107,114,116} têm reportado que a frequência de estiramento ν_{CO} está compreendida na região entre 1950-2086 cm^{-1} .

Para investigar a interação do CO com os catalisadores obtidos, foi realizada a análise de DRIFTS de CO adsorvido (FIGURA 5.6 e 5.7). Os espectros de CO adsorvido sobre os catalisadores Au/ZrO₂ foram divididos em duas regiões: região de alta frequência (2000-2200 cm^{-1}) e região de baixa frequência (1800-1200 cm^{-1}).

Enquanto que na região de alta frequência a adsorção do CO sobre as amostras originaram uma banda alargada e intensa atribuída à adsorção do monóxido de carbono sobre pequenos cristaltos de ouro metálico, altamente dispersos sobre o suporte ($\text{Au}^0\text{-CO}$)^{93,117}, na região de baixa frequência (1800-1200 cm^{-1}) são observadas diversas bandas correspondentes à região de formação de diferentes formas de carbonatos monodentados, bidentados e/ou bicarbonatos^{8,32,118}. Essas diferentes espécies formadas na superfície do suporte, após a adsorção de moléculas de CO, fornecem informações a respeito da existência de sítios básicos de superfície (grupos OH de baixa basicidade e/ou centro *cus* de O²⁻) assim como a existência de pares ácido-base

de centro *cus* $Zr^{4+}-O^{2-}$ ^{8,32,119,120}. A desidroxilação da superfície da $m-ZrO_2$ pode levar à formação de íons Zr^{4+} não coordenado (sítios coordenado não saturado *cus*) como também pares ânion-cátion superficiais ^{8,32,119}.

Segundo KONOVA et al. ¹²¹, após a adsorção, parte do monóxido de carbono adsorvido sobre a superfície do Au^0 pode migrar para a superfície do suporte via *spillover*. Em seguida, através da reação do CO e íons oxigênio presentes na interface suporte/metal, espécies de carbonatos podem ser formadas. De acordo com RIBEIRO et al. ¹¹⁷ as espécies bicarbonato podem ser formadas pela reação do CO_2 (formado pela oxidação do CO) com grupos OH na superfície do suporte.

Na região de baixa frequência são observadas bandas em 1635, 1547, 1490, 1435, 1390, 1375, 1325 e 1220 cm^{-1} às quais estão relacionadas às espécies formadas devido à presença de centros básicos e pares ácido-base ^{8,32}.

As bandas em 1635 e 1435 cm^{-1} (estiramento assimétrico e simétrico do CO) e a banda em 1220 (δ_{OH}) são atribuídas à formação de espécies bicarbonato bidentado (*b* – HCO_3^-). Além dessas bandas, a banda em 1490 cm^{-1} pode estar associada à formação de espécies iônicas de bicarbonato (*i* – HCO_3^-) ⁸. Geralmente, são observados três grupos OH na superfície da ZrO_2 , os quais são atribuídos aos tipos dupla ponte, tripla ponte e terminal ¹²². As espécies bicarbonato na superfície da zircônia monoclinica são formadas principalmente devido aos grupos OH básicos terminais ^{8,119}.

Já as bandas que aparecem em 1547 e 1325 cm^{-1} são atribuídas à espécie carbonato bidentado (*b* – CO_3^{2-}), enquanto que as bandas em 1390 e 1375 cm^{-1} são atribuídas à espécie monodentada (*m* – CO_3^{2-}) ¹²². De acordo com dados da literatura, a formação de espécies carbonatos bidentados requerem sítios de par ácido-base de basicidade média (centro *cus* $Zr^{4+}-O^{2-}$), enquanto que as espécies monodentadas requerem centros de *cus* O^{2-} de elevado basicidade ^{6,8,32,119,123,124}.

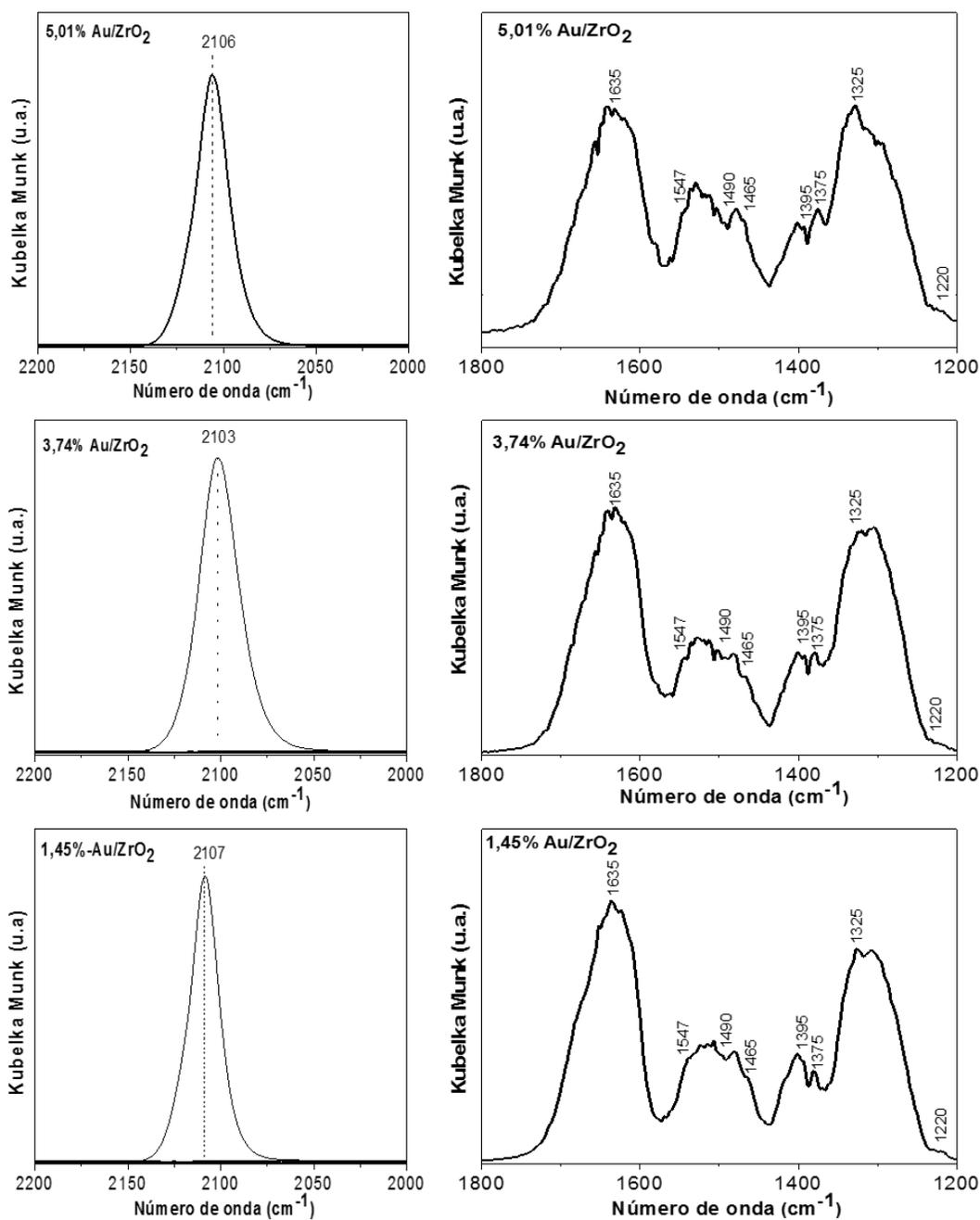


FIGURA 5.6- Espectros de DRIFTS do CO adsorvidos sobre os catalisadores de Au/ZrO₂ sintetizados com carga nominal de 5% em diferentes pH.

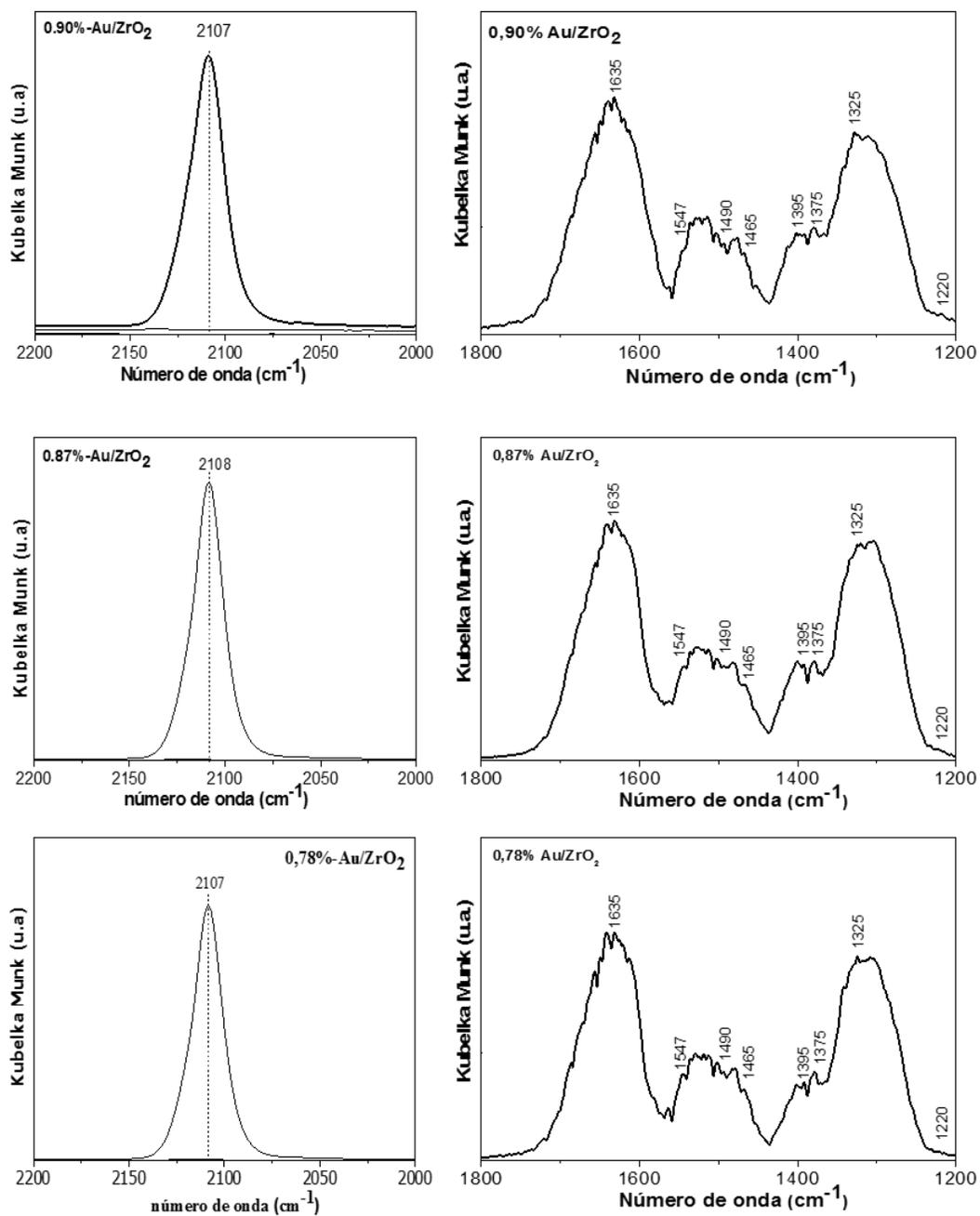
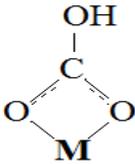
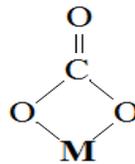
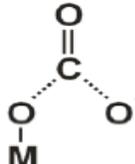


FIGURA 5.7- Espectros de DRIFTS do CO adsorvidos sobre os catalisadores de Au/ZrO₂ sintetizados com carga nominal de 1% em diferentes pH.

A TABELA 5.4 apresenta o resumo das bandas de infravermelho para os catalisadores Au/ZrO₂ na região espectral do suporte.

TABELA 5.4- Posição das bandas de DRIFTS do CO adsorvido para as amostras reduzidas Au/ZrO₂. (Regiões de bandas espectrais da m-ZrO₂).

Espécies adsorvida		Número de onda (cm ⁻¹)	Referências
Bicarbonato bidentado		1635, 1435 e 1220	8,119,122,123
Carbonato bidentado		1547, 1325	8,119,122,123
Carbonato monodentado		1390 e 1375	8,119,123
Bicarbonato iônico		1490	8

5.2 Testes Catalíticos

A TABELA 5.5 e as FIGURAS 5.8 e 5.9 mostram o efeito da pressão parcial do etanol (P_{EtOH}), operando isotermicamente a 225 °C, na conversão do etanol sobre os catalisadores Au/ZrO₂ sintetizados em diferentes pH. É bem conhecido que o etanol pode ser convertido via cinco principais grupos de reação: desidrogenação, desidrogenação acoplamento, desidratação, hidrogenólises e oxidação. A desidrogenação do etanol forma como produto principal o acetaldeído. Enquanto que a consecutiva condensação aldólica do acetaldeído leva à formação de n-butanol, crotonaldeído e cetonas. Já a desidratação leva como principais produtos à formação de eteno e éter dietílico^{4,5}.

Os principais produtos encontrados no efluente da reação foram: Acetato de etila (AcOEt), Acetaldeído (AcH), acetona (PROP), crotonaldeído (CROT), butanol

(BOL), metil-etil-cetona (MEK), CO₂ e em pequena quantidade eteno, 1,3-butadieno e éter dietílico.

TABELA 5.5- Efeito da pressão parcial do etanol na atividade e seletividade dos catalisadores Au/ZrO₂ sintetizados com carga nominal de 5% de Au em diferentes pH. Teste catalítico isotérmico a 225 °C.

Catalisador	#	P _{EIOH} (KPa)	X (%)	Seletividade						
				AcH	AcOEt	PROP	Outros	CROT/BOL	CO ₂	MEK
1,45- Au/ZrO ₂	1	7.02	20.0	57.0	39.0	-	-	4.0	-	-
	2	17.94	25.5	47.3	50.2	-	-	4.0	-	1.5
	3	37.42	34.5	30.0	63.0	-	1.0	4.2	-	1.8
	4	58.60	45.0	28.0	61.5	2	1.5	4.4	0.8	1.8
3,74- Au/ZrO ₂	5	7.02	27.5	55.0	44.0	-	-	1.0	-	-
	6	17.94	41.0	42.0	56.0	-	-	1.2	-	0.8
	7	37.42	47.5	24.0	74.5	-	0.4	1.0	-	0.1
	8	58.60	57.5	24.0	73.0	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5
5,01- Au/ZrO ₂	9	7.02	34.5	48.0	51.5	-	-	0.5	-	-
	10	17.94	45.0	37.5	61.5	-	-	0.6	-	0.4
	11	37.42	59.0	18.0	81.5	-	-	0.4	-	0.1
	12	58.60	63.0	18.0	79.0	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5

Abreviações: P_{EIOH}: pressão parcial do etanol; X: conversão do etanol; AcH: acetaldeído; AcOEt: Acetato de etila; PROP: acetona; Outros: Eter dietílico, eteno e 1,3-butadieno; CROT: crotonaldeído; BOL: butanol; MEK: metil-etil-cetona. (W/F= 53.4 X 10³ g.s.mol⁻¹).

Nesse estudo, é observado um aumento na conversão do etanol com o aumento da pressão parcial do mesmo, além de um aumento na seletividade para o acetato de etila (AcOEt), atingindo um patamar em torno de 37.42 KPa, em detrimento do consumo de acetaldeído (AcH). Em particular, para todos os catalisadores analisados, é observada uma considerável supressão na formação do acetaldeído a altas pressões. Essa significativa supressão leva a um aumento na seletividade a acetato de etila, alcançando uma seletividade máxima (81,5%) quando o catalisador 5.01% Au/ZrO₂ foi utilizado (entrada 11, TABELA 5.5). Salienta-se ainda que, é observada, em alta pressão

parcial do etanol ($P_{\text{EtOH}} = 58,6 \text{ KPa}$), a formação de pequena quantidade de CO_2 . Segundo ELLIOT e PENNELLA¹²⁵, CO_2 é um coproduto da formação da propanona.

Em todos os catalisadores analisados, a soma das seletividades para derivados do acetaldo (PROP, CROT, BOL e MEK) aumentam com o aumento da pressão parcial do etanol. Segundo dados da literatura,^{32,126} o acetaldo é formado através da condensação aldólica do acetaldeído (β -aldolização) em sítios ácidos e básicos adjacentes na superfície da ZrO_2 . Além disso, é observada uma supressão dos produtos de condensação aldólica com o aumento do teor de Au na superfície da ZrO_2 , sugerindo que as nanopartículas de Au devam estar interagindo com sítios ácidos da superfície do suporte, prevenindo a condensação pela diminuição desses sítios.

É interessante observar que a conversão (FIGURA 5.8 (A)) e a seletividade a acetato de etila acompanharam o aumento do teor de Au na superfície da m- ZrO_2 (FIGURA 5.9 (A)). Maior seletividade para acetato de etila é observado para o catalisador preparado em $\text{pH} = 6,0$ (81,5 % em $P_{\text{EtOH}} = 37,4 \text{ KPa}$ e 79,0 % em $P_{\text{EtOH}} = 58,6 \text{ KPa}$), que segundo a Tabela 5.1 é o material com maior teor de ouro. Já o catalisador preparado em $\text{pH} = 10$, com menor carga de ouro, é o que apresenta menor seletividade a AcOEt , seguido do catalisador preparado em $\text{pH} = 8$.

Ambos os catalisadores foram insensíveis quanto à variação na seletividade de formação do crotonaldeído (CROT) em função do aumento da pressão parcial do etanol (FIGURA 5.9 (B)). No entanto, um aumento significativo na seletividade para CROT é observado com diminuição do teor de Au sobre o suporte. Um menor teor de Au proporciona uma maior exposição de sítios ativos para a condensação do acetaldeído em crotonaldeído. Segundo INUI et al¹¹, crotonaldeído é derivado do acetaldo o qual é desidratado em sítios ácidos de Lewis, como por exemplo Zr^{4+} verificado por XPS, para posterior formação do crotonaldeído.

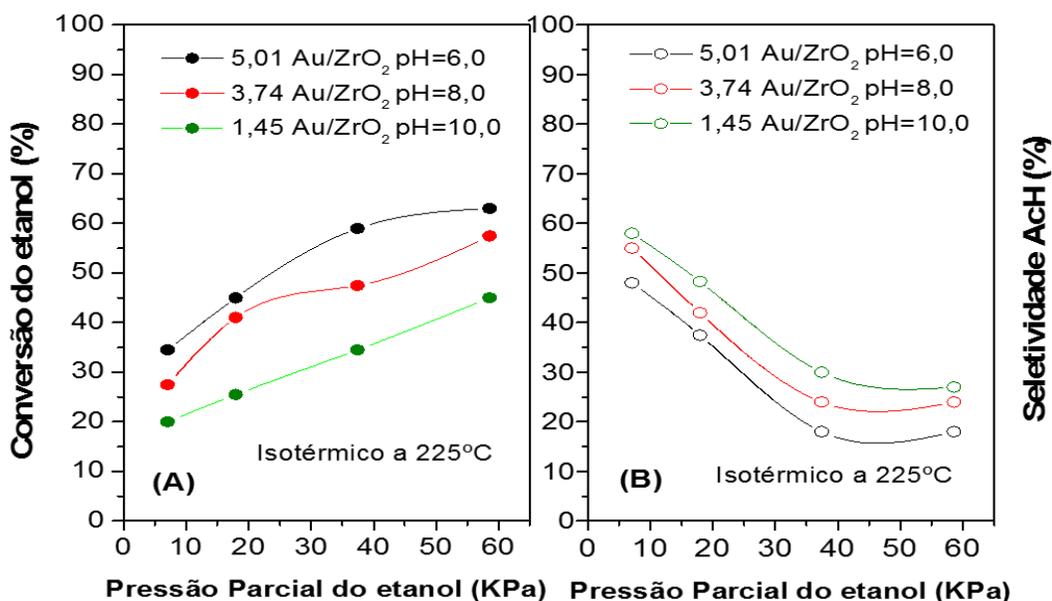


FIGURA 5.8- Conversão do etanol (A) e seletividade a acetaldéido (B) em função da pressão parcial do etanol em atmosfera inerte a 225 °C.

