

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

**“Síntese e caracterização de catalisadores a base de Au e
Cu e suas aplicações na desidrogenação do 5-
hidroximetilfurfural”**

Natália Mariano Cabral*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Clélia Mara de Paula Marques

*** Bolsista CAPES**

São Carlos - SP
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Natália Mariano Cabral, realizada em 30/11/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo (UFSCar)

Prof. Dr. Cristiane Barbieri Rodella (LNLS)

Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, ao meu orientador, Prof Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo, pelo empenho, dedicação e todo o conhecimento passado durante esses anos. Agradeço a confiança depositada em mim, desde a graduação e por me introduzir no maravilhoso mundo da pesquisa científica, afinal, foram 7 anos de orientação. Agradeço também, ao Prof Dr. José Maria Corrêa Bueno pela disponibilização da infraestrutura dos laboratórios de catálise do DEQ-UFSCar. Em especial, gostaria de agradecer minha família por todo o suporte financeiro e emocional, por sempre acreditarem no meu potencial e me ajudarem nos momentos difíceis.

Agradeço a minha companheira de vida, Érika Bonatti, pelo carinho e parceria durante esses anos. Com certeza, eu não teria sobrevivido a essa etapa sem seus conselhos e ajuda durante todo o processo.

Aos colegas do grupo de pesquisa: Gustavo, José Lucas, Juliana, Marcelo, Matheus e Pedro pelas contribuições durante as reuniões de grupo para o aperfeiçoamento desse trabalho, além de todos os momentos de descontração e pelas conversas durante os nossos cafés.

Agradeço a todos meus amigos: Alef, Beatriz, Érika, Iago, Juliana, Paula e Pedro pelos momentos inesquecíveis vividos em São Carlos, vocês foram minha segunda família e eu sei que sempre posso contar com vocês.

Agradeço a CAPES pelo suporte financeiro através da bolsa concedida e a FAPESP pelo financiamento da compra de reagentes químicos, através do projeto jovem pesquisador 2016/02128-2.

Por fim, agradeço a todos os professores e TA's da UFSCar e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito Obrigada!

Lista de Tabela

TABELA 1. Resultados de ICP-OES para os catalisadores de Au.....	45
TABELA 2. Resultados de ICP-OES para os catalisadores de Cu.....	47
TABELA 3. Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_p) para os catalisadores suportados em m-ZrO ₂	56
TABELA 4. Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_p) para os catalisadores suportados em SiO ₂	57
TABELA 5. Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_p) para os catalisadores suportados em MgO	58
TABELA 6. Dispersão metálica aparente (D_{Cu^0}) calculada pela titulação por N ₂ O	67
TABELA 7. Razão Cu ⁰ /Cu ⁺ para os catalisadores Cu/m-ZrO ₂	72
TABELA 8. Razão Cu ⁰ /Cu ⁺ para os catalisadores Cu/SiO ₂	74
TABELA 9. Razão Cu ⁰ /Cu ⁺ para os catalisadores Cu/MgO	76

Lista de Figuras

FIGURA 1. Esterificação oxidativa do HMF a FDCM	2
FIGURA 2. Preços do petróleo bruto 1861-2020, demonstrados em dólares por barril [1].....	7
FIGURA 3. Estrutura da biomassa lignocelulósica e seus componentes.[2].....	9
FIGURA 4. Hidrólise da celulose e hemicelulose e a subsequente conversão dos monossacarídeos em moléculas plataforma (destacadas em azul) [13].....	11
FIGURA 5. Representação do processo de biorrefinaria baseado no HMF [2].	13
FIGURA 6. Principais vias de conversão do HMF em monômeros e precursores de polímeros [33].	15
FIGURA 7. Rotas de reação para a oxidação do HMF a FDCA.	16
FIGURA 8. Mecanismo de reação para conversão de HMF em FDCA, utilizando catalisadores de Au e Pt, em meio aquoso e pH alcalino[46].....	18
FIGURA 9. Rota de reação para a esterificação oxidativa do HMF a FDCM. Adaptado [2,53].....	21
FIGURA 10. Proposta do mecanismo na superfície dos catalisadores Cu/SiO ₂ e Cu/ZrO ₂ para conversão de etanol. Adaptado de Sato et al. [11]	29
FIGURA 11. Via de reação proposta para a conversão do HMF em FDCM, através da reação de desidrogenação do HMF em atmosfera inerte.	31
FIGURA 12. Reator em fluxo homemade utilizado na reação de desidrogenação do HMF.	40
FIGURA 13. Sistema utilizado para as reações em batelada.....	42
FIGURA 14. Difractogramas de Raios-X para as amostras de Au/m-ZrO ₂	49
FIGURA 15. Difractogramas de Raios-X para as amostras de Au/SiO ₂	50
FIGURA 16. Difractogramas de Raios-X para as amostras de Au/Mg(OH) ₂	51
FIGURA 17. Difractogramas de Raios-X da amostra antes de calcinar: 0.3Au/Mg(OH) ₂ , depois de calcinar a 300 °C: 0.3Au/MgO e do suporte puro: MgO.....	52

FIGURA 18. Difratoformas de Raios-X para as amostras de Cu/m-ZrO ₂	53
FIGURA 19. Difratoformas de Raios-X para as amostras de Cu/SiO ₂	54
FIGURA 20. Difratoformas de Raios-X para as amostras Cu/MgO (A) região de 33-40 ° ampliada (B).....	55
FIGURA 21. Perfis de redução das amostras Au/SiO ₂ com diferentes teores de ouro e do suporte puro.....	59
FIGURA 22. Perfis de redução das amostras Au/m-ZrO ₂ com diferentes teores de ouro e do suporte puro.....	60
FIGURA 23. Perfis de redução das amostras Au/Mg(OH) ₂ com diferentes teores de ouro e do suporte puro (MgO).....	61
FIGURA 24. Perfis de redução das amostras Cu/m-ZrO ₂ com diferentes teores de cobre.	64
FIGURA 25. Perfis de redução das amostras Cu/SiO ₂ com diferentes teores de cobre.	65
FIGURA 26. Perfis de redução das amostras Cu/MgO com diferentes teores de cobre.	66
FIGURA 27. Dispersão metálica aparente vs Teor de Cu para os três suportes.	68
FIGURA 28. Espectros de FTIR para a dessorção de CO na série de catalisadores Cu/m-ZrO ₂ . A seta indica o tempo de dessorção (a cada 10 min) a temperatura ambiente.	71
FIGURA 29. Espectros de FTIR para a dessorção de CO na série de catalisadores Cu/SiO ₂ . A seta indica o tempo de dessorção (a cada 10 min) a temperatura ambiente.	73
FIGURA 30. Espectros de FTIR para a dessorção de CO na série de catalisadores Cu/MgO. A seta indica o tempo de dessorção (a cada 10 min) a temperatura ambiente.	75
FIGURA 31. Espectros de FTIR para a dessorção de CO na série de catalisadores Au/m-ZrO ₂ . A seta indica o tempo de dessorção (a cada 10 min) a temperatura ambiente.	79