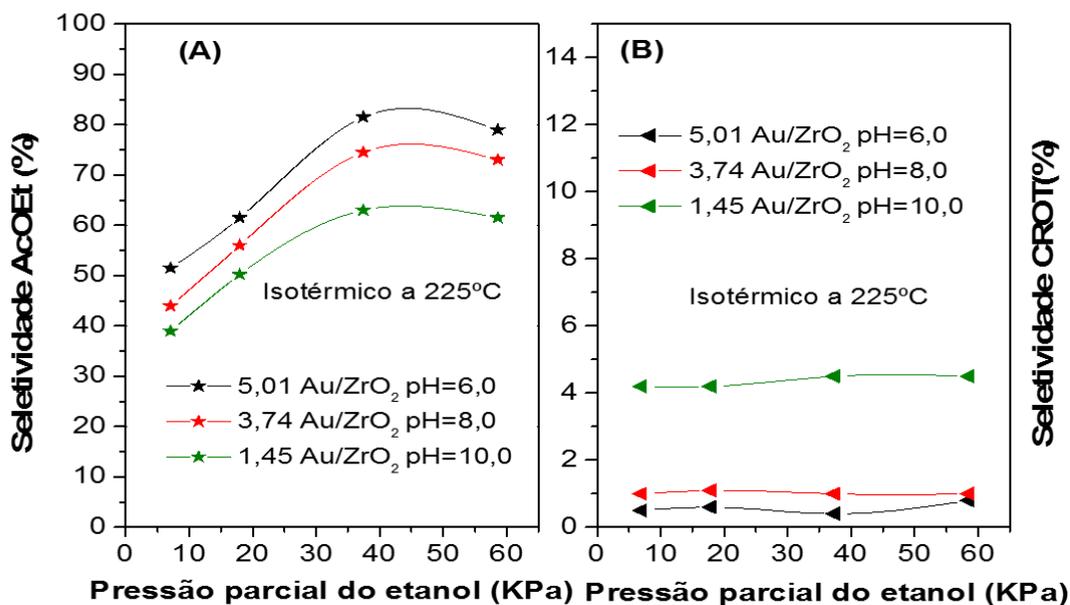


FIGURA 5.9- Seletividade a acetato de etila (A) e crotonaldeído (B) em função da pressão parcial do etanol reagente em atmosfera inerte a 225 °C.

Além do estudo da variação da pressão parcial do etanol, também foi avaliado o efeito da temperatura no desempenho dos catalisadores para a reação de

transformação direta do etanol em acetato de etila. Os testes catalíticos foram avaliados em alto ($W/F= 53.4 \times 10^3 \text{ g}_{\text{cat.}}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}_{\text{EtOH}}^{-1}$) e baixo tempo de contato ($W/F= 0.7 \times 10^3 \text{ g}_{\text{cat.}}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}_{\text{EtOH}}^{-1}$) com a temperatura reacional variando de 200 a 275 °C sob pressão de 1 atm.

TABELA 5.6- Efeito da temperatura e do tempo de contato na atividade e seletividade dos catalisadores Au/ZrO₂ sintetizados com carga nominal de 5% de Au em diferentes pH.

Catalisador	T/°C	Seletividade											
		X (%)		AcH		AcOEt		PROP	BUT	ETE/DEE	CROT/BOL	CO ₂	MEK
		A	B	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A
1,45- Au/ZrO ₂	200	22.0	0.8	35.5	91.4	59.5	8.6	-	-		5.0	-	-
	225	33.5	1.5	35.0	91.1	58.0	8.9	-	-	0.5	5.0	-	1.5
	250	53.0	2.2	31.0	91.0	56.5	9.0	5.0	0.5	0.5	3.0	2.0	1.5
	275	64.0	3.4	30.0	90.6	53.0	9.4	7.0	0.4	0.6	2.0	5.0	2.0
3,74- Au/ZrO ₂	200	36.0	1.0	26.0	84.7	72.5	15.3	-	-		1.5	-	-
	225	47.5	2.4	24.0	83.5	74.5	16.5	-	0.1	0.3	1.0	-	0.1
	250	65.0	3.8	26.0	82.8	68.0	17.2	3.0	0.2	0.3	1.0	1.0	0.5
	275	75.5	6.5	25.5	82.4	62.0	17.6	5.5	0.1	0.4	1.0	4.5	1.0
5,01- Au/ZrO ₂	200	39.0	1.7	22.0	83.8	78.0	16.2	-	-		-	-	-
	225	59.0	3.1	18.0	82.2	81.5	17.8	-	-		0.4	-	0.1
	250	74.0	6.2	20.5	82.2	75.5	17.8	2.0	-		0.5	1.0	0.5
	275	83.0	9.5	21.0	81.8	69.0	18.2	4.5	0.2	0.3	0.5	3.5	1.0

Abreviações: T= temperatura; X: conversão do etanol; AcH: acetaldeído; AcOEt: Acetato de etila; PROP: acetona; DEE: Eter dietílico; ETE: eteno; BUT: 1,3-butadieno; CROT: crotonaldeído; BOL: butanol; MEK: metil-etil-cetona. (A= alto tempo de contato $W/F= 53.4 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$; B= baixo tempo de contato $W/F= 0.7 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$; $P_{\text{EtOH}}= 37.42 \text{ KPa}$).

Conforme mostrado nos testes catalíticos efetuados a pressão parcial de etanol constante ($P_{\text{EtOH}}= 37.42 \text{ KPa}$), a conversão do etanol apresentou um grande aumento promovido pelo incremento tanto no teor do Au nos catalisadores como na temperatura reacional (TABELA 5.6). De acordo com a TABELA 5.6 e a FIGURA 5.10 o catalisador que apresentou maior conversão de etanol foi 5.01% Au/ZrO₂, embora o catalisador 3.74% Au/ZrO₂ apresente conversão e seletividade próximas.

O principal produto da oxidação parcial do etanol nos catalisadores Au/ZrO₂ foi o acetato de etila, sendo produzido também acetaldeído, acetona, metil-etil-cetona, crotonaldeído, butanol, éter dietílico, eteno, água, CO₂ e H₂. O CO, produto convencionalmente produzido da oxidação do etanol, não foi gerado nas condições de reação estudadas.

A FIGURA 5. mostra a variação na seletividade para acetato de etila em função da temperatura de reação. A formação de acetato de etila ocorre preferencialmente até 225 °C. Acima dessa temperatura, os catalisadores apresentam perda de seletividade ao acetato de etila acompanhada do acréscimo na seletividade à acetona. A formação da acetona coincide com o aumento na formação do CO₂.

A seletividade a acetaldeído mostrou-se insensível quanto ao aumento da temperatura reacional (FIGURA 5.10).

É interessante observar que a diminuição da seletividade do éster é acompanhada pelo aumento na seletividade dos subprodutos derivados da condensação aldólica do acetaldeído e da desidratação do etanol (TABELA 5.6). Esses resultados indicam que a temperaturas mais altas, o acoplamento entre etanol e acetaldeído é desfavorecido, enquanto que reações laterais do etanol e acetaldeído tornam-se mais favoráveis.

Nos sítios ácidos do suporte, etanol é desidratado a eteno (ETE) e éter dietílico (DEE). A menor formação de produtos de desidratação do etanol sobre os catalisadores Au/ZrO₂, quando comparado com o suporte puro (TABELA 5.6 entrada 4), indica uma baixa acidez na superfície do catalisador, sugerindo que as nanopartículas de Au ou o agente precipitante (NaOH) possam estar interagindo com esses sítios.

Em geral, temos observado que propanona e CO₂ são os principais subprodutos formados em temperaturas acima de 250 °C (FIGURA 5.11), o que permite relacioná-los com a perda da especificidade ao acetato de etila. Elliot e Penella¹²⁵ propuseram um mecanismo reacional para a formação da acetona sobre catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃. Segundo esses autores, a acetona poderia ser formada via oxidação do acetaldol ($CH_3CH(OH)CH_2CHO$) a carboxilato pelo oxigênio adsorvido na superfície do catalisador, O_(s). Em seguida, a espécie carboxilato adsorvida ($CH_3CH(OH)CH_2CHOO_{(s)}$) seria sequencialmente decomposta em acetona, H₂ e CO₂.



Segundo Sato et al.⁶, a espécie de oxigênio consumida durante a oxidação do acetaldol nos catalisadores Cu/m-ZrO₂ pode ser regenerada através de diferentes mecanismos os quais são influenciados pela temperatura reacional. Ainda de acordo com esses autores, a perda de especificidade ao acetato de etila e o aumento da formação da acetona estão relacionados à mobilidade e ao consumo do oxigênio na superfície do suporte. O rápido consumo do oxigênio para essa reação pode causar perda de oxigênio na superfície do suporte, resultando em uma mudança da densidade eletrônica sobre as NPS de Au. O que justifica a perda de especificidade ao éster.

Em temperaturas acima de 200 °C, uma pequena quantidade de MEK foi detectada na reação do etanol (TABELA 5.6). Inui et al.⁹ propôs uma rota para a formação da butanona sobre catalisadores de Cu-Zn-Zr-Al-O, na qual a butanona poderia ser formada via hidrogenção do acetaldol a 1,3- butanodiol que em seguida sofreria desidratação intramolecular, em sítios ácidos do suporte, para posterior formação do 3-buten-2-ol. O 3-buten-2-ol seria hidrogenado a butan-2-ol que em seguida seria desidrogenado à butanona. A formação dessa cetona é indesejável para a reação, uma vez que forma mistura azeotrópica com o acetato de etila, de tal modo que vem a dificultar e encarecer a separação do produto desejado¹²⁷. Além disso, deve-se destacar que a seletividade total dos subprodutos mostrou forte dependência com o grau de recobrimento do suporte em todas as temperaturas analisadas.

No que se refere aos catalisadores preparados com carga nominal de 1% de ouro, pode-se observar pequena diferença na conversão e na distribuição de produtos. Além disso, a atividade por sítios (velocidade média normalizada por átomos de Au na superfície) para o consumo do etanol e formação dos produtos são semelhantes (TABELA 5.7). Portanto, pode-se concluir que o pH de síntese na faixa estudada (pH 6-10) não afeta a atividade dos catalisadores, fato esse, também observado em trabalhos anteriores, ao qual catalisadores de Au preparados em pH na faixa de 7 e 10 mostraram alta atividade catalítica para a oxidação do CO à temperatura ambiente ou à baixa temperatura⁶⁸.

TABELA 5.7- Desempenho dos catalisadores de Au/ZrO₂ sintetizados com carga nominal de 1% em diferentes pH para a conversão do etanol. Reação foi feita com uma velocidade espacial de etanol de 13.5 x10³ g s mol⁻¹ e P_{EtOH}= 7.02 KPa.

Catalisador	T / °C	X (%)	Seletividade / %						Velocidade média ^a (r) (X10 ⁻³ s ⁻¹)		
			AcH	AcOEt	CROT/BOL	DEE/ETE	MEK	PROP	r _{EtOH}	r _{AcH}	r _{AcOEt}
0.90%- Au/ZrO ₂	200	2.8	75.2	24.8	-	-	-	-	84.4	63.5	20.9
	225	4.8	73.4	26.6	-	-	-	-	144.7	106.2	38.5
	250	8.0	72.3	27.7	-	-	-	-	241.2	174.4	66.8
	275	18.7	69.3	25.8	-	-	2.5	2.4	563.8	390.7	145.5
0.87%- Au/ZrO ₂	200	2.6	74.4	25.6	-	-	-	-	77.78	57.9	19.9
	225	4.6	74.0	26.0	-	-	-	-	137.6	101.8	35.8
	250	7.7	72.8	27.2	-	-	-	-	230.3	167.7	62.6
	275	18.2	69.3	25.7	-	-	1.5	3.5	544.4	377.3	139.9
0.78%- Au/ZrO ₂	200	2.1	76.5	23.5	-	-	-	-	82.4	63.0	19.4
	225	4.4	75.9	24.1	-	-	-	-	172.6	131.0	41.6
	250	7.9	75.6	24.4	-	-	-	-	309.9	234.3	75.6
	275	15.7	72.2	24.5	-	-	2.0	1.3	616.0	444.9	150.9

Abreviações: T= temperatura; X: conversão do etanol; AcH: acetaldeído; AcOEt: Acetato de etila; PROP: acetona; CROT: crotonaldeído; BOL: butanol; MEK: metil-etil-cetona. ^a r=[Δ(Fluxo molar, mol s⁻¹)/(sítios de Au na superfície, mol)

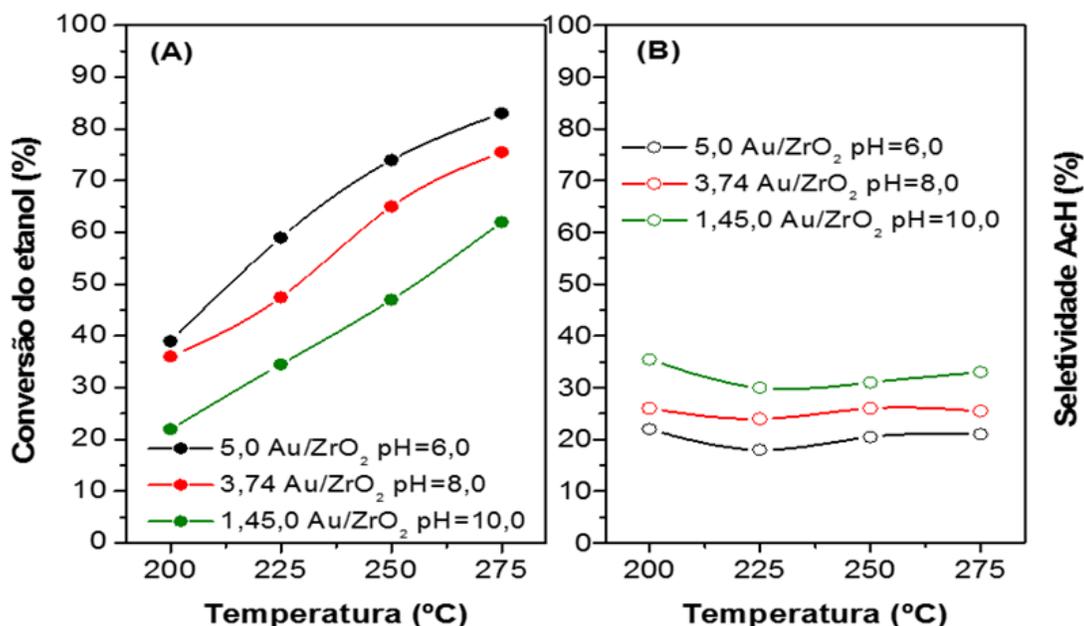


FIGURA 5.10- Efeito da temperatura na conversão do etanol (A) e seletividade para Acetaldeído (B) $P_{\text{ETOH}} = 37,4\text{KPa}$.

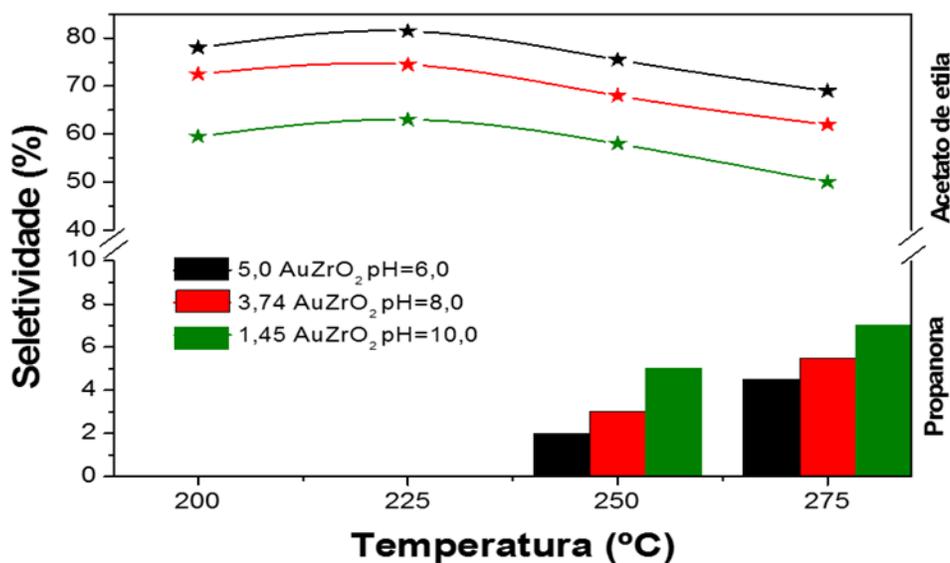


FIGURA 5.11- Seletividade para propanona (barra) e para acetato de etila (linha) em função da temperatura reacional $P_{\text{ETOH}} = 37,4\text{KPa}$.

A TABELA 5.6 e a FIGURA 5.11 expõem a seletividade para acetato de etila e acetaldeído, em função da temperatura reacional em baixo tempo de contato ($W/F = 0,7 \times 10^3 \text{ g.s. mol}^{-1}$).

De acordo com os dados apresentados na TABELA 5.6 e FIGURA 5.11 (B), é possível observar que a baixo tempo de contato, o acetaldeído é o principal produto formado na conversão do etanol (conversão do etanol $\leq 9,5\%$). A 225 °C, por exemplo, para a série de catalisadores de Au com carga nominal de 5%, a seletividade a acetaldeído é superior a 82%, enquanto que a seletividade máxima alcançada para acetato de etila, nessa mesma temperatura, foi somente de 17,8% para o catalisador 5,01% Au/ZrO₂.

Todavia, quando comparamos com os resultados obtidos em alto tempo de contato (W/F= 53.4 X 10³ g.s.mol⁻¹), a formação do acetato de etila é favorecido com o aumento do tempo de contato (FIGURA 5.11(A)), uma vez que à 225 °C a seletividade a acetato de etila é superior a 58 %, alcançando um máximo de 81,5% para o catalisador 5,01% Au/ZrO₂, ao mesmo tempo que a seletividade a acetaldeído variou entre 18 e 35% (TABELA 5.6). Essa forte dependência em relação ao tempo de contato para a formação do acetato de etila nos catalisadores a base de Au sugere que a reação de condensação do acetaldeído com o etanol ocorra em uma etapa lenta.

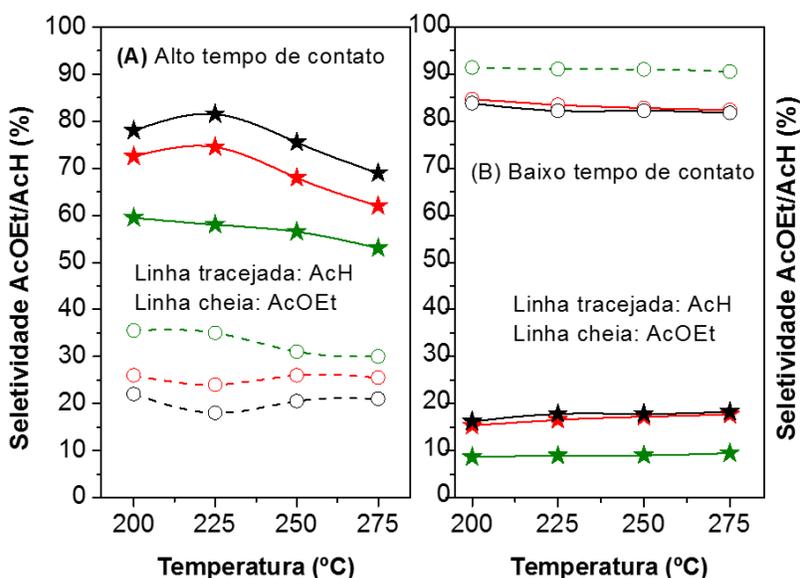


FIGURA 5.11- Efeito do tempo de contato na seletividade ao Acetato de etila e acetaldeído. Alto tempo de contato (A) e baixo tempo de contato (B) nos catalisadores de Au/ZrO₂ ($P_{EtOH} = 37,4$ KPa).

As velocidades de formação do acetaldeído e do acetato de etila estão apresentadas na FIGURA 5.12.

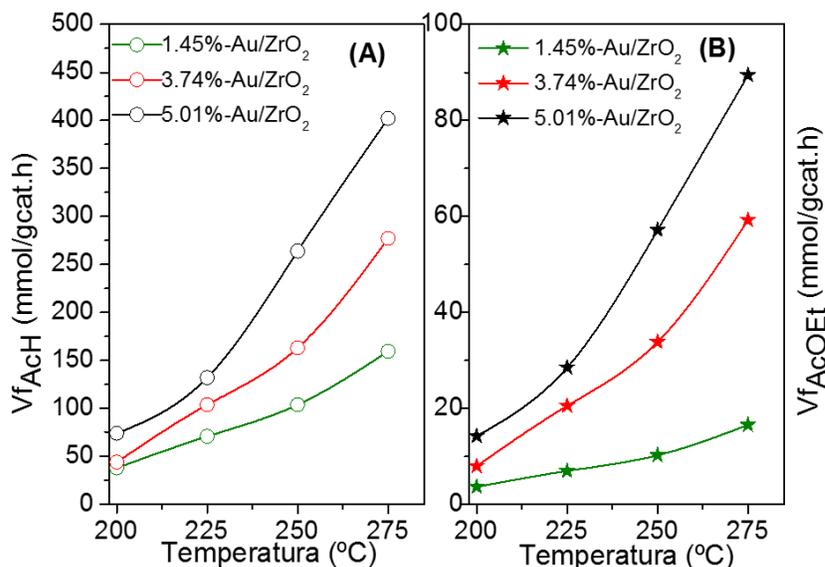


FIGURA 5.12- Velocidade de formação do acetaldeído (A) e acetato de etila sobre os catalisadores Au/ZrO₂ com carga nominal de 5%. ($W/F = 0.7 \times 10^3 \text{ g.s.mol}^{-1}$ e $P_{\text{EtOH}} = 37,4 \text{ KPa}$).

Como pôde ser visto na FIGURA 5.12 A e B, a velocidade para a formação do acetaldeído é maior em comparação à velocidade de formação a acetato de etila a baixo tempo de contato. Considerando a série de catalisadores com carga nominal de 5%, pode-se observar que tanto a velocidade de formação do acetaldeído quanto a velocidade de formação do acetato de etila mostram uma forte relação com o grau de recobrimento do suporte. Por exemplo, a 275 °C, o catalisador 5,01% Au/ZrO₂ apresentou um incremento de quatro vezes na velocidade de formação do acetaldeído e nove vezes na velocidade de formação do acetato de etila quando comparado com aquele obtido pelo catalisador 1,45% Au/ZrO₂.

A TABELA 5.8 apresenta a atividade catalítica das amostras de Au com diferentes teores e do catalisador controle (Cu/ZrO₂) para a conversão direta do etanol em acetato de etila em alto tempo de contato ($W/F = 53.4 \times 10^3 \text{ g.s.mol}^{-1}$) e a pressão parcial de etanol constante ($P_{\text{EtOH}} = 37.42 \text{ KPa}$).

TABELA 5.8- Desempenho dos catalisadores de Au preparados em diferentes pH para a conversão do etanol e sua comparação com o catalisador controle Cu/ZrO₂. Reação foi feita com uma velocidade espacial de etanol de 53.4 x10³ g s mol⁻¹; P_{EtOH}= 37.42 KPa.

#	Catalisador	T / °C	X (%)	Seletividade ^{a,b} / %					Velocidade média ^c (r) (X10 ⁻³ s ⁻¹)		
				AcH	AcOEt	CROT	MEK	PROP	r _{EtOH}	r _{AcH}	r _{AcOEt}
1	0.90%Au/ZrO ₂	200	29.1	30.5	68.3	1.2	-	-	20.0	6.1	13.7
		275	70.3	32.1	51.7	0.5	3.8	6.5	48.3	15.5	25.0
2	0.87%Au/ZrO ₂	200	28.0	33.0	66.0	1.0	-	-	19	6.3	12.6
		275	68.1	34.0	51.0	0.9	2.0	6.6	44.4	15.1	22.6
3	0.78%Au/ZrO ₂	200	26.0	37.0	61.0	2.0	-	-	23.3	8.6	14.2
		275	60.1	34.5	49.0	1.1	2.8	6.7	53.7	18.5	26.3
4	5.01%Au/ZrO ₂	200	39.0	22.0	78.0	-	-	-	5.4	1.2	4.2
		275	83.0	21.0	69.0	1.0	0.5	4.5	11.6	2.4	8.0
5	3.78%Au/ZrO ₂	200	36.0	26.0	72.5	1.5	-	-	5.7	1.5	4.1
		275	75.5	25.5	62.0	1.0	1.0	5.5	12.0	3.1	7.4
	1.45%Au/ZrO ₂	200	22.0	35.5	59.5	5.0	-	-	9.1	3.2	5.4
		275	64.0	30.0	53.0	2.0	2.0	7.0	26.4	7.9	14.0
7	5.00%Cu/ZrO ₂	200	27.7	43.0	53.9	-	3.1	-	2.4	1.0	1.3
		275	77.5	40.9	49.7	1.9	1.1	4.0	6.8	2.8	3.4

Abreviações: T= temperatura; X: conversão do etanol; AcH: acetaldeído; AcOEt: Acetato de etila; PROP: acetona; CROT: crotonaldeído; MEK: metil-etil-cetona. ^b 1-butanol, CO₂, H₂O, éter etílico e etileno são observados como subprodutos minoritários ^c $r = [\Delta(\text{Fluxo molar, mol s}^{-1}) / (\text{sítios de Au na superfície})]$.

Como pôde ser observado na TABELA 5.8, a velocidade média de formação do acetaldeído (r_{ACH}), acetato de etila (r_{AcOEt}) e consumo do etanol (r_{EtOH}) parece ser menor para catalisadores com maior teor de Au. De fato, há uma correlação exponencial entre essas velocidades e o grau de cobertura da superfície da ZrO_2 pelo Au (θ_{Au}) (FIGURA 5.13). De acordo com a FIGURA 5.13, a velocidade de reação diminui com o aumento da cobertura da superfície da ZrO_2 pelo Au, estabilizando em altas coberturas. Comparando os catalisadores com mais alta e mais baixa velocidade média (0.78% Au/ ZrO_2 e 5.01% Au/ ZrO_2 respectivamente), a r_{ACH} é a mais afetada, diminuindo 7.2, enquanto que r_{EtOH} e r_{AcOEt} diminuem em um fator 4.3 e 3.3 respectivamente. O comportamento observado na FIGURA 5.13 pode ser causado pela cobertura dos sítios ativos da ZrO_2 pelo Au (quando em cargas mais alta) e/ou devido a uma alteração na interação metal/suporte causada pelo aumento da cobertura do suporte.

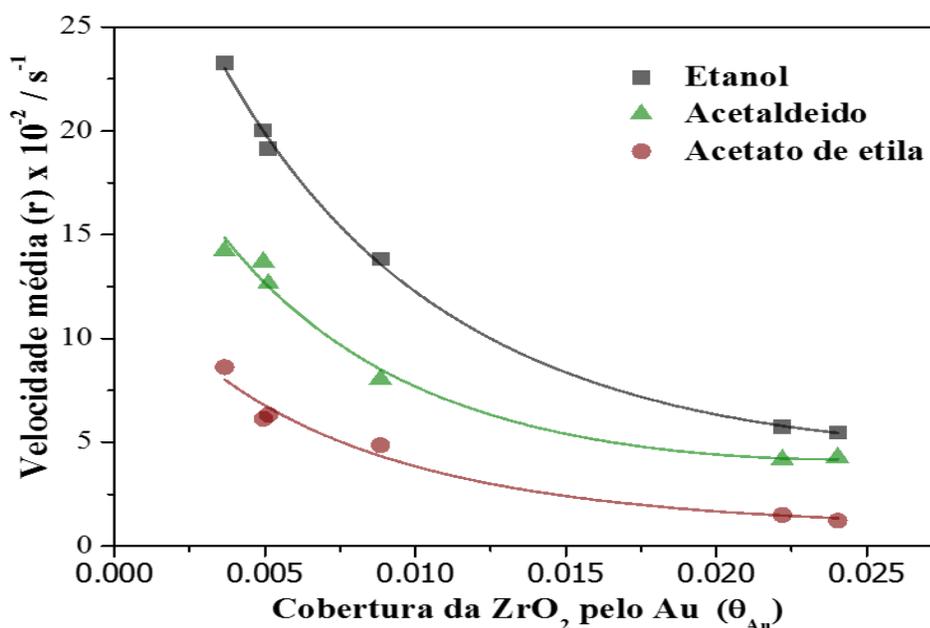


FIGURA 5.13- Correlação entre a velocidade média e a fração da superfície da ZrO_2 coberta.

A primeira hipótese é apoiada pela baixa seletividade apresentada em relação aos produtos de condensação aldólica do acetaldeído (metil etil cetona, crotonaldeído e acetona) com o aumento do teor de ouro sobre o suporte. Por exemplo, comparando os catalisadores com menor e maior teor de Au (0.78% Au/ZrO₂ e 5.01% Au/ZrO₂ respectivamente), a 275 °C, a seletividade a produtos de condensação aldólica do acetaldeído foram 10.6 e 6.0% respectivamente. Enquanto que a hipótese eletrônica é endossada pela importante variação no número de coordenação e distância de ligação Au-Au para os catalisadores Au/ZrO₂ ao variar o teor de ouro sobre o suporte, cuja variação está estreitamente relacionada com as modificações eletrônicas sobre as NPS.

De acordo com os dados apresentados na TABELA 5.8, é possível observar que os catalisadores de Au e Cu suportados em m-ZrO₂ são altamente ativos para a desidrogenação do etanol, entretanto, os catalisadores à base de Au mostraram-se mais eficientes no acoplamento desidrogenativo. Em conformidade com os dados apresentados nessa tabela (entrada 4 e 7) para os catalisadores à base de Au e Cu com o mesmo teor real, a r_{AcOEt} é 3.3 vezes mais alta para 5.01% Au/ZrO₂ quando comparado com 5.00% Cu/ZrO₂, ao passo que r_{AcH} é somente 1.2 vezes mais alta. A diferença da velocidade de reação observada é uma consequência da Energia de ativação aparente (E_a) encontrada, cujos valores são de 24 kJ mol⁻¹ para Au/ZrO₂ e 36 kJ mol⁻¹ para Cu/ZrO₂.

Foi avaliada, em uma série de testes catalíticos, a mudança no comportamento do catalisador 5.01%-Au/ZrO₂ pela alteração na velocidade espacial entre a molécula reagente (etanol) e o leito catalítico. O objetivo desse teste foi variar o tempo de residência do etanol reagente sobre o leito catalítico e avaliar como esse parâmetro afeta os valores de conversão do etanol e distribuição dos produtos. A TABELA 5.9 e a FIGURA 5.14 mostram a seletividade dos produtos versus a velocidade espacial sobre o catalisador 5.01%-Au/ZrO₂.

TABELA 5.9- Atividade e seletividade do catalisador 5.01%-Au/ZrO₂ em função da velocidade espacial do etanol. Teste catalítico isotérmico a 200°C.

V _{spc} g.s.mol ⁻¹ (X10 ³)	X (%)	Seletividade						
		AcH	AcOEt	PROP	Outros	CROT/BOL	CO ₂	MEK
12.3	7.5	87.0	13.0	-	-	-	-	-
16.4	9.0	86.0	14.0	-	-	-	-	-
24.6	13.0	76.0	24.0	-	-	-	-	-
32.8	18.0	73.0	27.0	-	-	-	-	-
49.2	26.0	65.0	35.0	-	-	-	-	-
71.6	32.0	44.0	55.0	-	0.5	0.5	-	-
112.5	38.0	32.2	64.5	-	1.0	1,5	-	0.8
157.5	45.3	11.1	86.0	0.6	1.4	0.8	0.1	-
196.9	50.5	6.2	90.3	0.9	0.6	0.8	0.5	0.7
264.9	61.0	5.4	89.9	0.2	3.0	0.5	0.1	0.9
393.8	66.5	4.1	89.9	0.3	4.1	0.6	0.4	0.6
787.6	70.0	3.7	89.1	0.4	4.7	0.5	0.3	1.3

Abreviações: V_{spc}= velocidade espacial entre etanol e o leito catalítico; X: conversão do etanol; AcH: acetaldeído; AcOEt: Acetato de etila; PROP: acetona; Outros: Eter dietílico, eteno e 1,3-butadieno; CROT: crotonaldeído; BOL: butanol; MEK: metil-etil-cetona. P_{EIOH}= 7.02 KPa.

Analisando a TABELA 5.9 e a FIGURA 5.14, nota-se que a diminuição da velocidade espacial do etanol resultou em mudanças significativas tanto na conversão do etanol quanto na distribuição de produtos. Em baixo tempo de contato, acetaldeído é obtido como produto majoritário. Enquanto que em alto tempo de contato, acetato de etila é o produto predominante. Subprodutos derivados da condensação aldólica do acetaldeído são também observados, porém com seletividades inferiores a 3%. Nota-se que o aumento do tempo de contato de alimentação do etanol reagente com o leito catalítico leva a um aumento na seletividade para produtos de desidratação do etanol (com valores máximos de 4.7%). Esse aumento nas taxas de reação de desidratação do etanol é acompanhado por uma pequena diminuição na formação de acetato de etila e de produtos de condensação aldólica do acetaldeído, juntamente com o aumento na conversão do etanol. Através desse estudo, foi possível observar rendimento de

aproximadamente 63% para acetato de etila (conversão 70% e seletividade de 89.1%). Esse valor é superior ao alcançado pelo clássico catalisador Cu-Zn-Zr-Al-O⁹.

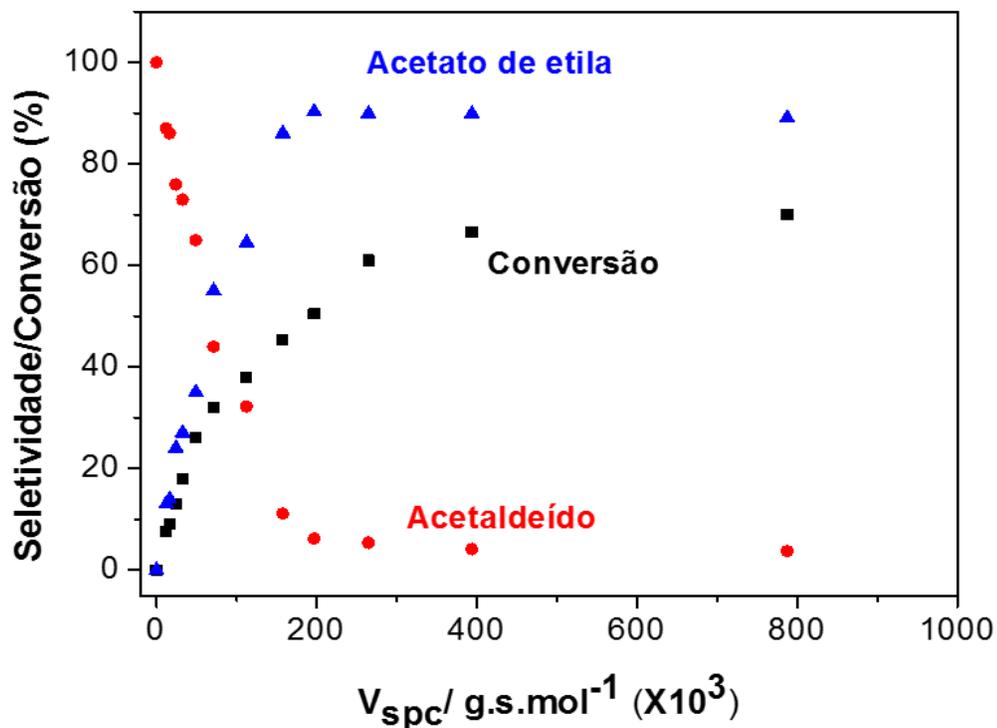


FIGURA 5.14- Resultados de conversão do etanol e seletividade para os principais produtos de conversão desse álcool em função do tempo de contato de alimentação do etanol reagente com o leito catalítico, utilizando 5.01%-Au/ZrO₂ como catalisador. Teste catalítico isotérmico a 200 °C e $P_{EtOH} = 7.02$ KPa.

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores de Au/m-ZrO₂ apresentados neste trabalho, experimentos de longa duração foram realizados sobre o catalisador 5.01%-Au/ZrO₂. Os produtos formados a partir da reação de oxidação do etanol foram acetaldeído, acetato de etila e em pequena quantidade produtos de condensação aldólica do acetaldeído (com valores máximos de 1.1%) e de desidratação do etanol (com valores máximos de 0.4%). A FIGURA 5.15 mostra a influência do tempo no desenvolvimento da reação de oxidação do etanol, em atmosfera inerte, a 200 °C sobre esse catalisador. Pode-se observar que o catalisador se revelou extremamente estável após várias horas de operação (pelo menos 24 horas) com média de 26% de conversão. Além disso, a seletividade a acetato de etila e acetaldeído não variaram de forma significativa durante o experimento.

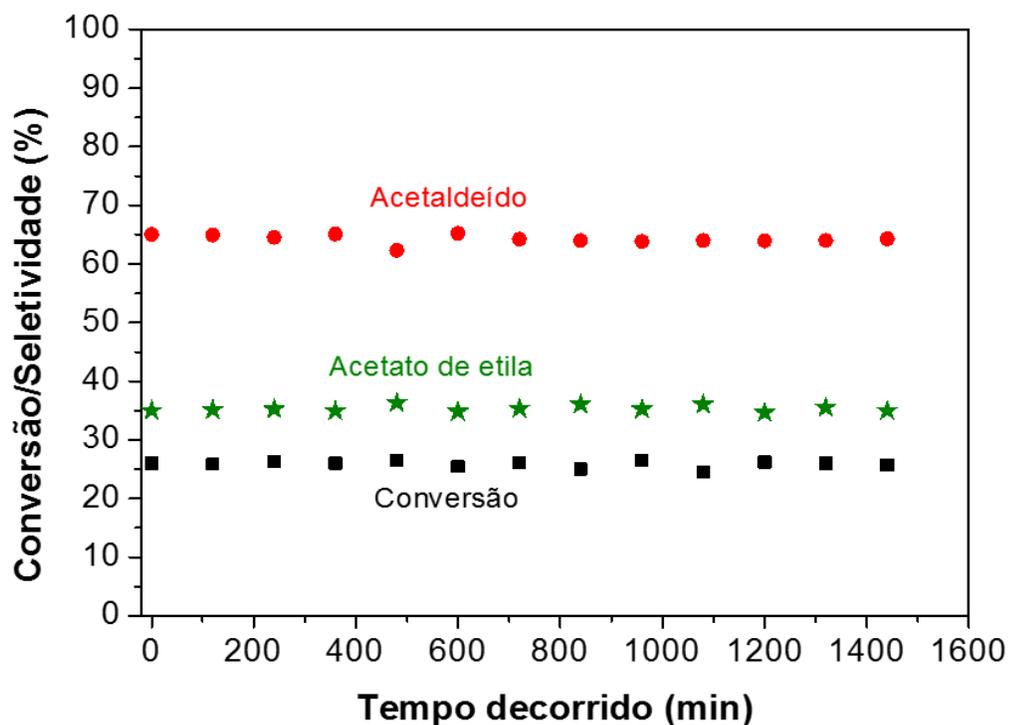


FIGURA 5.15- Conversão e seletividade em função do tempo transcorrido na reação de transformação direta do etanol em acetato de etila sobre o catalisador 5.01%-Au/ZrO₂. Teste catalítico isotérmico a 200 °C, $V_{spc} = 49.2 \times 10^3 \text{ g.s.mol}^{-1}$ e $P_{EtOH} = 7.02 \text{ KPa}$.