FIGURA 32. Espectros de FTIR para a dessorção de CO na série de catalisadores Au/SiO ₂ . A seta indica o tempo de dessorção (a cada 10 min) a temperatura ambiente.	80
FIGURA 33. Representação das espécies de ouro em (A) m-ZrO ₂ e (B) SiO ₂ . Adaptado de Costa [149].....	81
FIGURA 34. Espectros de FTIR para a dessorção de CO do 0.3Au/Mg(OH) ₂ e 0.3Au/MgO.....	82
FIGURA 35. Rota da reação, com os produtos que foram obtidos em destaque.	84
FIGURA 36. Resultados da conversão do HMF e seletividade aos produtos da reação de desidrogenação em atmosfera inerte. A pressão é dada em kg f cm ⁻² , a temperatura em °C e o valor W/F tem unidade de 10 ⁴ g min mol ⁻¹	85
FIGURA 37. Desidrogenação do HMF em reator em batelada. cat: 3.2Au/SiO ₂ , [HMF] = 0,01 mol L ⁻¹ , T=215 °C, massa cat: 200 mg. P=120 kg f cm ⁻² . (A) e P=95 kg f cm ⁻² (B).....	88
FIGURA 38. Desidrogenação do HMF em reator em batelada: massa cat: 200 mg. (A) [HMF]=0,01 mol L ⁻¹ , T=215 °C e P=95 kg f cm ⁻² e (B) [HMF]=0,1 mol L ⁻¹ , T=230 °C e P=120 kg f cm ⁻²	89
FIGURA 39. Desidrogenação do HMF em reator em batelada: massa cat: 200 mg, T=230°C, [HMF]=0,05 mol L ⁻¹ e P=85 kg f cm ⁻²	90
FIGURA 40. Desidrogenação do HMF em reator em batelada: massa cat: 200 mg, T=230 °C, [HMF]=0,05 mol L ⁻¹ e P=90 kg f cm ⁻² . ^a P=65 kg f cm ⁻²	91
FIGURA 41. Desidrogenação do HMF em reator em batelada usando catalisadores de cobre. massa cat: 200 mg.	92

RESUMO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE Au E Cu E SUAS APLICAÇÕES NA DESIDROGENAÇÃO DO 5-HIDROXIMETILFURFURAL. A dependência do petróleo como fonte de combustíveis e matéria prima para produção de produtos químicos, abre espaço para o desenvolvimento de sistemas catalíticos que visam a utilização da biomassa. Nesse sentido, esse trabalho visa o desenvolvimento de uma nova rota para a produção do FDCM, um monômero utilizado na produção do bioplástico PEF, substituto do PET. A nova rota de reação é a de desidrogenação do HMF em atmosfera inerte, utilizando catalisadores de Au e Cu suportados em diferentes óxidos (ZrO_2 , SiO_2 e MgO). A vantagem da produção de FDCM diretamente do HMF, é a produção de H_2 gasoso como coproduto. Não existem relatos na literatura da utilização desse sistema de reação, porém a rica literatura na reação de desidrogenação do etanol em atmosfera inerte, serve como base. Na reação do etanol, sabe-se da importância de se ter um bom conhecimento da superfície do catalisador, pois a densidade eletrônica das espécies metálicas, o suporte escolhido, bem como a interface metal-suporte controlam a seletividade para acetaldeído ou para acetato de etila. Dessa forma, foram sintetizados e caracterizados os catalisadores: Au/m- ZrO_2 , Au/ SiO_2 , Au/ $Mg(OH)_2$, Cu/m- ZrO_2 , Cu/ SiO_2 e Cu/ MgO com diferentes teores de metal. As caracterizações revelaram que o suporte utilizado tem grande influência nas propriedades estruturais e de superfície das nanopartículas metálicas. Para os catalisadores de ouro, as maiores nanopartículas foram obtidas nos materiais suportados em sílica, enquanto nos outros dois suportes, provavelmente, as nanopartículas são menores. Além disso, a superfície do Au/ SiO_2 possui menos defeitos que a do Au/m- ZrO_2 . Por fim, os resultados de TPR das amostras de Au/ $Mg(OH)_2$, revelaram que acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$, pode estar ocorrendo a formação de uma liga metálica entre Mg-Au. Para os catalisadores de cobre, foi possível observar que os Cu/ SiO_2 e Cu/ MgO são constituídos de nanopartículas pequenas e bem dispersas sobre o suporte, sendo a

maior dispersão atribuída as espécies de cobre presentes no óxido de magnésio, enquanto os materiais Cu/m-ZrO₂ possuem nanopartículas metálicas maiores e mais aglomeradas que nos outros dois suportes. Já a densidade eletrônica das espécies de cobre presente na superfície desses catalisadores, foi ilustrada pela técnica de FTIR-CO e o cálculo da razão Cu⁰/Cu⁺ revelou a seguinte ordem: Cu/MgO > Cu/m-ZrO₂ > Cu/SiO₂. Quando aplicados na reação, utilizando o sistema em fluxo e em batelada, o catalisador que apresentou melhor resultado, para ambos os sistemas, foi o Au/SiO₂, que teve a maior seletividade para o FDCM. Além disso, o catalisador Cu/m-ZrO₂ foi seletivo apenas para a reação do grupo aldeído do HMF. Os resultados obtidos nesse trabalho, servirão de base para o aprimoramento do sistema proposto, uma vez que a seletividade a FDCM não foi muito alta, além da alta degradabilidade do HMF nas condições testadas nesse trabalho.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Au AND Cu-BASED CATALYSTS AND THEIR APPLICATIONS IN THE DEHYDROGENATION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL. Dependence on oil as a source of fuel and raw material to produce chemical products opens space for the development of catalytic systems aimed at the use of biomass. In this sense, this work aims to develop a new route to produce FDCM, a monomer used in the production of PEF bioplastic, a substitute for PET. The new reaction route is the dehydrogenation of HMF in an inert atmosphere, using catalysts of Au and Cu supported on different oxides (ZrO_2 , SiO_2 and MgO). The advantage of producing FDCM directly from HMF is the production of H_2 as a co-product. There are no reports in the literature on the use of this reaction system, but the rich literature on the dehydrogenation reaction of ethanol in an inert atmosphere serves as a basis. In the ethanol reaction, the importance of having a good knowledge of the catalyst surface is known, as the electronic density of the metallic species, the chosen support, as well as the metal-support interface control the selectivity for acetaldehyde or ethyl acetate. Thus, the following catalysts were synthesized and characterized: Au/m- ZrO_2 , Au/ SiO_2 , Au/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Cu/m- ZrO_2 , Cu/ SiO_2 and Cu/ MgO with different metal contents. The characterizations revealed that the support used has a major influence on the structural and surface properties of metallic nanoparticles. For gold catalysts, the largest nanoparticles were obtained in materials supported on silica, while in the other two supports, the nanoparticles are smaller. Furthermore, the surface of Au/ SiO_2 has fewer defects than that of Au/m- ZrO_2 . Finally, the TPR results of the Au/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ samples revealed that above 400 °C, the formation of a metallic alloy between Mg-Au may be occurring. For copper catalysts, it was observed that Cu/ SiO_2 and Cu/ MgO have small nanoparticles well dispersed on the support, with the largest dispersion being attributed to the copper species present in the magnesium oxide, while the Cu/ m- ZrO_2 materials have larger and more agglomerated metallic nanoparticles than in the other two supports. The

electronic density of copper species present on the surface of these catalysts was illustrated by the FTIR-CO technique and the calculation of the Cu^0/Cu^+ ratio revealed the following order: $\text{Cu}/\text{MgO} > \text{Cu}/\text{m-ZrO}_2 > \text{Cu}/\text{SiO}_2$. When applied in the reaction, using the flow and batch system, the catalyst that showed the best result, for both systems, was Au/SiO_2 , which had the highest selectivity for FDCM. Furthermore, the $\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$ catalyst was selective only for the reaction of the aldehyde group of HMF. The results obtained in this work will serve as a basis for the improvement of the proposed system, since the selectivity to FDCM was not remarkably high, in addition to the high degradability of HMF under the conditions evaluated in this work.

Sumário

1.	Introdução	1
2.	Objetivos	5
3.	Revisão Bibliográfica.....	6
3.1.	Petróleo vs. Renováveis	6
3.2.	Biomassa como fonte renovável de carbono	8
3.3.	HMF: Uma molécula plataforma versátil	12
3.4.	Oxidação do HMF a FDCA	15
3.5.	Substituição do FDCA pelo FDCM.....	21
3.6.	Uso de catalisadores de Au e Cu suportados em reações de desidrogenação 23	
3.7.	Desidrogenação do HMF em atmosfera inerte, para a produção do FDCM 31	
4.	Materiais e Métodos.....	33
4.1.	Síntese dos catalisadores.....	33
4.1.1.	Síntese do suporte sílica gel (SiO ₂).....	33
4.1.2.	Síntese do suporte óxido de magnésio (MgO).....	33
4.1.3.	Zircônia monoclinica m-ZrO ₂	33
4.1.4.	Impregnação de cobre na m-ZrO ₂ e MgO.....	33
4.1.5.	Impregnação de cobre na SiO ₂	34
4.1.6.	Impregnação de ouro nos suportes m-ZrO ₂ , MgO e SiO ₂	35
4.2.	Caracterização dos Catalisadores.....	35
4.2.1.	Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Induzido Acoplado (ICP- OES) 35	
4.2.2.	Difração de Raios-X (DRX)	36

4.2.3. Fisissorção de N ₂ a -196 °C	36
4.2.4. Redução a temperatura programada em H ₂ (TPR-H ₂).....	36
4.2.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO).....	38
4.3. Testes Catalíticos	39
4.3.1. Reações em fluxo	39
4.3.2. Reações em batelada	41
5. Resultados e Discussão	44
5.1. Síntese e caracterização	44
5.1.1. ICP-OES.....	45
5.1.2. Difração de Raios-X (DRX)	48
5.1.3. Fisissorção de N ₂ a -196 °C	55
5.1.4. Redução a temperatura programada em H ₂ (TPR-H ₂).....	58
5.1.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO).....	69
5.1.6. Resumo das propriedades eletrônicas e estruturais dos catalisadores	82
5.2. Testes Catalíticos	83
5.2.1. Reações em fluxo	84
5.2.2. Reações em Batelada	87
6. Conclusão.....	94
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	96
8. Referências Bibliográficas	97

1. Introdução

A sociedade moderna precisa reduzir a dependência da utilização de fontes não renováveis de carbono, como o petróleo e o gás natural, para a produção de energia, combustíveis e moléculas plataformas destinadas a produção de produtos químicos.

O consumo de petróleo é significativamente mais alto em países desenvolvidos e emergentes [1] e, de fato, apenas 10 países são responsáveis por mais de 60% da produção mundial de matérias primas não renováveis, destinadas a indústria química. Por esse motivo, nos últimos anos, o preço do petróleo e do gás natural tiveram uma flutuação significativa, não apenas pela regulamentação do mercado, mas também por razões políticas. O preço, alinhado com o fato de o petróleo ser uma fonte não renovável, havendo possibilidade de seu esgotamento, fez com que a comunidade científica intensificasse as pesquisas voltadas para produção de energia, combustíveis e produtos químicos usando fontes renováveis de carbono, destacando-se a biomassa.

A biomassa lignocelulósica aparece como uma fonte de carbono renovável para a produção de produtos químicos e combustíveis, uma vez que apresenta natureza polimérica inerente e é composta de aproximadamente 40% de celulose (um polímero de glicose), 25% de hemicelulose (um polímero de xilose), 20% de lignina (formada por blocos de construção) e 5% de outras substâncias, como óleos, gorduras, proteínas, entre outros [2]. Da fração celulósica, se obtém a glicose, que sob condições ácidas, é desidratada a 5-hidroximetil-furfural (HMF), uma molécula plataforma importante no contexto da biorrefinaria.

Da oxidação do HMF, por exemplo, se obtém o ácido 2,5-furanodicarboxílico FDCA que se destaca como um monômero precursor do 2,5-furanodicarboxilato de polietileno (PEF), uma alternativa de plástico *bio-based* que pode substituir o polietileno tereftalato (PET) de origem fóssil, não renovável [3]. Para a produção desse monômero, é relatado na literatura o uso de catalisadores de Au, Pt e Pd como os mais promissores para a oxidação aeróbica

do HMF a FDCA [4]. Porém, existem alguns problemas envolvidos na produção do FDCA, como a necessidade do uso de base para promover a reação, o que aumenta o custo do processo, principalmente na etapa de separação e purificação. Além disso, a produção do PEF é mais efetiva quando o dimetil-2,5-furanodicarboxilato (FDCM) é utilizado como monômero [5], logo é necessária uma etapa adicional de esterificação do FDCA, o que também eleva o custo de produção.

Nesse sentido, um sistema que produz diretamente o FDCM é de grande interesse. Esse produto pode ser obtido diretamente do HMF, através da reação de esterificação oxidativa [6]. Na presença de metanol, base, oxigênio e um catalisador redox, o HMF pode ser oxidado a 5-hidroximetil-2-metil-furoato (HFCM), sendo a oxidação do grupo álcool do HFCM, a etapa limitante da reação, formando o intermediário 5-formil-2-metil-furoato (FFCM) que é rapidamente convertido, ao produto de interesse, o FDCM. Partindo do HMF, pode-se formar primeiramente o 2,5-diformilfurano (DFF) que posteriormente é esterificado a FFCM e na sequência, a FDCM (FIGURA 1), porém essa rota é mais dificultada pois o grupo aldeído do HMF é muito mais reativo que o álcool [2].