Como visto anteriormente, o acetato de etila pode ser obtido via transformação direta do etanol em catalisadores de ouro suportado em zircônia monoclinica. Os resultados apresentados na TABELA 5.10 mostram claramente que acetaldeído e produtos de desidratação do etanol são os principais produtos formados a 225 °C sobre a superfície do suporte (vide entrada 8). Todavia, a 200 °C, o suporte não apresentou atividade para a conversão do etanol a acetaldeído (vide entrada 7). Esses resultados indicam a baixa eficácia da ZrO_2 para a desidrogenação do etanol e estão em concordância com resultados obtido por CHEN e HO¹²⁸. Segundo esses, a baixa efetividade da ZrO_2 está associada à alta barreira energética para a cisão $\beta C-H$, o que, conseqüentemente, viabilizará a formação de espécies etóxidos altamente estáveis na superfície do suporte.

Visto que a ZrO_2 não se mostrou um suporte eficaz na desidrogenação do etanol a acetaldeído a 200 °C, experimentos com leito duplo foram realizados (dois leitos de catalisadores em séries separados com lâ de quartzo) sendo o primeiro leito contendo Cu/SiO_2 e o segundo leito contendo ZrO_2 com o objetivo de avaliar a importância desse óxido metálico na promoção do acoplamento do etanol com acetaldeído. Conforme mostrado na TABELA 5.10 (entrada 11) a ZrO_2 sozinha pode promover a reação de acoplamento entre etanol e acetaldeído, atingindo uma seletividade de 14% para acetato de etila após essa ser alimentada com uma mistura de etanol e acetaldeído numa razão molar igual a 4.

Além disso, também foi estudado o catalisador referência ($Cu/SiO_2/ZrO_2$) misturado fisicamente para determinar se acetato de etila pode ser formado via *spillover* sobre a superfície do suporte. Conforme observado na TABELA 5.10, entrada 13, uma mistura física proporcionou uma seletividade para acetato de etila de 16%, corroborando a ideia de que esse éster pode ser formado na superfície do suporte quando alimentado com uma mistura de etanol e acetato de etila. Esses dados estão de acordo com o proposto por GASPAR et al¹³ para a síntese do acetato de etila a partir do etanol usando catalisadores à base de Cu e Pd.

Contudo, em condições reacionais similares, o catalisador 0.90%- Au/ZrO_2 apresentou significativa melhora na seletividade para acetato de etila (vide entrada 1), sugerindo que, embora o acetato de etila possa ser formado na superfície da zircônia via *spillover* ou após uma mistura de etanol e acetaldeído alimentá-la, sítios interfaciais Au-

ZrO₂ são imprescindíveis para essa etapa reacional, como apresentado anteriormente para Cu/ZrO₂^{7,8}.

A formação de acetato de etila pode ocorrer exclusivamente sobre a superfície do Au, se as suas nanopartículas puderem ativar o etanol como etóxido. Nesse caso, o etóxido é desidrogenado para acetaldeído e, em seguida, emparelhado com outro grupo etóxido para posterior formação do éster. Sob a superfície de Au rica em oxigênio ou assistida por um suporte rico em oxigênio, estudos de DFT mostraram que o etóxido é a espécie mais provável na superfície do Au,^{129,130} porém, neste trabalho, a reação foi realizada sob atmosfera inerte.

Conforme observado na TABELA 5.10, entradas 3 e 5, se o ouro for suportado em materiais inertes, como SiO₂ e Mg(OH)₂, nenhum acetato de etila é formado, evidenciando que o etanol, nessas condições, não é ativado como etóxido sobre esse metal. Estudos de DFT¹³¹ para a reforma a vapor de etanol sugerem uma preferência por ativar o etanol como espécie 1-hidroxietilo (CH₃CH*OH) em metais de baixa oxofilicidade, como a Pt. Embora esses cálculos não tenham sido realizados para o Au, é esperado, para esse metal, uma baixa cobertura de O em atmosfera inerte, de forma similar ao observado com a Pt. Além disso, se o etanol for ativado como CH₃CH*OH, o comportamento observado para esses catalisadores é justificado. Portanto, neste trabalho, sugere-se 1-hidroxietilo como espécie ativa na superfície do Au. Deve ser destacado que isso não exclui que o etanol seja ativado como grupo etóxido na superfície da ZrO₂ e o Au seja o responsável por desidrogenar essa espécie. De fato, estudos recentes têm mostrado que Au suportado em diferentes óxidos metálicos são responsáveis pela cisão ^βC-H das espécies etóxidos, levando a posterior formação de hidreto metálico e acetaldeído^{47,132}.

Com base nos resultados e argumentos apresentados anteriormente pode-se sugerir o seguinte mecanismo para os catalisadores em estudo: inicialmente o etanol se adsorve sobre a superfície do Au ou da ZrO₂ e é ativado como espécies 1-hidroxietilo e etóxido respectivamente. Em seguida, essas espécies são transformadas em acetaldeído por desidrogenação oxidativa. Finalmente, o acetaldeído formado após a cisão ^βC-H das espécies etóxidos na superfície do suporte e o acetaldeído adsorvido sobre a nanopartículas de Au reagem com o etóxido adsorvido no suporte gerando o acetato de etila. Na FIGURA 5.16 são apresentados os possíveis caminhos reacionais

para a conversão do etanol a acetato de etila sobre o catalisador Au/ZrO₂. Este mecanismo é análogo a aquele proposto por SATO et al.⁸ para o catalisador Cu/ZrO₂.

Considerando os resultados obtidos, pode-se supor que a interface metal-suporte é um parâmetro relevante para a síntese do acetato de etila via etanol e em função disto, na próxima seção, o catalisador 3.74%Au/ZrO₂ será ativado em diferentes temperaturas com o objetivo de modificar a interação das nanopartículas de Au com o suporte e posteriormente compreender o efeito desse parâmetro na transformação direta do etanol em acetato de etila sobre catalisadores de ouro suportado em m-ZrO₂.

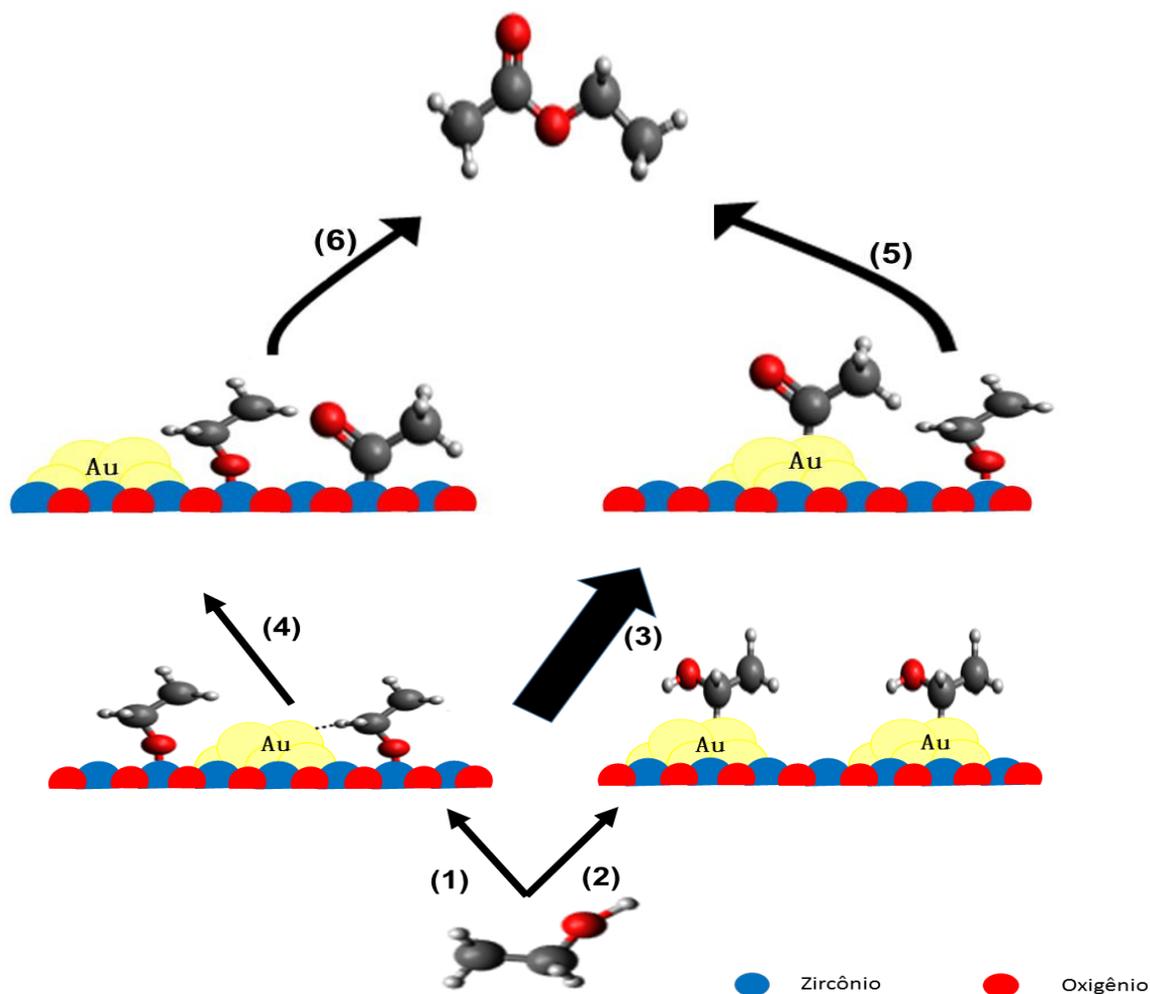


FIGURA 5.16- Possível caminho reacional para a conversão do etanol sobre Au/ZrO₂.

TABELA 5.10- Desempenho dos catalisadores de Au preparados em diferentes suportes para a conversão do etanol e sua comparação com outros catalisadores controle. Reação foi feita com uma velocidade espacial de etanol de $53.4 \times 10^3 \text{ g s mol}^{-1}$; $P_{\text{EtOH}} = 37.42 \text{ KPa}$.

#	Catalisador	T / °C	X (%)	Seletividade ^{a,b} / %						Velocidade média (r) $\times 10^{-2} / \text{s}^{-1}$		
				AcH	AcOEt	CROT/BOL	DEE/ETE	MEK	PROP	r _{EtOH}	r _{AcH}	r _{AcOEt}
1	0.90%-Au/ZrO ₂	200	29.1	30.5	68.3	1.2	-	0.0	0.0	20.0	6.1	13.7
2		275	70.3	32.1	51.7	0.5	-	3.8	6.5	48.3	15.5	25.0
3	Au/Mg(OH) ₂	200	5.0	94.0	-	-	-	-	-	2.6	2.4	-
4		275	41.1	84.4	-	-	-	2.0	0.8	21.2	17.9	-
5	Au/SiO ₂	200	3.2	100.0	-	-	-	-	-	4.4	4.4	-
6		275	12.1	66.2	-	-	-	-	-	16.6	11.0	-
7	m-ZrO ₂	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8		225	0.9	31.2	-	-	45/19	-	-	-	-	-
9	Cu/SiO ₂	200	20.0	98.0	2.0	-	-	-	-	-	-	-
10		275	67.0	94.5	2.0	-	-	3.0	0.5	-	-	-
11	^c Cu/SiO ₂ +ZrO ₂	200	28.0	66.0	16.0	13.0	-	3.0	0.5	-	-	-
12		275	70.0	73.0	7.0	10.0	-	8.0	0.5	-	-	-
13	^d CuSiO ₂ + mix ZrO ₂	200	30,0	59.0	16.0	13.0	-	10.0	0.5	-	-	-
14		275	69,0	65.0	8.0	10.0	-	15.0	0.5	-	-	-

^c Reator leito duplo: CuSiO₂(primeira camada= 100mg) e ZrO₂ (segunda camada ZrO₂= 99,0 mg). ^dCuSiO₂+ mix ZrO₂ (mistura física camada ZrO₂= 99,0 mg). ^a EtOH=Etanol, AcH=Acetaldeído, AcOEt=Acetato de etila, CROT=Crotonaldeído, BOL= Butanol, MEK=Metil-etil-cetona, PROP=Acetona; ^b CO₂, água, etileno, éter etílico e 1,3 butadieno, também são observados como subprodutos minoritário.

5.3 Influência da temperatura de ativação dos catalisadores de Au suportado em m-ZrO₂ na transformação direta do etanol em acetato de etila

Nesta seção será realizada uma discussão em relação à influência da temperatura do pré-tratamento térmico na interação das nanopartículas de Au com o suporte. Diversas técnicas foram utilizadas com o intuito de elucidar o efeito desse parâmetro e suas implicações no comportamento catalítico do Au/m-ZrO₂ na transformação direta do etanol em acetato de etila.

5.3.1 Caracterização

5.3.2 Propriedade estrutural dos catalisadores

A TABELA 5.11 resume as propriedades estruturais e texturais do suporte e dos catalisadores Au/m-ZrO₂. A área superficial específica e o volume de poro do suporte foi de 98 m²/g e 0,29 cm³/g_{cat} respectivamente. Para todos os catalisadores, a deposição do Au e o aumento da temperatura do pré-tratamento térmico não mostraram um efeito notável nesses valores, cujos resultados são bastante similares. Além disso, o teor real de Au obtido por ICP-OES foi de 3,74% para esses catalisadores.

TABELA 5.11- Propriedade textural e teor real de Au para as amostras frescas e suporte puro.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ / g _{cat})	ICP-OES
Au/m-ZrO ₂ -200°C	98	0,28	3,74
Au/m-ZrO ₂ -300°C	98	0,28	3,74
Au/m-ZrO ₂ -400°C	94	0,29	3,74
Au/m-ZrO ₂ -600°C	95	0,28	3,74
m-ZrO ₂	98	0,29	-

Na FIGURA 5.17 são apresentados os padrões de difração de raios X dos catalisadores de 3.74%-Au/m-ZrO₂ tratados em diferentes temperaturas e do suporte puro.

Os resultados de DRX de todas as amostras revelaram picos de difração característicos da ZrO₂ monoclinica em $2\theta = 28.2^\circ$ e 31.3° (JCPDS 37- 1484). Os difratogramas de DRX dos catalisadores Au/m-ZrO₂ após o pré-tratamento térmico são semelhantes àquele do suporte puro, e nenhum pico de difração referente ao Au foi detectado nas amostras, indicando que as nanopartículas de ouro são muito pequenas para serem detectadas e/ou estão altamente dispersas sobre o suporte.

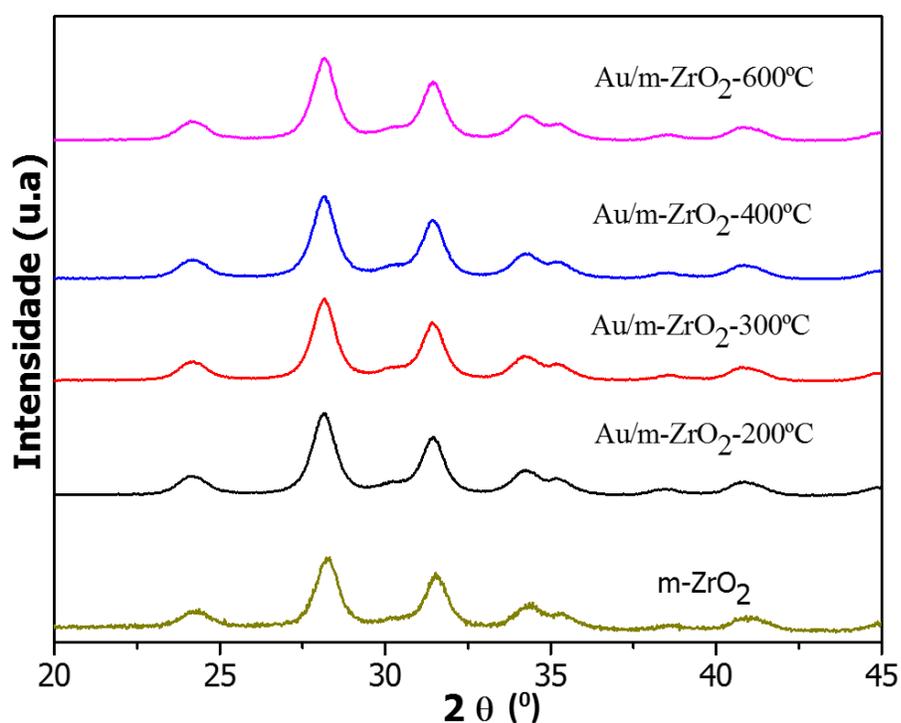


FIGURA 5.17- Difratogramas de raios X da ZrO₂ monoclinica e dos catalisadores de Au/ZrO₂ tratados em diferentes temperaturas

5.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A FIGURA 5.18 exibe algumas micrografias típicas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em campo escuro dos catalisadores tratados em He a diferentes temperaturas.