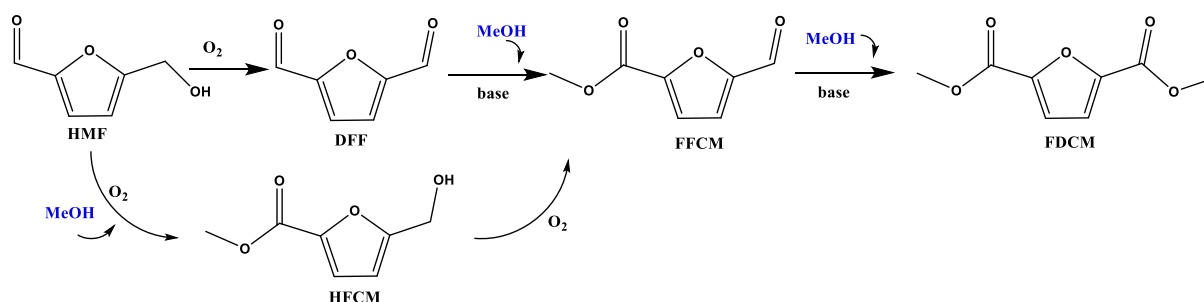


FIGURA 1. Esterificação oxidativa do HMF a FDCM

Apesar dos avanços obtidos até o momento, o custo para a obtenção do FDCM ainda é uma barreira para o estabelecimento da produção em larga escala do bioplástico PEF, pois nessa rota ainda se faz necessário o uso de base, que aumentam o custo do processo. Portanto, é necessário o desenvolvimento ou

melhoria de catalisadores já existentes, que promovam a produção do FDCM, ou ainda, desenvolvimento de novas rotas reacionais para sua obtenção.

Pensando nesses problemas, esse trabalho visa o estudo de uma nova rota de reação, sem relatos anteriores na literatura, para a produção do FDCM, partindo do HMF. A proposta é produzir FDCM em um sistema *one-pot*, através da reação de desidrogenação em atmosfera inerte do HMF, tomando como base a reatividade da molécula de etanol na mesma reação (desidrogenação em atmosfera inerte), e os catalisadores mais promissores para essa reação, sendo eles nanopartículas de ouro e cobre suportados em óxidos metálicos. Além disso, o trabalho visa a identificação dos possíveis sítios ativos presentes nas nanopartículas de Au e Cu, bem como o papel do suporte e sua influência nas propriedades desses materiais, utilizando técnicas espectroscópicas para análise de superfície.

Para os catalisadores de Au, por exemplo, foi relatado que o tamanho da nanopartícula metálica têm grande efeito na reatividade, sendo que o tamanho ideal varia conforme a reação estudada (oxidação ou desidrogenação) [7], além disso, a reatividade também foi atribuída a morfologia ideal dos sítios (sítios *steps*) [7]. No que diz respeito aos sítios ativos, as espécies Au⁰ foram relatados como os responsáveis pela reação de desidrogenação do etanol [8,9].

Já nos catalisadores de cobre, sabe-se que a razão de espécies Cu⁰/Cu⁺ é um dos fatores que afetam a seletividade na reação de desidrogenação do etanol [10]. A interface metal-suporte desempenha um papel fundamental na formação do acetato de etila [11,12], bem como o as propriedades eletrônicas do próprio suporte.

Por esse motivo, a caracterização desses catalisadores é uma etapa muito importante desse trabalho, pois pelos resultados obtidos na reação de desidrogenação do etanol, sabe-se que um bom entendimento das propriedades de superfície, bem como o papel do suporte e a extensão da interação metal-suporte,

exerce grande influência na reatividade e seletividade dos catalisadores de ouro e cobre.

2. Objetivos

- Síntese de catalisadores bifuncionais baseados em nanopartículas de Cu e Au suportados em diferentes suportes (ZrO_2 , SiO_2 e MgO);
- Caracterização dos materiais sintetizados, no intuito de identificar os possíveis sítios ativos desses catalisadores, bem como a influência do suporte nas propriedades estruturais e de superfície das nanopartículas metálicas;
- Estudar a viabilidade da reação de desidrogenação em atmosfera inerte do HMF a FDCM.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Petróleo vs. Renováveis

O estilo de vida da sociedade moderna foi ocasionado, não somente pelos avanços tecnológicos ocorridos no século XX, mas também por melhorias na qualidade de vida de uma crescente população, com maior poder aquisitivo e necessidades distintas das gerações anteriores, demandando cada vez mais recursos energéticos. Entre as fontes não renováveis como carvão e gás natural, o petróleo ganhou destaque no cenário mundial sendo matéria prima para produção de energia, combustível para meios de transporte e produtos químicos [13].

Tendo seu processo de refino bem estudado e desenvolvido, o petróleo é uma fonte fóssil de carbono para produção de uma variedade de produtos indispensáveis ao dia a dia da sociedade como: polímeros, plásticos, fármacos, agroquímicos, tintas, roupas, aditivos de alimentos, entre outros [2].

Por esse motivo, o consumo de petróleo é significativamente maior em países desenvolvidos e em desenvolvimento, sendo que em 2019 os Estados Unidos ocuparam o primeiro lugar no *ranking* de consumo com 19,4 milhões de barris/dia, representando 19,7 % do total mundial, seguidos por China e Índia com consumo médio de 14,1 e 5,3 milhões de barris/dia, já o Brasil figura a nona colocação com consumo de 2,4 milhões de barris/dia, representando 2,4 % do total mundial [14].

Porém, a excessiva dependência em combustíveis de fontes não renováveis causa diversos problemas, não somente ambientais, mas também econômicos e sociais destacando-se a escassez de recursos, emissões excessivas de gases poluentes, crises energéticas, mudanças climáticas e conflitos políticos [2]. Em relação à escassez, considerando às reservas comprovadas e a produção anual de petróleo, espera-se um esgotamento dessa fonte em pouco mais de 50 anos [1].

Outro problema relacionado ao petróleo, é o fato de que apenas 10 países possuem mais de 70 % de toda a produção mundial do mesmo (17,1 %

EUA, 12,6 % Rússia, 12,6 % Arábia Saudita, 6,1 % Canadá, 4,9 % Iraque, 4,7 % China, 4,0 % Emirados Árabes Unidos, 3,8 % Brasil, 3,4 % Iran e 3,1 % Kuwait) [1], significando que eles influenciam e controlam esse preço. Na FIGURA 2 é possível observar a flutuação dos preços do petróleo, desde o início de sua comercialização, em 1861, ficando evidente que conflitos políticos entre esses países, crises econômicas e mais recentemente, a crise sanitária imposta pelo COVID-19 afetam diretamente no valor de comercialização do petróleo, deixando o mercado refém de políticas internacionais.

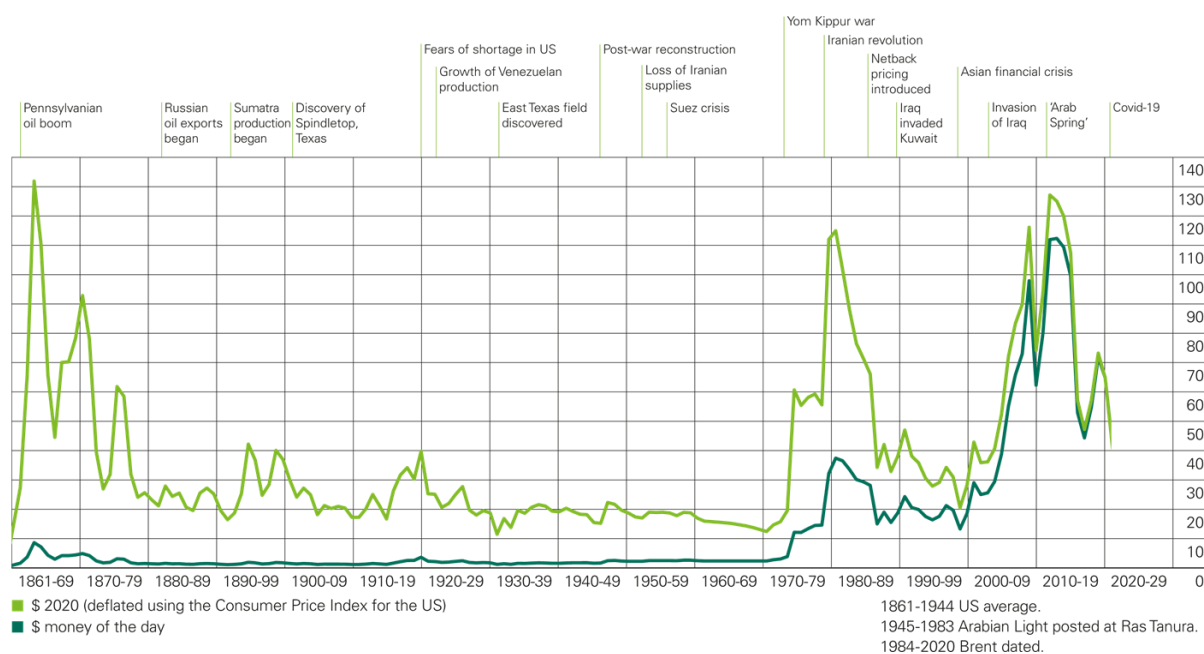


FIGURA 2. Preços do petróleo bruto 1861-2020, demonstrados em dólares por barril [1].

Por esse motivo, apesar do petróleo ser a principal fonte de carbono, a discussão sobre utilização de biomassa como alternativa se intensificou nas últimas décadas, por isso, indústrias, academia e órgãos governamentais uniram forças, com o intuito de promover o desenvolvimento de tecnologias para utilização da biomassa em biorrefinarias para produção de combustíveis e produtos químicos [15]

Possuindo uma produção mundial maior que 120 bilhões de toneladas por ano (considerando o peso básico seco, esse valor cai para 10 bilhões de toneladas), [2] a biomassa apresenta um potencial de energia de $2,2 \times 10^{21}$ J [16–18]. É importante destacar, também, que sua utilização é considerada como sendo carbono neutra, uma vez que as emissões de CO₂ durante a produção de derivados da biomassa é balanceada pela captura do dióxido de carbono durante o processo de fotossíntese [19,20].

O Brasil ocupa uma posição importante no mercado internacional de biomassa, devido a sua vasta plantação de diferentes cultivos, como por exemplo a cana de açúcar, usada como matéria prima para a produção industrial do bioetanol [15]. Além disso, apresenta um potencial de crescimento de produção, devido a vasta área disponível, sem necessidade de desmatamento, para novos cultivos. A projeção feita em 2017, pelo então Ministro da agricultura, era uma expansão de mais de 1 milhão de km² de áreas cultivadas [21], representando um grande potencial de geração de resíduos e insumos que poderiam ser utilizados como matéria prima para o setor de bioenergia e também para a produção de químicos, usualmente produzidos de derivados do petróleo. O que colocaria o Brasil como um componente chave nas metas de mudanças climáticas e redução de emissão de CO₂ nos próximos anos [21,22].

3.2. Biomassa como fonte renovável de carbono

A biomassa é geralmente composta de lignina, ácidos graxos, carboidratos, proteínas e outros componentes contendo em sua estrutura carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, cloro, enxofre e elementos metálicos (K, Na, Ca e Mg) [18,23,24]. Predominando nas paredes celulares das plantas, a biomassa lignocelulósica representa mais de 90 % de toda a biomassa vegetal, [2] sendo a fonte mais abundante de carbono para as biorrefinarias, sem competir com as reservas de alimento, e disponíveis a um baixo custo [2,18].

Sendo assim, todas as plantas são compostas de: (35-50 % em massa) celulose, (20-30 % em massa) hemicelulose e (20-30 % em massa) lignina [2]. Essa composição se mantém para todas as partes, ou seja, caule, folha e flor [13], possibilitando um aproveitamento de praticamente toda a planta. Um exemplo disso é a cana-de-açúcar e o milho, podendo o bagaço (da cana), talo, casca e espiga (do milho) serem utilizadas como fonte de biomassa.

A FIGURA 3 apresenta a composição da biomassa lignocelulósica, sendo a celulose (maior componente da biomassa) formada por polímeros cristalinos do monossacarídeo glicose [13]. Já a hemicelulose é um polímero de diversos monossacarídeos ramificados, sendo predominante a pentose xilose, porém com pequenas quantidades de manose, galactose, ramnose e arabinose [2,13]. A lignina, por sua vez, é um polímero amorfo tridimensional composto por unidades fenólicas dos álcoois coniferílico, p-cumarílico e sinapílico [2].

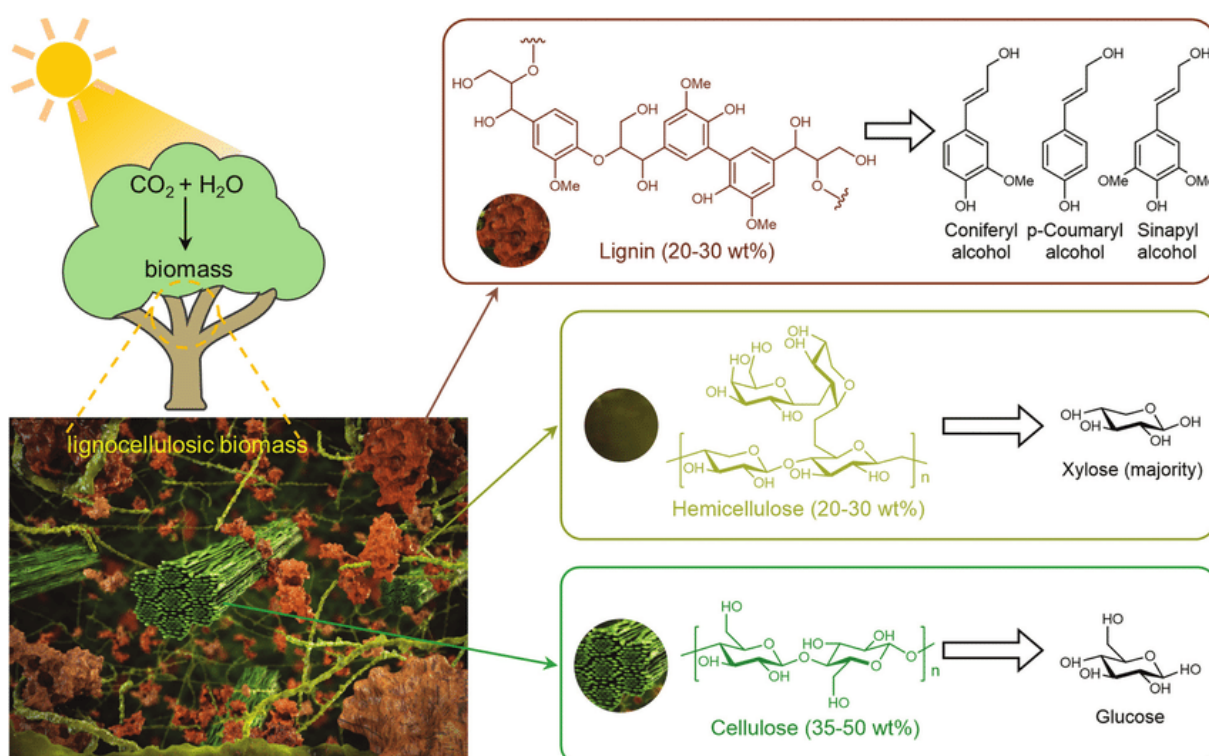


FIGURA 3. Estrutura da biomassa lignocelulósica e seus componentes.[2]