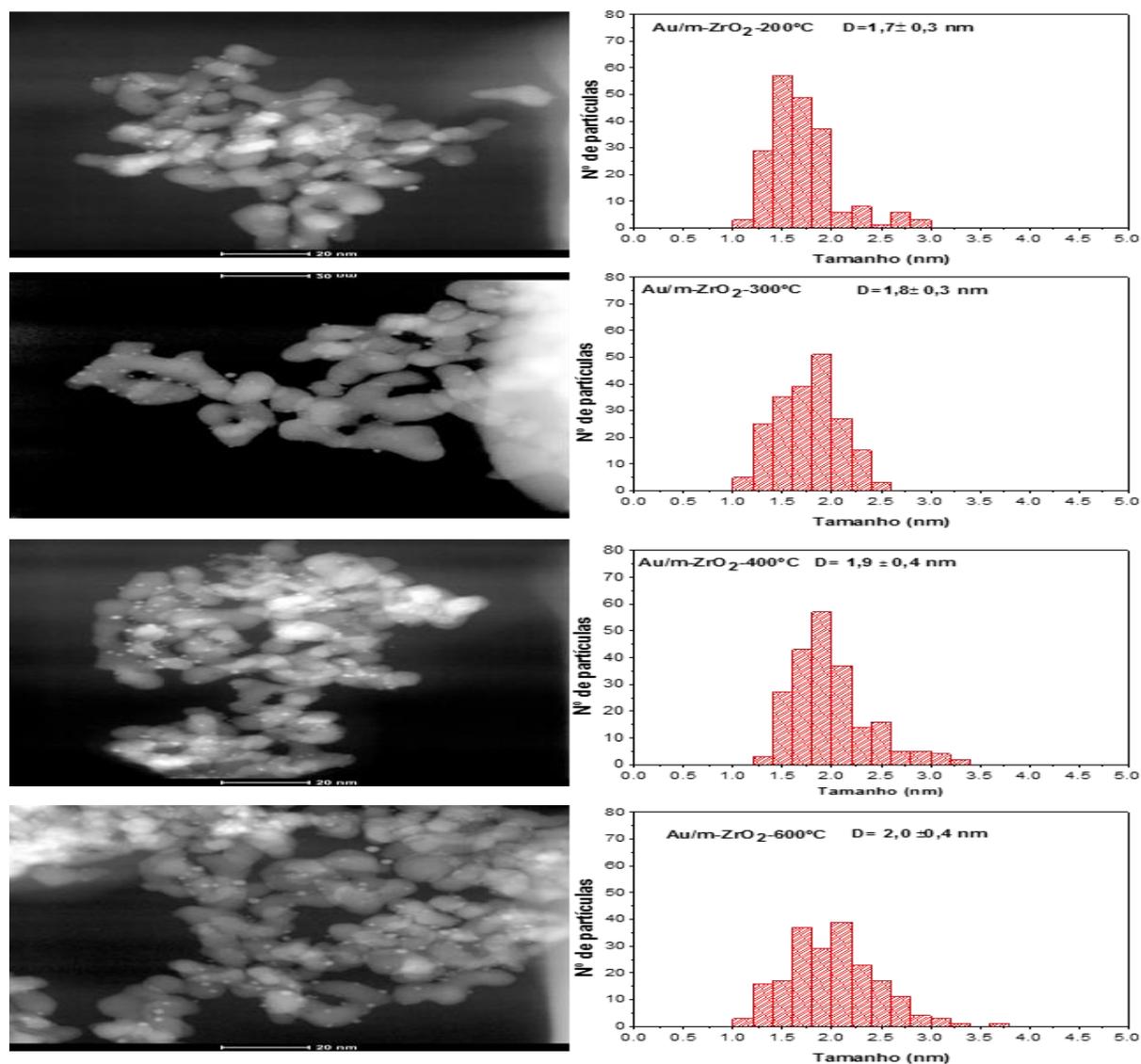


FIGURA 5.18- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-HAADF e histograma de distribuição de tamanho das NPs de ouro para os catalisadores Au/m-ZrO₂ tratados termicamente em diferentes temperaturas.

Como pôde ser visto, a distribuição do tamanho das nanopartículas de ouro mostra que quase todos os cristalitos estão na faixa de 1-3,5 nm (FIGURA 5.18) e apresentam-se como partículas quase esféricas altamente dispersas. Análise estatística dos resultados mostrou cristalitos de ouro com tamanho médio de partículas $d_s=1,7$; 1,8; 1,9 e 2,0 nm para os catalisadores tratados em He a temperaturas de 200, 300, 400 e 600°C respectivamente, evidenciando que o tamanho médio das nanopartículas tornou-se maior quando a temperatura foi aumentada.

5.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

XPS tem sido uma ferramenta amplamente utilizada para fornecer a composição e o estado de oxidação dos catalisadores à base de ouro.

Os picos presentes em um espectro de XPS são denominados de acordo com o número quântico do orbital de origem do fotoelétron. No caso do ouro, o fotoelétron é originário dos orbitais 4f e seu espectro se caracteriza por um dubleto descrito como Au 4f 7/2 e Au 4f 5/2.

Por intermédio da posição desses picos, podem-se obter importantes informações sobre o estado eletrônico do Au. De acordo com a literatura^{92,133-138}, energias de ligação do Au na faixa de 87,0-87,8 eV (4f5/2) e 83,3-84,5 eV(4f7/2) são características de ouro metálico (Au^0) enquanto que energias na faixa de 89,0-90,4 eV (4f5/2) e 85,3-87,7 eV (4f7/2) são atribuídas a espécies de ouro catiônico (Au^{+3}).

Os espectros de XPS das 4 amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas são apresentados na FIGURA 5.19 e os valores da energia de ligação do Au 4f e Zr 3d são resumidos na TABELA 5.12.

Conforme demonstrado na TABELA 5.12, todos os catalisadores apresentam energia de ligação para Zr 3d5/2 entre 182,0 e 182,2 eV, indicando a presença de um único tipo de óxido de zircônio com um estado de oxidação 4+¹³⁹⁻¹⁴².

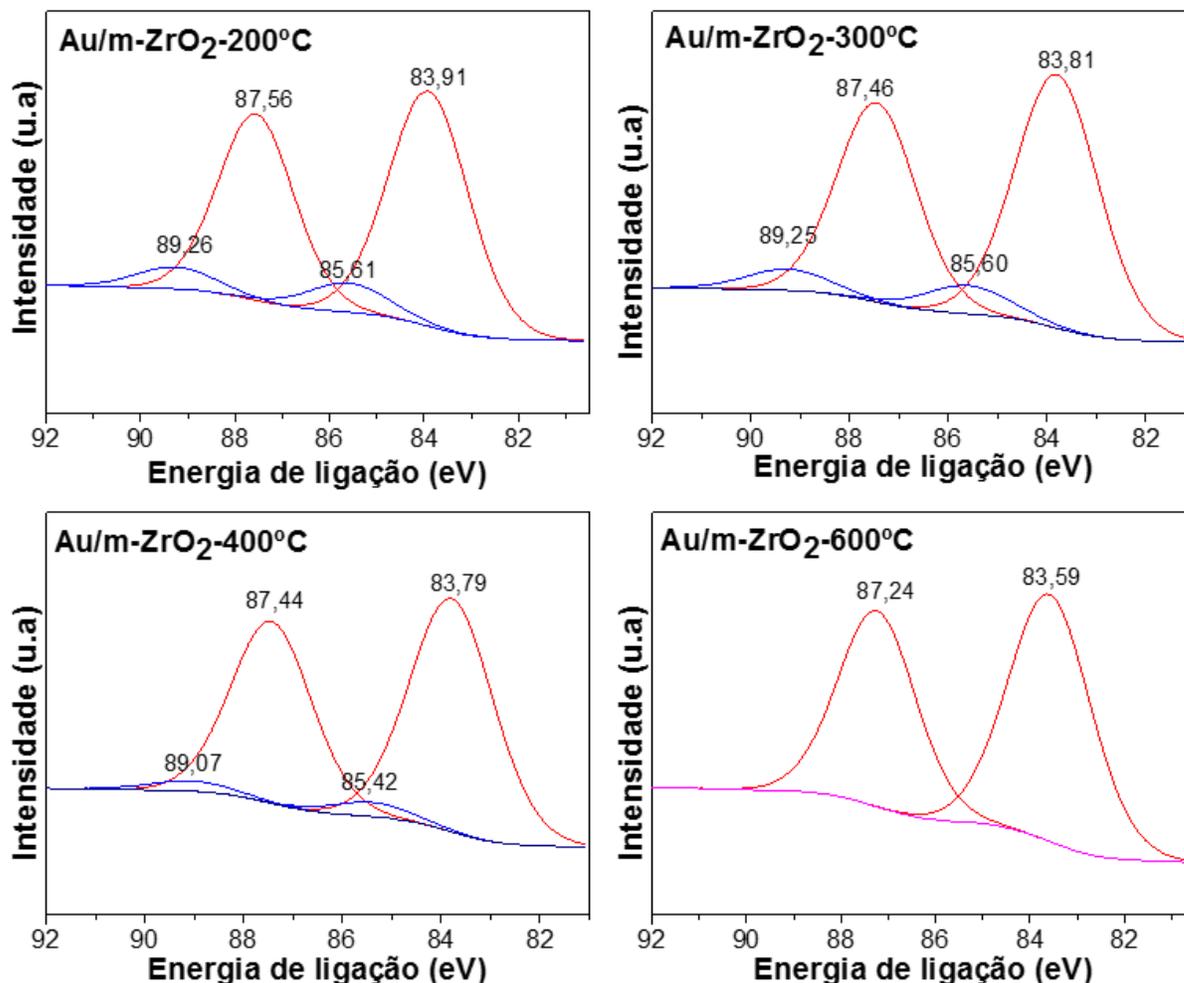


FIGURA 5.19- Espectro de XPS do Au 4f dos catalisadores Au/m-ZrO₂ tratados em He a diferentes temperaturas.

Conforme pôde ser visto na FIGURA 5.19 os espectros Au 4f das amostras tratadas a 200, 300 e 400 °C apresentam dois pares de componentes spin-orbita (Au 4f_{7/2} e Au 4f_{5/2}), enquanto que a amostra tratada a 600 °C apresenta somente um par. Todas as amostras apresentam energia de ligação característica de ouro metálico (Au⁰). Além do Au⁰, os espectros de XPS das amostras tratadas a 200, 300 e 400 °C apresentam uma pequena contribuição condizente com espécies de Au³⁺ (Au₂O₃). Com o aumento da temperatura, observa-se uma ligeira diminuição da energia de ligação da fase metálica de 83,91 eV para 83,59 eV (Au 4f_{7/2}). Segundo dados da literatura¹⁴³⁻¹⁴⁵, o deslocamento do pico Au(4f) para baixa energia de ligação pode estar relacionado com o aumento das NPS de Au. De fato, conforme observou-se na FIGURA 5.18 o tamanho

médio das NPS aumenta com a temperatura. Vale ressaltar que devido a limitação instrumental, uma vez que os catalisadores foram reduzidos *ex-situ*, uma pequena oxidação pode ter ocorrido nos catalisadores pré-tratados termicamente em He, a temperaturas inferiores a 600 °C.

TABELA 5.12- Resultados de XPS das amostras Au/m-ZrO₂ tratadas a diferentes temperaturas.

Amostra	EL do Au ⁰ 4f _{7/2} (eV)	EL do Au ⁰ 4f _{5/2} (eV)	EL do Au ³⁺ 4f _{7/2} (eV)	EL do Au ³⁺ 4f _{5/2} (eV)	EL do Zr 3d _{5/2} (eV)	EL do Zr 3d _{3/2} (eV)
Au/m-ZrO ₂ - 200°C	83.91	87.56	85.61	89.26	182.04	184.42
Au/m-ZrO ₂ - 300°C	83.81	87.46	85.60	89.25	182.12	184.50
Au/m-ZrO ₂ - 400°C	83.79	87.44	85.42	89.07	182.21	184.58
Au/m-ZrO ₂ - 600°C	83.59	87.24	-	-	182.13	184.52

5.3.5 Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS)

Na FIGURA 5.20 estão apresentados os espectros na região de EXAFS com transformada de Fourier no espaço R e no espaço K dos catalisadores Au/m-ZrO₂ tratados em diferentes temperaturas em condição de reação.

Os espectros foram coletados à temperatura ambiente e o processamento de sinal de EXAFS foi efetuado até valores próximos de 11 Å⁻¹.

Na TABELA 5.13 estão apresentados os parâmetros calculados através do ajuste dos espectros experimentais de EXAFS para a primeira esfera de coordenação após análises em condição de reação, como o número de coordenação (N), a distância de ligação (R) e o fator de desordem (fator Debye-Waller, σ^2).

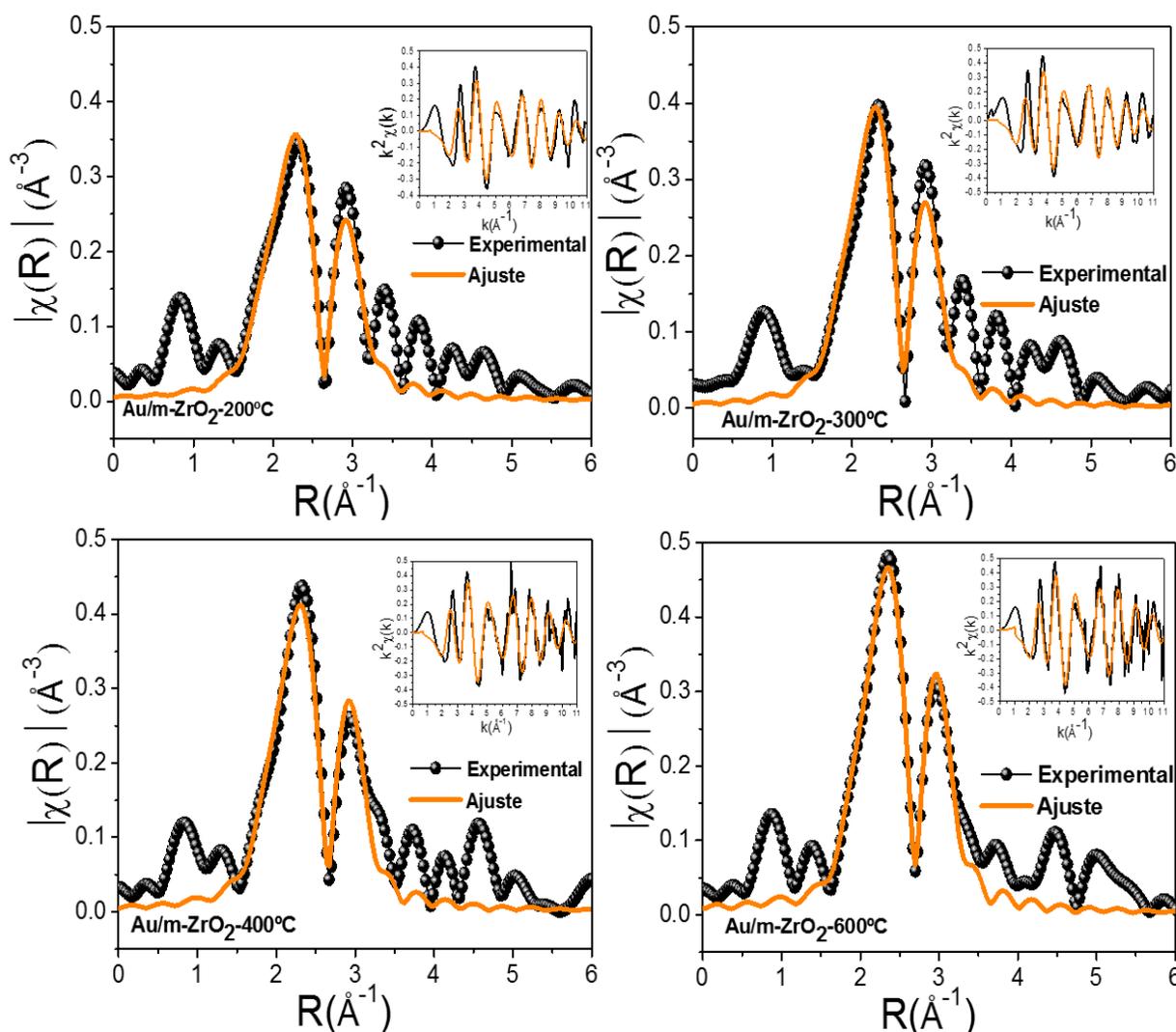


FIGURA 5.20- Oscilações de EXAFS obtidas experimentalmente e o ajuste realizado no espaço em R e no espaço em K (figura interna) obtidos na borda L_3 do ouro para os catalisadores Au/m-ZrO₂ tratados em He a diferentes temperaturas.

Nas condições de reação, os dados mostram apenas distâncias de ligação referentes à Au-Au, indicando que o ouro presente nesses catalisadores se encontra completamente na forma Au⁰.

De acordo com o ajuste dos espectros experimentais de EXAFS para a primeira esfera de coordenação após análise em condição de reação dos catalisadores, pode-se observar um aumento da distância interatômica Au-Au ($R_{\text{Au-Au}}$) como o aumento da temperatura do pré-tratamento térmico. O catalisador que apresentou maior $R_{\text{Au-Au}}$ foi

o Au/m-ZrO₂-600°C de 2.822±0.007, ao passo que o catalisador que apresentou menor R_{Au-Au} foi o Au/m-ZrO₂-200° 2.787±0.008. Pode-se observar também que as R_{Au-Au} para os catalisadores são inferiores a observada para o Au bulk (2.862±0.002), sugerindo que as espécies de Au estão altamente dispersas nas amostras. Além do que, a contração da distância de ligação para esses valores é consistente com partículas desse tamanho¹⁰³.

Estudos anteriores^{103,104} têm relatado que as estruturas eletrônicas em nanopartículas metálica diferem dos metais *bulk* (mássico) devido a rehibridização dos orbitais spd. A rehibridização resulta em um aumento da densidade eletrônica local entre os átomos do metal, o que, por sua vez leva a uma contração da distância de ligação metal-metal.

A amostra Au/m-ZrO₂-600°C apresenta o maior N_{Au-Au} (5.871±0.271) o que explica o seu maior tamanho de partícula quando comparado às outras amostras. Contudo, todas as amostras apresentaram um número de coordenação do Au menor do que o esperado para o ouro bulk (TABELA 5.13). A diminuição do número de coordenação em comparação com o ouro bulk é atribuída a formação de partículas de ouro em escala nanométrica^{83,102}.

Os resultados de EXAFS obtidos para as amostras tratadas em He a diferentes temperaturas estão de acordos com os resultados obtidos por DRX, XPS e STEM-HAADF. Entretanto, como discutido anteriormente, não se deve negligenciar a presença de nanopartículas de Au com diâmetros inferiores a 1 nm.

TABELA 5.13- Parâmetros de EXAFS para o padrão Au⁰ e para os catalisadores Au/m-ZrO₂ tratados termicamente em He a diferentes temperaturas em condição de reação.

	Padrão		Catalisadores		
	Folha de ouro	Au/m-ZrO ₂ -200°C	Au/m-ZrO ₂ -300°C	Au/m-ZrO ₂ -400°C	Au/m-ZrO ₂ -600°C
E₀ (eV)	-	2.0*	1.9*	2.0*	3.9*
R_{Au-Au} (Å)	2.862±0.002	2.787±0.008	2.798±0.005	2.803±0.004	2.822±0.007
N_{Au-Au}	12	4.857±0.416	5.303±0.380	5.371±0.287	5.871±0.271
σ²_{Au-Au} (Å²)	-	0.015	0.015	0.014	0.014

Nota: E⁰- Deslocamento da energia da borda de absorção; N- Número de coordenação; R- distância de ligação e σ²- fator Debye Waller. O subscrito Au-Au relaciona a contribuição referente à ligação Au-Au

5.4 Testes catalíticos

A TABELA 5.14 apresenta os valores da velocidade espacial do etanol e de frequência de Turnover (TOF) para todos os catalisadores ativados em He a diferentes temperaturas. Os valores de TOF foram obtidos em função do número de átomos de Au na superfície do suporte a 225 °C e $P_{\text{EtOH}} = 7.02$ KPa. Nessas condições, somente acetato de etila e acetaldeído foram formados.

Como observado na TABELA 5.14, em conversão de etanol mantida abaixo de 7%, os valores de TOF para acetaldeído e acetato de etila são bem diferentes para os catalisadores Au/m-ZrO₂ atividade em He a 200, 300, 400 e 600 °C. Como um todo, o TOF_{AcH} e o TOF_{AcOEt} diminuem com o aumento da temperatura do pré-tratamento térmico. Por exemplo, comparando os catalisadores com menor e maior temperatura de ativação (Au/m-ZrO₂-200 °C e Au/ZrO₂-600 °C respectivamente), o TOF_{AcH} e o TOF_{AcOEt} foi cerca de 25 e 18 vezes maior no catalisador Au/m-ZrO₂-200 °C do que no obtido com o catalisador Au/ZrO₂-600 °C.

TABELA 5.14- Frequência de Turnover inicial para os catalisadores ativados a 200, 300, 400 e 600 °C em He. Os catalisadores foram reduzidos em H₂ a 200 °C após serem ativados em He.