Devido a sua composição regular, a biomassa lignocelulósica destaca-se como a fonte renovável de carbono mais promissora em alternativa ao petróleo[13]. Sendo a estratégia da biorrefinaria, converter essa matéria prima em produtos químicos finos, combustíveis e materiais estruturais de alto desempenho, que são atualmente derivados apenas de recursos fósseis, não renováveis.

Porém, a mudança de uma economia centrada no refino do petróleo, para uma focada na biorrefinaria é considerada extremamente desafiadora, pois o petróleo é composto principalmente de cadeias longas de hidrocarbonetos, ou seja, está subfuncionalizado em relação aos produtos alvo, enquanto a biomassa, que é extremamente rica em oxigênio, está superfuncionalizada,[25] causando uma barreira técnica e financeira pois a sua desfuncionalização envolve uma série de processos de desconstrução, conversão catalítica, separação e purificação.

O grande obstáculo na utilização eficiente da biomassa lignocelulósica em processos tradicionais de biorrefinaria, cujo objetivo é obter produtos valiosos das frações de carboidratos, é o aproveitamento da lignina [26]. Após seu pré-tratamento, a fração rica em celulose é coletada para ser usada como matéria prima predominante na biorrefinaria, uma parte da hemicelulose é perdida, enquanto a lignina, devido à sua degradação incontrolável sob as condições reacionais adversas, é convertida em resíduo condensado [2,27]. A lignina pode ser usada tanto para a geração de calor por meio de sua combustão, quanto para produção de produtos de alto valor agregado, sendo a principal matéria prima para formação dos bioaromáticos [27,28].

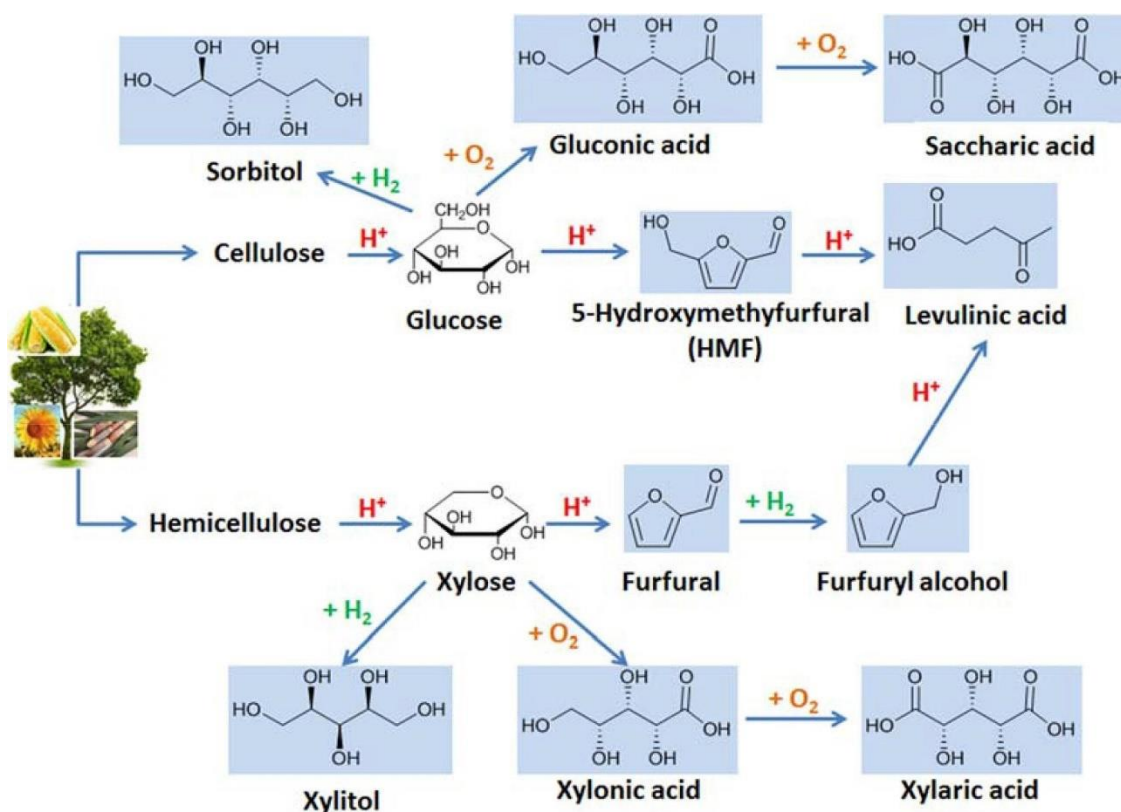


FIGURA 4. Hidrólise da celulose e hemicelulose e a subsequente conversão dos monossacarídeos em moléculas plataforma (destacadas em azul) [13]

Da fração celulósica é possível a obtenção da glicose (FIGURA 4), por meio de reações de sacarificação enzimática ou hidrólise catalisada por ácido [2]. A glicose é isomerizada em frutose, seguida de sua desidratação em 5-hidroximetilfurfural (HMF), uma molécula plataforma, de extrema importância, que pode ser posteriormente, convertida em uma ampla gama de produtos, com diferentes complexidades estruturais e demandas de aplicação, como: monômeros de polímero, produtos químicos finos, precursores de combustível, aditivos para combustível, combustíveis líquidos e até mesmo, em outras moléculas plataformas [2,13,29,30].

A hemicelulose passa por uma rota de reação semelhante à da celulose (FIGURA 4), produzindo o furfural, que é um *commodity* químico, com produção anual de cerca de 300 kTon [31]. Devido à abundância de matéria-prima para obtenção de celulose e posterior formação de HMF, este produto é mais

atraente quando comparado ao furfural. Portanto, o investimento em novas tecnologias catalíticas visando a conversão de celulose em HMF e seus derivados oferece oportunidades econômicas e sustentáveis para o estabelecimento da biorrefinaria.

3.3. HMF: Uma molécula plataforma versátil

Como exposto anteriormente, a conversão da biomassa requer uma série de processos de desconstrução, separação e purificação, até a obtenção de produtos de interesse industrial, sendo altamente trabalhosos e custosos. O HMF é considerado como uma ponte nos processos de biorrefinaria, uma vez que essa molécula retém uma porção de funcionalização da biomassa, mas pode ser convertido em produtos promissores na substituição dos correspondentes petroquímicos [30,32]. Dessa forma, o potencial do HMF foi reconhecido pelo departamento de Energia dos Estados Unidos, destacado como uma das 12 moléculas mais importantes obtidas a partir da biomassa [33].

Por outro lado, o preço de comercialização do HMF atualmente, se encontra na faixa de 500 a 1500 dólares por quilo, enquanto os químicos de fontes fósseis possuem um valor de mercado, por quilograma, inferior em três ordens de grandeza [33]. Então, apenas quando o custo de produção em larga escala do HMF for inferior a 1 dólar/kg é que será possível uma maior competitividade de sua utilização como matéria prima da indústria química e o estabelecimento definitivo de uma biorrefinaria baseada em HMF.

Conseqüentemente, houve um crescente interesse, nas últimas décadas, no desenvolvimento e aperfeiçoamento de catalisadores e sistemas catalíticos para a síntese do HMF, contribuições também foram feitas por esse grupo de pesquisa [34–37].

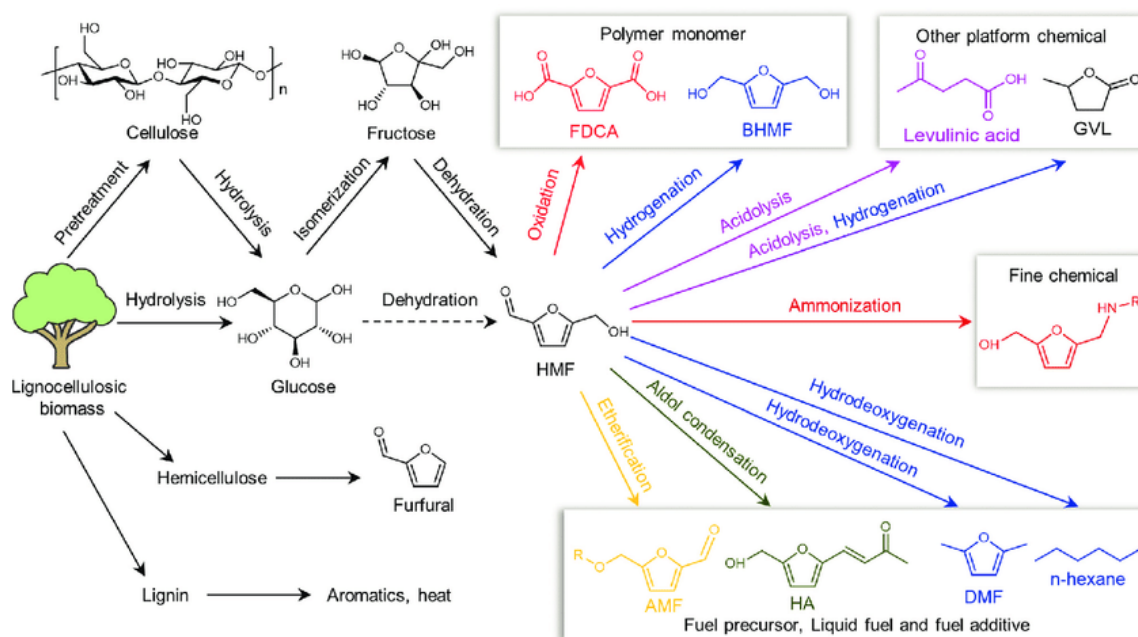


FIGURA 5. Representação do processo de biorrefinaria baseado no HMF [2].

Considerando uma bioferrinaria com base no HMF, a FIGURA 5 ilustra alguns produtos obtidos através de sua valorização, sendo observados principalmente, a formação de combustíveis, intermediários usados na indústria farmacêutica, monômeros de polímeros e outras moléculas plataformas.

O uso do HMF como precursor de intermediários de fármacos é interessante, uma vez que compostos heterocíclicos de oxigênio são os segundos compostos heterocíclicos mais comuns na estrutura de medicamentos aprovados pela *Food and Drug Administration* dos Estados Unidos [33]. Remédios esses, utilizados no tratamento de uma ampla variedade de doenças. A halogenação do HMF, por exemplo, produz o 5-clorometilfurfural (CMF) que é usado na síntese da ranitidina, empregado no tratamento de úlceras gástricas. Outras reações são: condensação, esterificação, aminação, amidação, reação de benjoim, etc [33]. Destacando a gama de possibilidades e modificações estruturais que podem ser realizadas, visando a demanda recorrente de desenvolvimento de novos fármacos, com diferentes aplicações.

No que diz respeito a produção de combustíveis e aditivos, a FIGURA 5 [2] mostra a possibilidade de transformação do HMF em 2,5-

dimetilfuran (DMF) através da reação de hidrodesoxigenação, um biocombustível promissor que apresenta diversas vantagens, incluindo: ponto de ebulição adequado para combustíveis líquidos (92-94 °C), alta densidade de energia (30 kJ cm⁻³), baixa solubilidade em água (2,3 g L⁻¹) e principalmente, alto índice de octanagem (119) [2,33]. Além da aplicação direta como combustível, o DMF pode ser utilizado também, como matéria-prima para a produção do *p*-xileno derivado da biomassa, através da reação ciclização Diels-Alder com etileno [38,39]. Já a eterificação do HMF com álcoois alifáticos leva a formação de alcóximetil furfurals, como o 5-metoximetil furfural (MMF) e o 5-etoximetil furfural (EMF), quando reagido com metanol e etanol, respectivamente. Esses produtos são considerados como aditivos de combustíveis e precursores de combustíveis *drop-in*, devido a propriedades interessantes como: alta densidade de energia, propriedades de fluxo adequadas, baixa toxicidade e alta estabilidade [40].

Por último, outra importante aplicação para o HMF é seu uso como precursor de monômeros para produção de polímeros. A FIGURA 6 destaca algumas rotas e produtos obtidos por essas reações. Através da redução do HMF, é possível se obter o 2,5-bis-hidroximetil-furano (BHMF). Outra reação interessante é a de clivagem do anel, obtendo-se o 1,6-hexanodiol (1,6-HD). Esse produto é amplamente utilizado para fabricação de poliuretanos, adesivos, revestimentos e plastificantes poliméricos, sendo que a longa cadeia de carbonos desse material confere uma alta flexibilidade aos seus derivados, um exemplo são as fibras de poliéster [33].