Catalisador	N _{Au-Au}	R _{Au-Au} (Å)	V _{spc} g.s.mol ⁻¹ (X10 ³)	TOF _{AcH} X10 ⁻² /S ⁻¹	TOF _{AcOEt} X10 ⁻² /S ⁻¹
Au/m-ZrO ₂ - 200°C	4.857±0.416	2.787±0.008	5.7	9.06	2.14
Au/m-ZrO ₂ - 300°C	5.303±0.380	2.798±0.005	5.7	4.07	0.84
Au/m-ZrO ₂ - 400°C	5.371±0.287	2.803±0.004	28.9	1.63	0.31
Au/m-ZrO ₂ - 600°C	5.871±0.271	2.822±0.07	57.8	0.36	0.12

Uma vez que esses catalisadores apresentaram área superficial específica, tamanhos das nanopartículas de ouro, dispersão, estruturas cristalinas do suporte

semelhantes, pode-se inferir que a diferença do desempenho catalítico entre essas amostras é possivelmente oriunda da interação das NPS de Au com o suporte. Para confirmar tais tendências, estudos de DRIFTS de CO foram realizados.

Nos experimentos a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (FIGURA 5.21, linhas tracejadas) somente bandas na região entre $2102\text{-}2108\text{ cm}^{-1}$ relacionadas a formação de espécies de CO adsorvido linearmente nas partículas de Au^0 foram observadas. Todavia, nos experimentos realizados a 30°C (FIGURA 5.21, linhas cheias) é observado uma reconstrução das nanopartículas de Au, como observado em trabalho prévio¹⁰⁵, e novas bandas são formadas em $2048\text{-}2068$ e 2010 cm^{-1} em detrimento das bandas em $2102\text{-}2108\text{ cm}^{-1}$. Segundo ROZE et al¹⁰⁵ essa reconstrução pode estar ligada a interação das NPS de Au com o suporte. Nos espectros da FIGURA 5.21 uma relativa extensão da reconstrução pode ser estimada pela razão entre as bandas em $2102\text{-}2108\text{ cm}^{-1}$ nos experimentos realizados $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e as bandas em $2048\text{-}2060\text{ cm}^{-1}$ nos experimentos realizados a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como pode ser visto, à medida que a temperatura de ativação dos catalisadores aumenta mais susceptível é a reconstrução de suas NPS, indicando, portanto, uma mais fraca interação entre essas e o suporte.

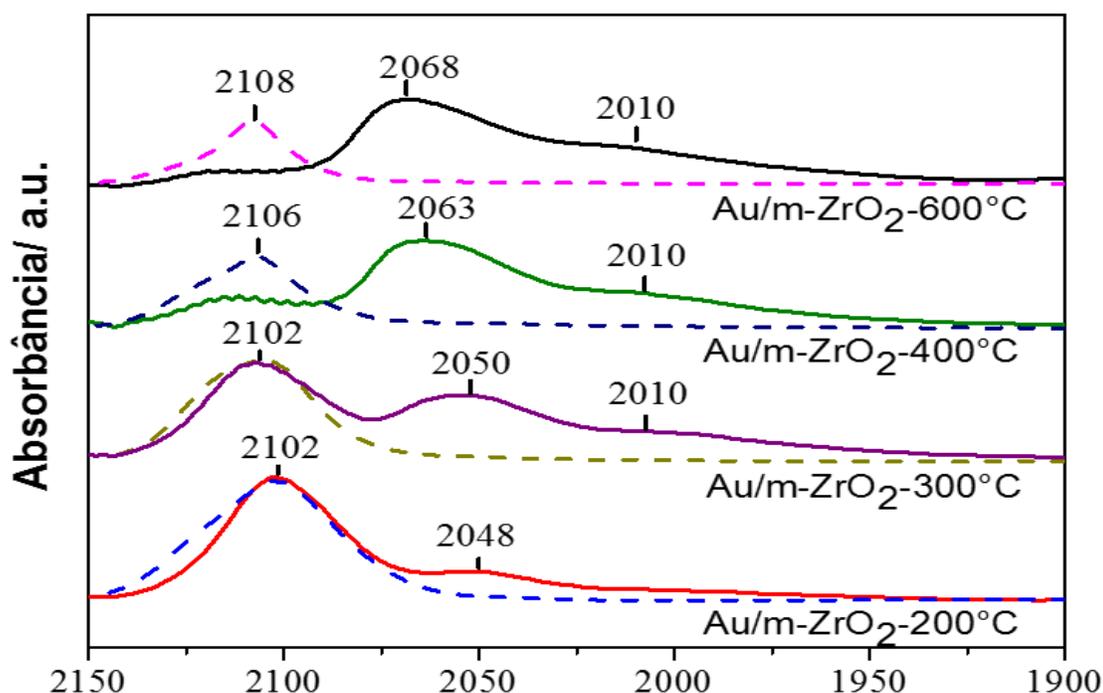


FIGURA 5.21- DRIFTS-CO a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (linha tracejada) e a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (linha cheia) dos catalisadores Au/m-ZrO₂ ativados a 200, 300, 400 e 600 °C.

Espera-se que esse enfraquecimento promova a aglomeração NPS de Au durante a reação. Os catalisadores tratados termicamente a 200 e 600 °C foram caracterizados por STEM-HAADF após reação (225 °C e e 3 horas de reação) e suas imagens são apresentadas juntamente com as imagens dos catalisadores antes do uso para comparação (FIGURA 5.22).

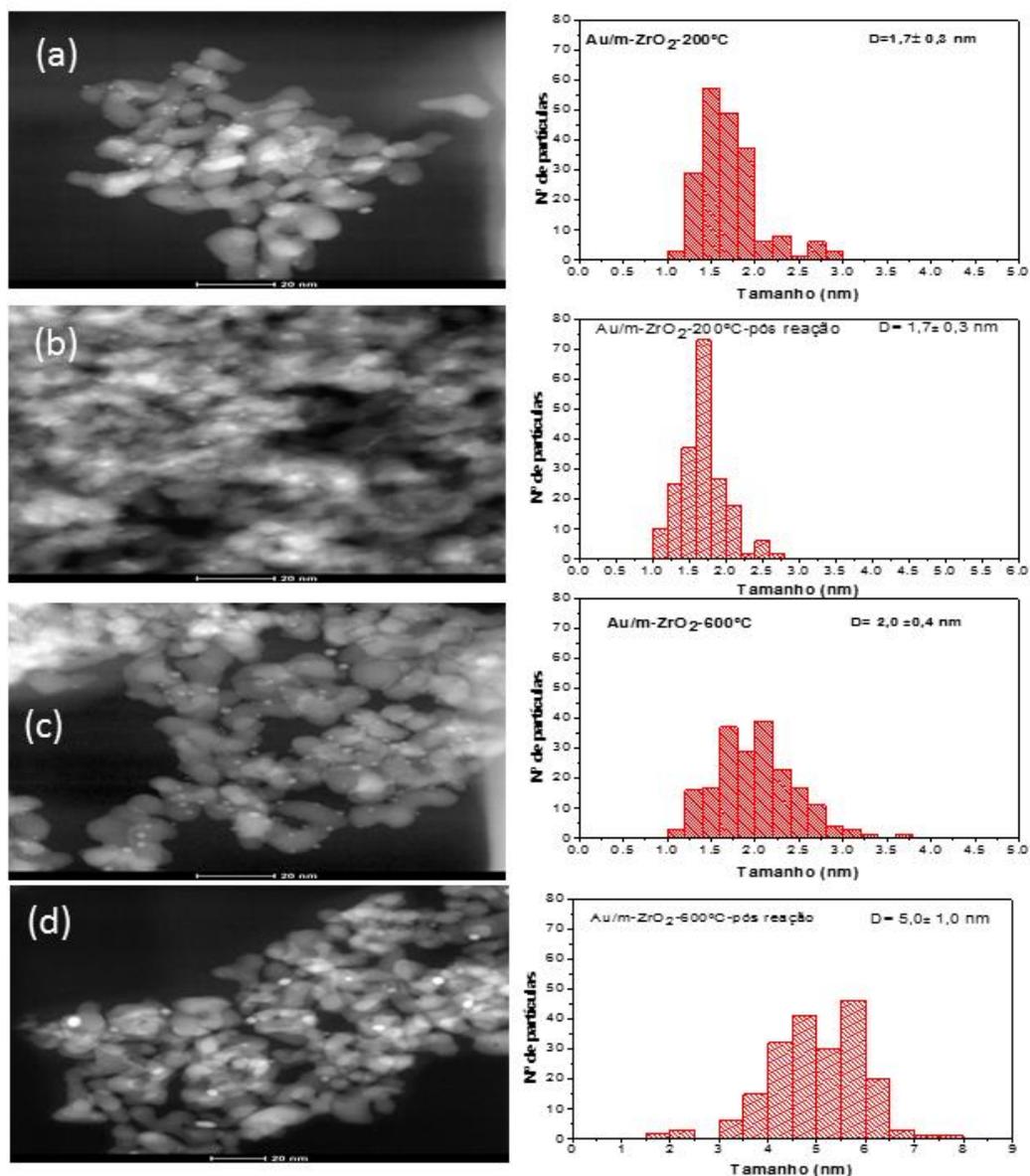


FIGURA 5.22- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-HAADF e histograma de distribuição de tamanho das NPs de ouro para os catalisadores Au/m-ZrO₂ tratados termicamente a 200 e 600 °C antes e após reação. (a) Au/m-ZrO₂-200 °C; (b) Au/m-ZrO₂-200 °C pós reação; (c) Au/m-ZrO₂-600 °C; (d) Au/m-ZrO₂-600 °C pós reação.

O tamanho das NPS de Au para Au/m-ZrO₂-200 °C não mudou notavelmente em reação, justificando a baixa mobilidade do ouro na superfície do suporte, enquanto que para o catalisador Au/m-ZrO₂-600°C é observado uma sinterização do ouro sobre o suporte, pois o tamanho médio das NPS de Au mudou de 2 para 5 nm, fato esse que vem corroborar com a sugestão de baixa interação metal/suporte com o aumento da temperatura do pré-tratamento térmico.

Além desse fator, não se deve desconsiderar a contribuição eletrônica das NPS de Au. Quando os catalisadores são ativados a temperaturas crescentes, observa-se um aumento significativo na R_{Au-Au} (TABELA 5.14). O aumento da ligação Au-Au pode estar relacionado a uma menor densidade eletrônica nas NPS de Au devido a uma interação mais fraca dessa com o suporte. MILLER et al.¹⁰³ relacionaram a diminuição da linha branca do espectro de XANES a contração na R_{Au-Au} , e atribuíram como causa dessa diminuição o aumento da densidade de elétrons d em partículas menores.

Assim sendo, a partir dos resultados de DRIFTS, STEM-HAADF e EXAFS apresentados, sugere-se que a redução da atividade dos catalisadores tratados a diferentes temperaturas pode ser explicada por uma redução na densidade eletrônica das nanopartículas de Au causadas por uma menor interação metal/suporte.

Para esclarecer a relação entre TOF e R_{Au-Au} um gráfico entre esses parâmetros foi plotado na FIGURA 5.23.

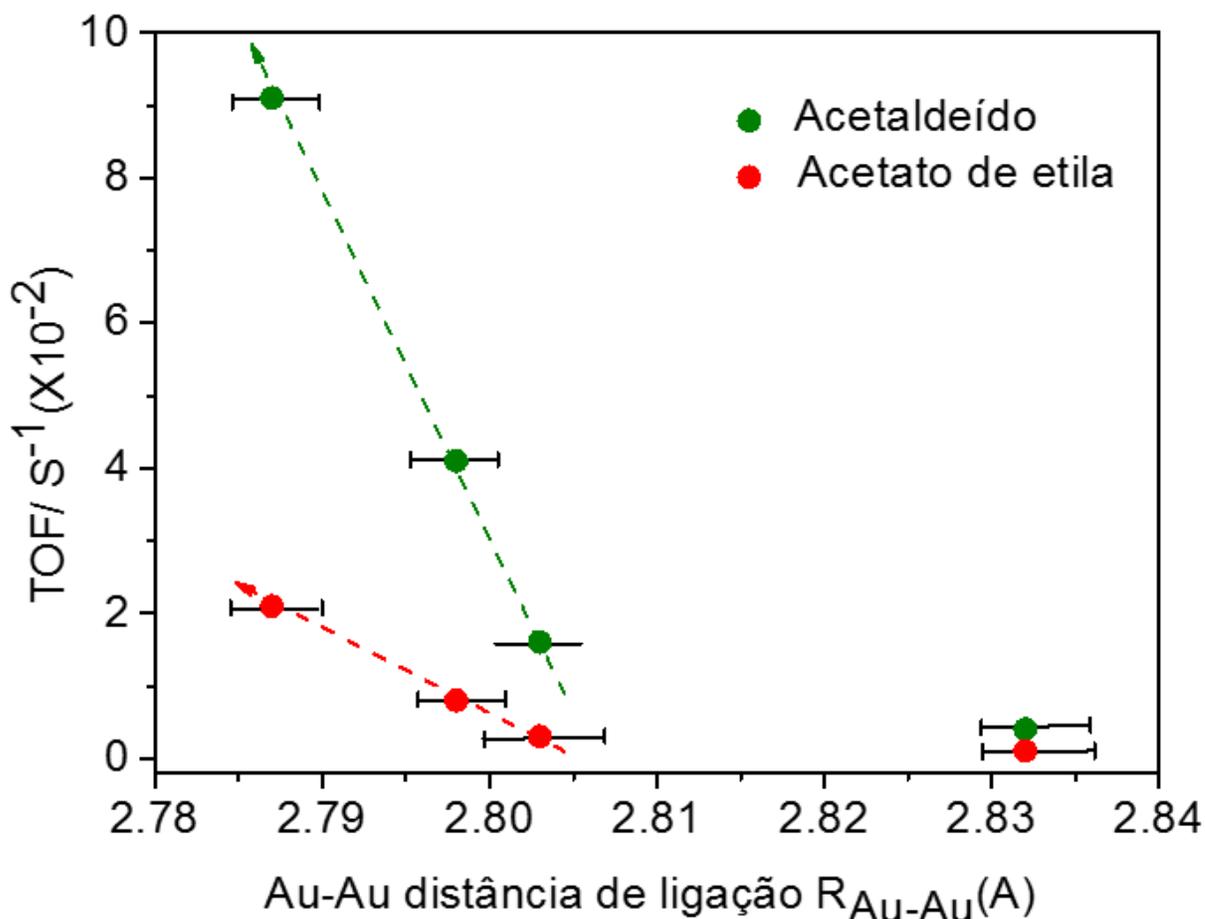


FIGURA 5.23- Correlação linear entre a distância de ligação Au-Au (Å) e o TOF (s^{-1}) para os catalisadores Au/m-ZrO₂ tratados em He a diferentes temperaturas.

É interessante destacar que dentro da faixa de temperatura do pré-tratamento térmico que esses catalisadores foram submetidos, uma correlação linear entre os dois parâmetros foi observada, e isso nos mostra que, embora a interface metal-suporte tenha sido atribuída como o principal aspecto na formação de acetato de etila, nos catalisadores de ouro suportado em m-ZrO₂ a distância de ligação Au-Au também desempenha um papel fundamental na extensão desta etapa de reação. Recentemente, nosso grupo mostrou a importância da R_{Cu-O} para a atividade dos catalisadores Cu/CeO_x/Al₂O₃ frente a reação *Water-Gas shift*, outro caso em que a extensão da interface metal-suporte acreditava-se ser o principal parâmetro na atividade dos catalisadores¹⁴⁶.

6 CONCLUSÕES

O método deposição-precipitação permitiu obter catalisadores à base de ouro com tamanho de cristalito com diâmetro inferior a 5 nm. A quantidade de Au depositada sobre o suporte mostrou estreita relação tanto com a especificidade química do suporte quanto com o pH de síntese para os catalisadores sintetizados com carga nominal igual a 5%. Para os catalisadores sintetizados com teor nominal igual a 1%, o pH de síntese não ocasionou mudança significativa na quantidade de ouro depositado.

A adição do ouro sobre a SiO_2 e sobre a $m\text{-ZrO}_2$ não causou mudanças estruturais sobre esses suportes, contudo, ao depositar Au sobre MgO observou-se uma modificação estrutural atribuída à hidrólise do MgO durante o procedimento de síntese. Pequenos cristalitos de ouro altamente dispersos predominaram sobre a superfície dos suportes, o que foi caracterizado por técnicas texturais e pela microscopia eletrônica de transmissão.

Para todos os materiais sintetizados, espécies de Au totalmente reduzidas, verificadas por DRIFTS-CO, predominaram sobre a superfície dos suportes.

O aumento do teor de Au nos catalisadores Au/ $m\text{-ZrO}_2$ atenuou a formação de subprodutos de desidratação do etanol e subprodutos de condensação aldólica do acetaldeído, em virtude do aumento do grau de recobrimento do suporte pelo ouro. Contudo, a velocidade média de formação para os principais produtos e do consumo do etanol em função do número de átomos de Au sobre a superfície do suporte foram maiores para catalisadores com menores teores de Au, fato esse justificado pelo bloqueio de sítios ativos da $m\text{-ZrO}_2$ pelo ouro e/ou por mudanças eletrônicas nas NPS de Au.

A especificidade apresentada pelos catalisadores de Au/ $m\text{-ZrO}_2$ influenciada pela pressão parcial de etanol reagente indica a necessidade de um ambiente reacional rico em etanol para que o acetato de etila seja formado. Além disso, o tempo de contato de alimentação do etanol reagente com o leito catalítico sugere que a reação de condensação do etanol com acetaldeído ocorra em uma etapa lenta de reação.

Embora o acetato de etila possa ser formado sobre a superfície da m-ZrO₂, o estado eletrônico das NPS de Au bem como da interface Au⁰-ZrO₂ são fatores indispensáveis para a transformação direta do etanol em acetato de etila.

O catalisador 5,01%Au/m-ZrO₂ mostrou-se estável após várias horas de operação e alcançou rendimento próximo a 63,0% para acetato de etila a 200 °C, valor esse superior ao alcançado pelo clássico catalisador de Cu-Zn-Zr-Al-O.

Para a série de catalisadores tratados em He a diferentes temperaturas, não foi observada alteração significativa tanto nas propriedades texturais como nas propriedades estruturais do suporte. O tamanho médio das NPS de Au, e da R_{Au-Au} , assim como o valor do N_{Au-Au} mostraram-se relativamente dependentes à temperatura do pré-tratamento térmico, cujos valores aumentaram com o aumento da temperatura.

Em reação, as NPS de Au apresentaram-se como espécies de Au⁰. No entanto, por intermédio das análises de XPS pôde-se observar uma pequena fração de espécies Au³⁺ na superfície do suporte em catalisadores ativados em He a temperaturas inferiores a 600°C. Além disso, o aumento da temperatura do pré-tratamento térmico proporcionou uma menor interação entre essas e o suporte.

Para essa série de catalisadores, os resultados mostraram que a temperatura do pré-tratamento térmico em He influenciou expressivamente a atividade catalítica frente à reação de transformação direta do etanol a acetato de etila. Como um todo, o desempenho catalítico diminuiu com o aumento da temperatura do pré-tratamento térmico. O catalisador que exibiu melhor desempenho foi o Au/m-ZrO₂-200°C ativado a 200°C em He, cuja alta performance foi atribuída a uma combinação de alta densidade eletrônica nas NPS de Au juntamente com uma forte interação dessas com o suporte. Além disso, enquanto trabalhos anteriores atribuíram a interface metal-suporte como o principal aspecto na formação de acetato de etila, nessa série de catalisadores a distância de ligação Au-Au mostrou-se um fator relevante na extensão deste passo de reação.

Sugestões para trabalhos futuros:

- I. Realizar estudos de EXAFS para a série de catalisadores com carga real menor ou igual 1,45%, o que irá possibilitar a confirmação das propostas discutidas nesta tese. Complementando esses experimentos, é de grande valia análises de EXAFS *in situ* com o intuito de acompanhar modificações estruturais no curso reacional.
- II. Realizar estudos de XANES *in situ* para a transformação do etanol sobre os catalisadores Au/m-ZrO₂ com o objetivo de determinar o estado de oxidação da fase ativa durante a reação. Estudos por XPS *in situ* podem contribuir para a elucidação dessas espécies sobre a superfície do suporte.
- III. Realizar estudos utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão com alta resolução (HR-TEM), para compreensão da morfologia das NPS de Au sobre o suporte. Uma vez que este parâmetro tem se mostrado de fundamental importância para a atividade catalítica em uma série de reações.
- IV. Preparar catalisadores bimetálicos à base de ouro e cobre e avaliá-los na reação de transformação direta do etanol em acetato de etila.
- V. Acompanhar a reação de transformação direta do etanol em acetato de etila, através de monitoramento por DRIFTS *in situ*, com reagentes datados, a fim de compreender o mecanismo da reação.

7 BIBLIOGRAFIA:

1. GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. "Catalytic transformations of ethanol for biorefineries". *J. Braz. Chem. Soc.*, **25**: 2229, 2014.
2. KRUIS, J. A.; LEVISSON, M.; MARS, A. E.; PLOEG, M.; DAZA, F. G.; ELLENA, V.; KENGEN, S. W.M.; OOST, J.; WEUSTHUIS, R. A. "Ethyl acetate production by the elusive alcohol acetyltransferase from yeast". *Met. Eng.*, **41**: 92, 2017.
3. SÁNCHEZ, A. B.; HOMS, N.; FIERRO, J. L. G.; DE LA PISCINA, P. R. "New supported Pd catalysts for the direct transformation of ethanol to ethyl acetate under medium pressure conditions". *Catal. Today*, **107–108**: 431, 2005.
4. FREITAS, I. C.; GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; MARQUES, C. M. P. "The effect of Ag in the Cu/ZrO₂ Performance for the ethanol conversion". *Top. Catal.*, **59**: 357, 2016.
5. FREITAS, I. C.; DAMYANOVA, S.; OLIVEIRA, D. C.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. "Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation". *J. Mol. Catal. A Chem.*, **381**: 26, 2014.
6. SATO, A. G.; VOLANTI, D. P.; MEIRA, D. M.; DAMYANOVA, S.; LONGO, E.; BUENO, J. M. C. "Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion". *J. Catal.*, **307**: 1, 2013.
7. RO, I.; LIU, Y.; BALL, M. R.; JACKSON, D. H. K.; CHADA, J. P.; SENER, C.; KUECH, T. F.; MADON, R. J.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. "Role of the Cu-ZrO₂ Interfacial sites for conversion of ethanol to ethyl acetate and synthesis of methanol from CO₂ and H₂". *ACS Catal.*, **6**: 7040, 2016.
8. SATO, A. G.; VOLANTI, D. P.; DE FREITAS, I. C.; LONGO, E.; BUENO, J. M. C. "Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts". *Catal. Commun.*, **26**: 122, 2012.
9. INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S.; ICHIKAWA, N. "Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst". *J. Mol. Catal. A Chem.*, **216**: 147, 2004.
10. IWASA, N.; TAKEZAWA, N. IWASA "Reforming of ethanol- dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over over copper-based catalysts". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**: 2619, 1991.

11. INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S. "Direct Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol Carried out under Pressure". *J. Catal.*, **212**: 207, 2002.
12. ZONETTI, P. C.; CELNIK, J.; LETICHEVSKY, S.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. "Chemicals from ethanol - the dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis". *J. Mol. Catal. A Chem.*, **334**: 29, 2001.
13. GASPAR, A. B.; BARBOSA, F. G.; LETICHEVSKY, S.; APPEL, L. G. "The one-pot ethyl acetate syntheses: the role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes". *Appl. Catal. A Gen.*, **380**: 113, 2010.
14. HUTCHINGS, G. J. "Vapor phase hydrochlorination of acetylene: correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts". *J. Catal.*, **96**: 292, 1985.
15. HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H. "Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C". *Chem. Lett.*, **16**: 405, 1987.
16. CHRISTENSEN, C. H.; JØRGENSEN, B.; RASS-HANSEN, J.; EGEBLAD, K.; MADSEN, R.; KLITGAARD, S. K.; HANSEN, S. M.; HANSEN, M. R.; ANDERSEN, H. C.; RIISAGER, A. "Formation of acetic acid by aqueous-phase oxidation of ethanol with air in the presence of a heterogeneous gold catalyst". *Angew. Chemie*, **45**: 4648, 2006.
17. LIU, P.; HENSEN, E. J. M. "Highly efficient and robust Au/MgCuCr₂O₄ catalyst for gas-phase oxidation of ethanol to acetaldehyde". *J. Am. Chem. Soc.*, **135**: 14032, 2013.
18. LIU, P.; ZHU, X.; YANG, S.; LI, T.; HENSEN, E. J. M. "On the metal–support synergy for selective gas-phase ethanol oxidation over MgCuCr₂O₄ supported metal nanoparticle catalysts". *J. Catal.*, **331**: 138, 2015.
19. LIU, P.; LI, T.; CHEN, H.; HENSEN, E. J. M. "Optimization of Au⁰–Cu⁺ synergy in Au/MgCuCr₂O₄ catalysts for aerobic oxidation of ethanol to acetaldehyde". *J. Catal.*, **347**: 45, 2017.
20. DU, X.; FU, N.; ZHANG, S.; CHEN, C.; WANG, D.; LI, Y. "Au/CuSiO₃ nanotubes: high-performance robust catalysts for selective oxidation of ethanol to acetaldehyde". *Nano Res.*, **9**: 2681, 2016.
21. ZHENG, N.; STUCKY, G. D. "Communication a general synthetic strategy for oxide-supported metal nanoparticle catalysts". *J. Am. Chem. Soc.*, **128**: 14278, 2006.
22. MIELBY, J.; ABILDSTROM, J. O.; WANG, F.; KASAMA, T.; WEIDENTHALER, C.; KEGNOES, S. "Oxidation of bioethanol using zeolite-encapsulated gold nanoparticles". *Angew. Chemie.*, **53**: 12513, 2014.

23. SIMAKOVA, O. A.; SOBOLEV, V. I.; KOLTUNOV, K. Y.; CAMPO, B.; LEINO, A. R.; KORDÁS, K.; MURZIN, D. Y. "“Double-peak” catalytic activity of nanosized gold supported on titania in gas-phase selective oxidation of ethanol". *ChemCatChem.*, **2**: 1535, 2010.
24. LIN, T.-B.; CHUNG, D.-L.; CHANG, J.-R. "Ethyl acetate production from water-containing ethanol catalyzed by supported pd catalysts: advantages and disadvantages of hydrophobic supports". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**: 1271, 1999.
25. DING, H.; QI, J.; GAO, Y.; CHEN, R.; LIU, S.; HAN, X. "Microwave-assisted continuous reactive distillation process for preparation of ethyl acetate". *Chem. Pap.*, **70**: 1, 2016.
26. GASPAR, A. B.; ESTEVES, A. M. L.; MENDES, F. M. T.; BARBOSA, F. G.; APPEL, L. G. "Chemicals from ethanol-the ethyl acetate one-pot synthesis". *Appl. Catal. A Gen.*, **363**: 109, 2009.
27. SANTACESARIA, E.; CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; DI SERIO, M. "Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts". *Chem. Eng. J.*, **179**: 209, 2012.
28. MELLO JÚNIOR, D. C. Produção de acetato de etila em biorrefinaria, uma análise de viabilidade. São Paulo, Escola de Economia de São Paulo – EESP - FGV, 2010. Dissertação de mestrado, 61 p.
29. GALLO, J. M. R.; TRAPP, M. A. "The chemical conversion of biomass-derived saccharides: an overview". *J. Braz. Chem. Soc.*, **28**: 1586, 2017.
30. SUN, J.; WANG, Y. "Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals". *ACS Catal.*, **4**: 1078, 2014.
31. BOLDER, F. H. A. "Dehydrogenation of alcohol mixtures to esters and ketones". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 7496, 2008.
32. FREITAS, I. C.; DAMYANOVA, S.; OLIVEIRA, D. C.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. "Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation". *J. Mol. Catal. A Chem.*, **381**: 26, 2014.
33. BASTOS, S. S. T.; CARABINEIRO, S. A. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R.; DELGADO, J. J.; FIGUEIREDO, J. L. "Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold". *Catal. Today.*, **180**: 148, 2012.

34. SÁNCHEZ, A. B.; HOMS, N.; MIACHON, S.; DALMON, J.; FIERRO, J. L. G.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P. "direct transformation of ethanol into ethyl acetate through catalytic membranes containing Pd or Pd-Zn: comparison with conventional supported catalysts". *Green Chem.*, **13**: 2569, 2011.
35. ANDRADE, R. L.; HORI, C. E.; SATO, A. G.; OLIVEIRA, K. D. "Thermodynamic assessment of ethyl acetate production via ethanol dehydrogenation". *Bio. Conv. Bio.*; **7**: 59, 2016.
36. VOLANTI, D. P.; SATO, A. G.; ORLANDI, M. O.; BUENO, J. M. C.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. "Insight into copper-based catalysts: microwave-assisted morphosynthesis, insitu reduction studies, and dehydrogenation of ethanol". *ChemCatChem.*, **3**: 839, 2011.
37. COLLEY, S. W.; TABATABAEI, J.; WAUGH, K. C.; WOOD, M. A. "The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr₂O₃ catalyst". *J. Catal.*, **236**: 21, 2005.
38. JØRGENSEN, B.; EGHOLM CHRISTIANSEN, S.; DAHL THOMSEN, M. L.; CHRISTENSEN, C. H. "Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: efficient routes to acetic acid and ethyl acetate". *J. Catal.*, **251**: 332, 2007.
39. NIELSEN, I. S.; TAARNING, E.; EGEBLAD, K.; MADSEN, R.; CHRISTENSEN, C. H. "Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst". *Catal. Letters.*, **116**: 35, 2007.
40. TEMBE, S. M.; PATRICK, G.; SCURRELL, M. S. "Acetic acid production by selective oxidation of ethanol using Au catalysts supported on various metal oxide". *Gold Bull.*, **42**: 321, 2009.
41. SOBOLEV, V. I.; KOLTUNOV, K. Y.; SIMAKOVA, O. A.; LEINO, A. R.; MURZIN, D. Y. "Low temperature gas-phase oxidation of ethanol over Au/TiO₂". *Appl. Catal. A Gen.*, **433–434**: 88, 2012.
42. SOBOLEV, V. I.; KOLTUNOV, K. Y. "Gas-phase oxidation of alcohols with O₂ and N₂O catalyzed by Au/TiO₂: A comparative study". *Catal. Letters*, **145**: 583, 2014.
43. TAKEI, T.; IGUCHI, N.; HARUTA, M. "Synthesis of acetaldehyde, acetic acid, and others by the dehydrogenation and oxidation of ethanol". *Catal. Surv. from Asia.*, **15**: 80, 2011.
44. SUN, K. Q.; LUO, S. W.; XU, N.; XU, B. Q. "Gold nano-size effect in Au/SiO₂ for selective ethanol oxidation in aqueous solution". *Catal. Letters*, **124**: 238, 2008.

45. GUAN, Y.; HENSEN, E. J. M. "Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: the effect of the gold particle size and the presence of oxygen." *Appl. Catal. A Gen.*, **361**: 49, 2009.
46. TAKEI, T.; IGUCHI, N.; HARUTA, M. "Support effect in the gas phase oxidation of ethanol over nanoparticulate gold catalysts". *New J. Chem.*, **35**: 2227, 2011.
47. GONZALEZ-YAÑEZ, E. O.; FUENTES, G. A.; HERNÁNDEZ-TERÁN, M. E.; FIERRO-GONZALEZ, J. C. "Influence of supported gold particles on the surface reactions of ethanol on TiO₂". *Appl. Catal. A Gen.*, **464–465**: 374, 2013.
48. HARUTA, M. "When Gold Is Not Noble: Catalysis by nanoparticles". *Chem. Rec.*, **3**: 75, 2003.
49. HUTCHINGS, G. J.; HARUTA, M. "A golden age of catalysis: A perspective". *Appl. Catal. A Gen.*, **291**: 2, 2005.
50. HASHMI, A. S. K.; HUTCHINGS, G. J. "Gold catalysis". *Angew. Chemie.*, **45**: 7896, 2006.
51. BOND, C.; SERMON, A.; WELLS, B. "Hydrogenation over supported gold catalysts". *J.C.S. Chem. comm.*, **13**: 444, 1973.
52. HARUTA, M. "Size-and support-dependency in the catalysis of gold". *Catal. Today*, **36**: 153, 1997.
53. THOMPSON, D. T. "An overview of gold-catalysed oxidation processes". *Top. Catal.*, **38**: 231, 200
54. ZOPE, B. N.; HIBBITTS, D. D.; NEUROCK, M.; DAVIS, R. J. "Reactivity of the gold/water interface during selective oxidation catalysis". *Science*, **330**: 74, 2010.
55. GU, D.; TSENG, J. C.; WEIDENTHALER, C.; BONGARD, H. J.; SPLIETHOFF, B.; SCHMIDT, W.; SOULIMANI, F.; WECKHUYSSEN, B. M.; SCHÜTH, F. "Gold on different manganese oxides: ultra-low-temperature co oxidation over colloidal gold supported on bulk-MnO₂ nanomaterials". *J. Am. Chem. Soc.*, **138**: 9572, 2016.
56. BAMWENDA, G. R.; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTA, M. "The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation". *Catal. Letters*, **44**: 83, 1997.
57. PARK, E. D.; LEE, J. S. "Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts". *J. Catal.*, **186**: 1, 1999.

58. GUZMAN, J.; GATES, B. C. "A mononuclear gold complex catalyst supported on MgO: Spectroscopic characterization during ethylene hydrogenation catalysis". *J. Catal.*, **226**: 111, 2004.
59. NAITO, S.; TANIMOTO, M. "Mechanism of deuterium addition and exchange of propene over silica-supported gold and silver catalysts". *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, **84**: 4115, 1998.
60. SHEN, Y.; YANG, X.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHU, H.; GAO, L.; JIA, M. "The states of gold species in CeO₂ supported gold catalyst for formaldehyde oxidation". *Appl. Catal. B Environ.*, **79**: 142, 2008.
61. LANDON, P.; COLLIER, P. J.; PAPWORTH, A. J.; KIELY, J.; GRAHAM, J. "Direct Formation of Hydrogen Peroxide from H₂/O₂ using a gold catalyst". *Chem. Commun.*, **0**: 2058, 2002.
62. ISHIHARA, T.; OHURA, Y.; YOSHIDA, S.; HATA, Y.; NISHIGUCHI, H.; TAKITA, Y. "Synthesis of hydrogen peroxide by direct oxidation of H₂ with O₂ on Au/SiO₂ catalyst". *Appl. Catal. A Gen.*, **291**: 215, 2005.
63. SO, M. H.; LIU, Y.; HO, C. M.; CHE, C. M. "Graphite-supported gold nanoparticles as efficient catalyst for aerobic oxidation of benzylic amines to imines and n-substituted 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines to amides: synthetic applications and mechanistic study". *Chem. - An Asian J.*, **4**: 1551, 2009.
64. KEGNAES, S.; MIELBY, J.; MENTZEL, U. V.; CHRISTENSEN, C. H.; RIISAGER, A. "Formation of imines by selective gold-catalysed aerobic oxidative coupling of alcohols and amines under ambient conditions". *Green Chem.*, **12**: 1437, 2010.
65. PROTASOVA, L. N.; REBROV, E. V.; SKELTON, H. E.; WHEATLEY, A. E. H.; SCHOUTEN, J. C. "A kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of citral on Au/TiO₂ and Pt-Sn/TiO₂ thin films in capillary microreactors". *Appl. Catal. A Gen.*, **399**: 12, 2011.
66. SCIRÈ, S.; LIOTTA, L. F. "Supported gold catalysts for the total oxidation of volatile organic compounds". *appl. catal. b environ.*, **125**: 222, 2012.
67. HUTCHINGS, G. J. "Supported gold and gold palladium catalysts for selective chemical synthesis". *Chem. Commun.*, **0**: 1148, 2008.
68. TAKEI, T.; ISHIDA, T.; HARUTA, M. "Preparation of nanosized gold catalysts and oxidation at room temperature". *Nov. Concepts Catal. Chem. React. Improv. Effic. Futur.*, **51**, 2010.

69. ZANELLA, R.; DELANNOY, L.; LOUIS, C. "Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO_2 during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea". *Appl. Catal. A Gen.*, **291**: 62, 2005.
70. MOREAU, F.; BOND, G. C.; TAYLOR, A. O. "Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents". *J. Catal.*, **231**: 105, 2005.
71. WOLF, A.; SCHÜTH, F. "A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts". *Appl. Catal. A Gen.*, **226**: 1, 2002.
72. HARUTA, M. "Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides." *Cattech*, **6**: 102, 2002.
73. SALISBURY, B. E.; WALLACE, W. T.; WHETTEN, R. L. "Low-temperature activation of molecular oxygen by gold clusters: a stoichiometric process correlated to electron affinity". *Chem. Phys.*, **262**: 131, 2000.
74. BOCCUZZI, F.; CHIORINO, A.; MANZOLI, M.; LU, P.; AKITA, T.; ICHIKAWA, S.; HARUTA, M. "Au/TiO₂ nanosized samples: A catalytic, TEM, and FTIR study of the effect of calcination temperature on the CO oxidation". *J. Catal.*, **202**: 256, 2001.
75. HARUTA, M. "nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation". *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **7**: 163, 2004.
76. TABAKOVA, T.; IDAKIEV, V.; ANDREEVA, D.; MITOV, I. "Influence of the microscopic properties of the support on the catalytic activity of Au/ZnO, Au/ZrO₂, Au/Fe₂O₃, Au/Fe₂O₃-ZnO, Au/Fe₂O₃-ZrO₂ catalysts for the WGS reaction". *Appl. Catal. A Gen.*, **202**: 91, 2000.
77. SOUZA, K. R.; DE LIMA, A. F. F.; DE SOUSA, F. F.; APPEL, L. G. "Preparing Au/ZnO by precipitation-deposition technique". *Appl. Catal. A Gen.*, **340**: 133, 2008.
78. AKITA, T.; TANAKA, K.; KOHYAMA, M.; HARUTA, M. "Analytical tem study on structural changes of au particles on cerium oxide using a heating holder". *Catal. Today*, **122**: 233, 2007.
79. BOND, G.; THOMPSON, D. "Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide". *Gold Bull.*, **33**: 41, 2000.
80. BOYD, D.; GOLUNSKI, S.; HEARNE, G. R.; MAGADZU, T.; MALLICK, K.; RAPHULU, M. C.; VENUGOPAL, A.; SCURRELL, M. S. "Reductive routes to stabilized nanogold and relation to catalysis by supported gold". *Appl. Catal. A Gen.*, **292**: 76, 2005.

81. YANG, J. H.; HENAO, J. D.; RAPHULU, M. C.; WANG, Y.; CAPUTO, T.; GROSZEK, A. J.; KUNG, M. C.; SCURRELL, M. S.; MILLER, J. T.; KUNG, H. H. "Activation of Au/TiO₂ catalyst for CO oxidation". *J. Phys. Chem. B*, **109**: 10319, 2005.
82. ZHANG, X.; SHI, H.; XU, B.-Q. "Vital roles of hydroxyl groups and gold oxidation states in Au/ZrO₂ catalysts for 1,3-Butadiene hydrogenation". *J. Catal.*, **279**: 75, 2011.
83. COSTA, V. V.; ESTRADA, M.; DEMIDOVA, Y.; PROSVIRIN, I.; KRIVENTSOV, V.; COTTA, R. F.; FUENTES, S.; SIMAKOV, A.; GUSEVSKAYA, E. V. "Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions". *J. Catal.*, **292**: 148, 2012.
84. LI, J.; CHEN, J.; SONG, W.; LIU, J.; SHEN, W. "Influence of zirconia crystal phase on the catalytic performance of Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature water gas shift reaction". *Appl. Catal. A Gen.*, **334**: 321, 2008.
85. FU, Q.; SALTSBURG, H.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. "Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts". *Science*, **301**: 935, 2003.
86. JAENICKE, S.; CHUAH, G. K.; RAJU, V.; NIE, Y. T. "Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia". *Catal. Surv. from Asia*, **12**: 153, 2008.
87. HAN, Y.; ZHU, J. "Surface science studies on the zirconia-based model catalysts". *Top. Catal.*, **56**: 1525, 2013.
88. HERTL, W. "Surface chemistry of zirconia polymorphs". *Langmuir*, **5**: 96, 1989.
89. LI, W.; HUANG, H.; LI, H.; ZHANG, W.; LIU, H. "Facile Synthesis of Pure Monoclinic and Tetragonal Zirconia Nanoparticles and Their Phase Effects on the Behavior of Supported Molybdena Catalysts for Methanol-Selective Oxidation". *Langmuir*, **24**: 8358, 2008.
90. KNELL, A.; BARNICKEL, P.; BAIKER, A.; WOKAUN, A. "CO oxidation over Au/ZrO₂ catalysts: activity, deactivation behavior, and reaction mechanism". *J. Catal.*, **137**: 306, 1992.
91. SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; CONTESSOTTO, L.; PINNA, F.; MANZOLI, M.; BOCCUZZI, F. "Au/ZrO₂: An efficient and reusable catalyst for the oxidative esterification of renewable furfural". *Appl. Catal. B Environ.*, **129**: 287, 2013.
92. ZHANG, X.; WANG, H.; XU, B. Q. "Remarkable nanosize effect of zirconia in Au/ZrO₂ catalyst for CO oxidation". *J. Phys. Chem. B*, **109**: 9678, 2005.

93. BI, Q.-Y.; LIN, J.-D.; LIU, Y.-M.; HE, H.-Y.; HUANG, F.-Q.; CAO, Y. "Gold supported on zirconia polymorphs for hydrogen generation from formic acid in base-free aqueous medium". *J. Power Sources*, **328**: 463, 2016.
94. KVISLE, S.; AGUERO, A.; SNEEDEN R.P.A. "Transformation of ethanol into 1,3-Butadiene over magnesium oxide / silica catalysts". *Appl.Catal. A Gen.* **43**: 117, 1988.
95. ZANELLA, R.; DELANNOY, L.; LOUIS, C. "Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO_2 during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea". *Appl. Catal.*, **291**: 62, 2005.
96. HARUTA, M. "Gold as a Novel catalyst in the 21st century: preparation, working mechanism and applications". *Gold Bull.*, **37**: 27, 2004.
97. PARKS, G. A. "The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems". *Chem. Rev.*, **65**: 177, 1965.
98. IVANOVA, S.; PITCHON, V.; PETIT, C. "Application of the direct exchange method in the preparation of gold catalysts supported on different oxide materials". *J. Mol. Catal. A Chem.*, **256**: 278, 2006.
99. TSUBOTA, S.; CUNNINGHAM, D. A. H.; BANDO, Y.; HARUTA, M. "Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO_2 and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO". *S.. Stud. Surf. Sci. Catal.*, **91**: 227, 1995.
100. SUO, Z.; JIN, M.; LU, J.; WEI, Z.; LI, C. "Direct gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide using air as oxidant on supported gold catalyst". *J. Nat. Gas Chem.*, **17**: 184, 2008.
101. JIA, C. N.; LIU, Y.; BONGARD, H.; SCHÜTH, F. "Very low temperature CO oxidation over colloiddally deposited gold nanoparticles on $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO ". *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: 1520, 2010.
102. BENFIELD, R. E. "Mean coordination numbers and the non-metal-metal transition in clusters". *J. Chem. Soc. Trans.*, **88**: 1107, 1992.
103. MILLER, J. T.; KROPF, A. J.; ZHA, Y.; REGALBUTO, J. R.; DELANNOY, L.; LOUIS, C.; BUS, E.; VAN BOKHOVEN, J. A. "The effect of gold particle size on Au{single bond}Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts". *J. Catal.*, **240**: 222, 2006.
104. GUO, N.; FINGLAND, B. R.; WILLIAMS, W. D.; KISPERSKY, V. F.; JELIC, J.; DELGASS, W. N.; RIBEIRO, F. H.; MEYERC, R. J.; MILLER, J. T. "Determination of CO,

H₂O and H₂ coverage by XANES and EXAFS on Pt and Au during Water gas shift reaction". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 5678, 2010.

105. ROZE, E.; QUINET, E.; CAPS, V.; BIANCHI, D. "Experimental microkinetic approach of the surface reconstruction of gold particles during the adsorption of CO at 300 K on 1% Au/Al₂O₃". *J. Phys. Chem. C.*, **113**: 8194, 2009.

106. SINGH, J. A.; OVERBURY, S. H.; DUDNEY, N. J.; LI, M.; VEITH, G. M. "Gold nanoparticles supported on carbon nitride: influence of surface hydroxyls on low temperature carbon monoxide oxidation". *ACS Catal.*, **2**: 1138, 2012.

107. MIHAYLOV, M.; KNÖZINGER, H.; HADJIIVANOV, K.; GATES, B. C. "Characterization of the oxidation states of supported gold species by ir spectroscopy of adsorbed CO". *Chemie-Ingenieur-Technik*, **79**: 795, 2007.

108. CARRETTIN, S.; CORMA, A.; IGLESIAS, M.; SANCHEZ, F. "Stabilization of Au(III) on heterogeneous catalysts and their catalytic similarities with homogeneous Au(III) metal organic complexes". *Appl. Catal. A Gen.*, **291**: 247, 2005.

109. CONCEPCIÓN, P.; CARRETTIN, S.; CORMA, A. "stabilization of cationic gold species on Au/CeO₂ catalysts under working conditions". *Appl. Catal. A Gen.*, **307**: 42, 2006.

110. MEYER, R.; LEMIRE, C.; SHAIKHUTDINOV, S. K.; FREUND, H.-J. "Surface chemistry of catalysis by gold". *Gold Bull.*, **37**: 72, 2004.

111. VENKOV, T.; FAJERWERG, K.; DELANNOY, L.; KLIMEV, H.; HADJIIVANOV, K.; LOUIS, C. "Effect of the activation temperature on the state of gold supported on titania: An FT-IR spectroscopic study". *Appl. Catal. A Gen.*, **301**: 106, 2006.

112. SALAMA, T. M.; SHIDO, T.; MINAGAWA, H.; ICHIKAWA, M. "Characterization of Gold(I) in NaY zeolite and acidity generation". *J. Catal.*, **152**: 322, 1995.

113. BI, Q.; DU, X.; HE, L.; LIU, Y.; CAO, Y.; HE, H.; FAN, K. "Efficient subnanomeric gold-catalyzed hydrogen generation from formic acid decomposition under ambient conditions". *J. Am. Chem. Soc.*, **134**: 8926, 2012.

114. ROJAS, H.; DÍAZ, G.; MARTÍNEZ, J. J.; CASTAÑEDA, C.; GÓMEZ-CORTÉS, A.; ARENAS-ALATORRE, J. "Hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds over Au and ir supported on SiO₂". *J. Mol. Catal. A Chem.*, **363–364**: 122, 2012.

115. MANZOLI, M.; CHIORINO, A.; BOCCUZZI, F. "FTIR Study of nanosized gold on ZrO₂ and TiO₂". *Surf. Sci.*, **532–535**: 377, 2003.

116. CHAKAROVA, K.; MIHAYLOV, M.; IVANOVA, S.; CENTENO, M. A.; HADJIIVANOV, K. "Well-defined negatively charged gold carbonyls on Au/SiO₂". *J. Phys. Chem. C*, **115**: 21273, 2011.
117. RIBEIRO, N. F. P.; MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A. C.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. "Selective CO oxidation with nano gold particles-based catalysts over Al₂O₃ and ZrO₂". *Appl. Catal. A Gen.*, **347**: 62, 2008.
118. SCHUBERT, M. M.; VENUGOPAL, A.; KAHLICH, M. J.; PLZAK, V.; BEHM, R. J. "Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-Rich gases over Au/ α -Fe₂O₃". *J. Catal.*, **222**: 32, 2004.
119. BACHILLER-BAEZA, B.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. "Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia". *Langmuir*, **14**: 3556, 1998.
120. BIANCHI, D.; CHAFIK, T.; KHALFALLAH, M.; S. J. TEICHNER. "Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts iii adsorption of carbon monoxide on copper containing solids". *Appl. Catal. A Gen.*, **112**: 57, 1994.
121. KONOVA, P.; NAYDENOV, A.; TABAKOVA, T.; MEHANDJIEV, D. "Deactivation of nanosize gold supported on zirconia in CO oxidation". *Catal. Comm.*, **5**: 537, 2004.
122. JUNG, K. T.; BELL, A. T. "The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia". *J. Mol. Catal. A Chem.*, **163**: 27, 2000.
123. DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUÍA, C. R. "Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides". *J. Catal.*, **178**: 499, 1998.
124. BOCCUZZI, F.; CERRATO, G.; PINNA, F.; STRUKUL, G. "FTIR, UV-Vis, and HRTEM study of Au/ZrO₂ Catalyst: Reduced reactivity in the CO-O₂ reaction of electron-deficient gold sites present on the used samples". *J. Phys. Chem. B*, **102**: 5733, 1998.
125. ELLIOTT, D. J.; PENNELLA, F. "The formation of ketones in the presence of carbon monoxide over CuO/ZnO/Al₂O₃". *J. Catal.*, **119**: 359, 1989.
126. YEE, A.; MORRISON, S. J.; IDRIS, H. "Reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts. evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂". *Catal. Today*, **63**: 327, 2000.
127. GASPAR, A. B.; ESTEVES, A. M. L.; MENDES, F. M. T.; BARBOSA, F. G.; APPEL, L. G. "Chemicals from ethanol—the ethyl acetate one-pot synthesis". *Appl. Catal. A Gen.*, **363**: 109, 2009.

128. CHEN, Y.; HO, J. "Dehydrogenation of ethanol on a 2Ru/ZrO₂ (111) surface : Density functional computations". *J. Phys. Chem. C*, **113**: 6132, 2009.
129. MAIHOM, T.; PROBST, M.; LIMTRAKUL, J. "Density functional theory study of the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over Au-exchanged ZSM-5 Zeolite: effect of surface oxygen". *J. Phys. Chem. C*, **118**: 18564, 2014.
130. ZHANG, W.; HUANG, W.; YANG, J. "Theoretical investigation of gold based model catalysts". *Sci. China Chem.*, **58**: 565, 2015.
131. SUTTON, J. E.; PANAGIOTOPOULOU, P.; VERYKIOS, X. E.; VLACHOS, D. G. "Combined DFT, microkinetic, and experimental study of ethanol steam reforming on Pt". *J. Phys. Chem. C*, **117**: 4691, 2013.
132. CONTE, M.; MIYAMURA, H.; KOBAYASHI, S.; CHECHIK, V. "Spin trapping of Au-H intermediate in the alcohol oxidation by supported and unsupported gold catalysts". *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: 7189, 2009.
133. HUTCHINGS, G. J.; HALL, M. S.; CARLEY, A. F.; LANDON, P.; SOLSONA, B. E.; KIELY, C. J.; HERZING, A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A.; OVERWEG, A.; FIERRO-GONZALEZ, J. C.; GUZMAN, J.; GATES, B. C. "Role of gold cations in the oxidation of carbon monoxide catalyzed by iron oxide-supported gold". *J. Catal.*, **242**: 71, 2006.
134. ZHANG, Y.; ZHAN, Y.; CHEN, C.; CAO, Y.; LIN, X.; ZHENG, Q. "Highly efficient Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature water–gas shift reaction: Effect of pre-calcination temperature of ZrO₂". *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**: 12292, 2012.
135. M. P. CASALETTO, A. LONGO, A. MARTORANA, A. P. AND A. M. V. "XPS Study of Supported Gold Catalysts: The Role of Au⁰ and Au^{+δ} Species as Active Sites". *Surf. Interface Anal.*, **38**: 215, 2006.
136. Hakeem, A. A.; Rajendran, J.; Kapteijn, F.; Makkee, M. "Promotion or additive activity? The role of gold on zirconia supported iron oxide in high temperature water-gas shift". *J. Mol. Catal. A Chem.*, **420**: 115, 2016.
137. WANG, X.; HAO, Y.; KEANE, M. A. "General selective gas phase hydrogenation of p-nitrobenzotrile to p-aminobenzotrile over zirconia supported gold". *Applied Catalysis A*, **510**: 171, 2016.
138. ZHANG, X.; SHI, H.; XU, B. "Catalysis by gold: Isolated surface Au³⁺ ions are active sites for selective hydrogenation of 1,3-Butadiene over Au/ZrO₂ catalysts". *Angew. Chemie*, **44**: 7132, 2005.

139. KANTCHEVA, M.; MILANOVA, M.; AVRAMOVA, I.; MAMETSHERIPOV, S. "Spectroscopic characterization of gold supported on tungstated zirconia". *Catal. Today*, **187**: 39, 2012.
140. DAMYANOVA, S.; GRANGE, P.; DELMON, B. "Surface characterization of zirconia-coated alumina and silica carriers". *J. Catal.*, **168**: 421, 1997
141. AZIZI, Y.; PETIT, C.; PITCHON, V. "Role of support in the oxidation of acetylene over gold catalysts". *J. Catal.*, **269**: 26, 2010.
142. GRABOWSKI, R.; SLOCZYNSKI, J.; SLIVA, M.; MUCHA, D.; SOCHA, R. P.; M, L.; J, S. "Influence of polymorphic ZrO₂ phases and the silver electronic state on the activity of Ag/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of CO₂ to methanol". *ACS Catal.*, **1**: 266, 2011.
143. SCHUMACHER, B.; PLZAK, V.; KINNE, M.; BEHM, R. J. "Highly Active Au = TiO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation : preparation, conditioning and stability". *Catal. Letters*, **89**: 109, 2003.
144. BOYEN, H.-G. "Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters". *Science*, **297**: 1533, 2002.
145. ZHANG, L.; PERSAUD, R.; MADEY, T. E. "Ultrathin metal films on a metal oxide surface: growth of Au on TiO₂ (110)". *Phys. Rev. B*, **56**: 549, 1997.
146. CALDAS, P. C. P.; GALLO, J. M. R.; LOPEZ-CASTILLO, A.; ZANCHET, D.; BUENO, J. M. C. "The structure of the Cu-CuO sites determines the catalytic activity of Cu nanoparticles". *ACS Catal.*, **7**: 2419, 2017.

Apêndices:

TABELA A 1: Desempenho dos catalisadores de Au preparados em diferentes suportes para a conversão do etanol e sua comparação com outros catalisadores controle. Reação foi feita com uma velocidade espacial de etanol de $53.4 \times 10^3 \text{ g s mol}^{-1}$; $P_{\text{EtOH}} = 37.42 \text{ KPa}$.

T (°C)	Amostra (%)	X (%)	Seletividade (%)						
			AcH	AcOEt	PROP	Outros	CROT/BOL	CO ₂	MEK
200	1,0% Au/ZrO ₂	29,1	30,5	68,3	-	-	1,2	-	-
	(CuSiO ₂ /ZrO ₂) ^a	28,0	66,0	16,0	0,5	1,0	13,0	0,5	3,0
	CuSiO ₂ + mix ZrO ₂	30,0	59,0	16,0	0,5	1,0	13,0	0,5	10,0
	CuSiO ₂	20,0	98,0	2,0	-	-	-	-	-
	Au/Mg(OH) ₂	5,0	94,0	-	-	-	-	6,0	-
	Au/SiO ₂	3,2	100	-	-	-	-	-	-
225	ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,0% Au/ZrO ₂	42,7	32,5	65,2	-	0,5	1,2	-	0,7
	(CuSiO ₂ /ZrO ₂) ^a	42,0	69,5	12,0	0,5	1,0	12,0	0,5	5,0
	(CuSiO ₂ + mix ZrO ₂)	44,0	56,0	12,0	0,5	1,0	15,0	0,5	15,0
	CuSiO ₂	36,0	96,0	2,0	-	-	-	-	2,0
	ZrO ₂	0,9	31,2	0,0	2,0	64,0	-	2,8	-
250	1,0% Au/ZrO ₂	60,3	31,0	62,7	2,5	1,5	0,6	0,9	0,9
	(CuSiO ₂ /ZrO ₂) ^a	56,0	72,0	8,0	0,5	1,0	12,0	0,5	6,0
	CuSiO ₂ + mix ZrO ₂	58,0	62,0	7,0	0,5	1,0	13,0	0,5	16,0
	CuSiO ₂	49,0	95,5	2,0	0,5	-	-	-	2,0
	ZrO ₂	0,9	31,2	0,0	2,0	64,0	-	2,8	-
275	1,0% Au/ZrO ₂	70,3	32,1	51,7	6,5	1,7	0,5	3,7	3,8
	(CuSiO ₂ /ZrO ₂) ^a	70,0	73,0	7,0	0,5	1,0	10,0	0,5	8,0
	CuSiO ₂ + mix ZrO ₂	69,0	65,0	8,0	0,5	1,0	10,0	0,5	15,0
	CuSiO ₂	67,0	94,5	2,0	0,5	-	-	-	3,0
	Au/Mg(OH) ₂	41,1	84,4	0,0	0,8	11,4	-	0,4	2,0
	Au/SiO ₂	12,1	66,5	0,0	-	-	-	-	-

TABELA A 2: Conversão e seletividade em função do tempo transcorrido na reação de transformação direta do etanol em acetato de etila sobre o catalisador 5.01%-Au/ZrO₂. Teste catalítico isotérmico a 200°C, V_{spc}= 49.2 X10³ g.s.mol⁻¹ e P_{EtOH}= 7.02 KPa.

Tempo (horas)	X (%)	Seletividade						
		AcH	AcOEt	PROP	Outros	CROT/BOL	CO ₂	MEK
0	26.0	65.0	35.0	-	-	-	-	-
2	25.8	64.9	35.1	-	-	-	-	-
4	26.3	64.5	35.2	-	-	0.3	-	-
6	26.0	65.1	34.9	-	-	-	-	-
8	26.5	62.3	36.3	-	0.4	1.0	-	-
10	25.4	65.2	34.8	-	-	-	-	-
12	26.1	64.2	35.3	-	-	0.3	-	0.2
14	25.0	64.0	36.0	-	-	-	-	-
16	26.5	63.8	35.2	-	0.2	0.5	-	0.3
18	24.5	64.0	36.0	-	-	-	-	-
20	26.2	63.9	34.6	0.3	0.4	0.6	-	0.2
22	26.0	64.0	35.5	-	-	0.5	-	-
24	25.7	64.3	35.0	0.2	-	0.4	-	0.1

AbreviaçõesX: conversão do etanol; AcH: acetaldeído; AcOEt: Acetato de etila; PROP: acetona; Outros: Eter dietílico, eteno e 1,3-butadieno; CROT: crotonaldeído; BOL: butanol; MEK: metil-etil-cetona. V_{spc}= 49.2 X10³ g.s.mol⁻¹; P_{EtOH}= 7.02 KPa.