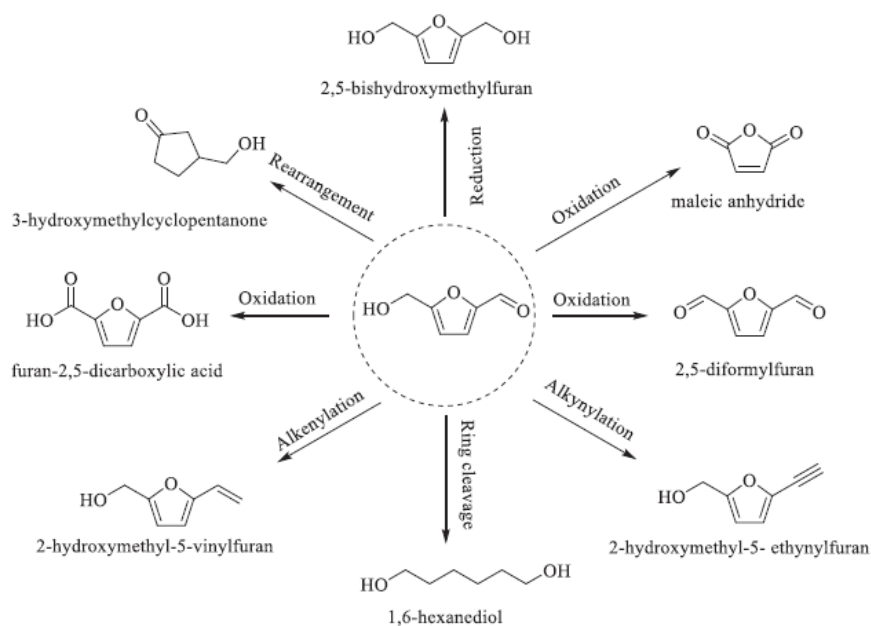


FIGURA 6. Principais vias de conversão do HMF em monômeros e precursores de polímeros [33].

Dentre as reações para conversão de HMF em monômeros, a mais conhecida e estudada é a de oxidação do HMF, levando, preferencialmente, a formação do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) que é empregado na produção do furanoato de polietileno (PEF) [4,41,42].

Dessa forma, é evidente o grande potencial de aplicação do HMF como matéria-prima, o que abre caminho para novas pesquisas visando seu aproveitamento e para o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos, pensando na utilização de catalisadores heterogêneos. Considerando o propósito desse trabalho, maior destaque será dado, na próxima seção, na reação de oxidação do HMF à FDCA.

3.4. Oxidação do HMF a FDCA

O FDCA apresenta diversas aplicações, como por exemplo: precursor para produção de produtos bioquímicos, inibidor de corrosão, intermediário farmacêutico e agroquímicos [43,44], sendo seu principal mercado a utilização como monômero para a produção de bioplásticos. Nesse sentido, o

2,5-furanodicarboxilato de polietileno (PEF) pode ser produzido a partir do bioetilenoglicol e do FDCA [45], uma alternativa viável ao tereftalato de polietileno (PET), de origem fóssil.

Dessa forma, a importância do FDCA é decorrente de sua utilização como molécula precursora de polímeros verdes. Em um cenário ideal, esse bioplástico seria produzido diretamente da biomassa lignocelulósica, através de sua conversão em monômeros e posterior polimerização [44]. Porém, essa rota apresenta inúmeros desafios relacionados com a obtenção da lignina, o que torna mais cara a comercialização desses plásticos. Por isso, a síntese do FDCA a partir do HMF se torna uma alternativa viável para a produção do PEF.

Partindo do HMF, existem duas rotas possíveis para sua oxidação, produzindo o FDCA (FIGURA 7); uma envolvendo primeiramente a oxidação do grupo funcional aldeído (Rota A), formando o intermediário ácido 5-hidroximetil-2-furancarboxílico (HFCA), e outra (Rota B) em que o grupo álcool do HMF é oxidado, produzindo o 2,5-diformilfurano (DFF). Esses dois intermediários (DFF e HFCA) são posteriormente oxidados ao ácido 5-formil-2-furancarboxílico (FFCA), que por sua vez, produz o FDCA. Todas as moléculas envolvidas na formação do FDCA possuem um grande potencial de aplicação industrial, uma vez que são monômeros de seis carbonos que podem substituir o ácido adípico, alquildióis e ácido tereftálico usados para síntese de polímeros [6].

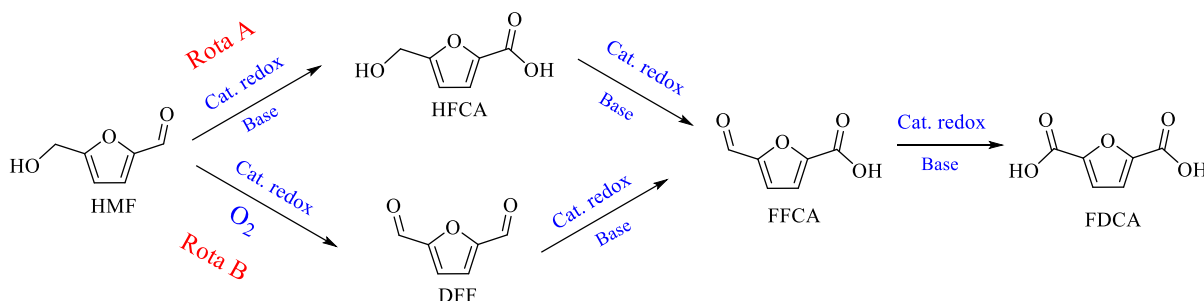


FIGURA 7. Rotas de reação para a oxidação do HMF a FDCA.

Como pode ser observado na FIGURA 7, a utilização de base é fundamental para a obtenção do FDCA, em atmosfera oxidante. Dentre os agentes oxidantes, o mais estudado é o O_2 devido ao seu baixo custo, disponibilidade e por não ser agressivo ao meio ambiente [44]. Uma vez que o oxigênio apresenta uma elevada energia de ativação, os catalisadores heterogêneos mais empregados na oxidação aeróbica do HMF à FDCA são os de metais nobres (platina, ouro, paládio, rutênio e ródio) suportados em óxidos. Outros metais de transição suportados também foram estudados para essa reação, por serem mais baratos, sendo uma vantagens com relação aos anteriores [41,44].

Dessa forma, inúmeros trabalhos evidenciaram o papel fundamental desempenhado pela base na reação de oxidação do HMF a FDCA. Davis *et al.* [4], por exemplo, mostraram que os íons OH^- são responsáveis, não somente por promover a oxidação, mas também por ativar a molécula de HMF. Utilizando catalisadores de Pt, Pd e Au suportados, na reação de oxidação em fase aquosa do HMF em reator semi-batelada, pH elevado e utilizando O_2 , Davis *et al.* mostraram que quando Au/C e Au/TiO₂ são utilizados como catalisadores, ocorre a formação majoritário do intermediário HFCA, com baixa seletividade ao FDCA (apenas 8 %). Já Pt/C e Pd/C levaram a produção de FDCA com seletividades de 79 % e 71 % respectivamente, sob condições de reação idênticas ao dos catalisadores de ouro, indicando que somente a platina e o paládio foram capazes de ativar a cadeia lateral álcool do HFCA. Por outro lado, os materiais de ouro apresentaram um valor de frequências de turnover inicial, para a conversão do HMF, uma ordem de grandeza maior quando comparados com Pt ou Pd. Além disso, um aumento da pressão de O_2 e da concentração de base possibilitaram um aumento de seletividade (acima de 70 %) de FDCA para os catalisadores de ouro, sendo a maior influência na seletividade atribuída ao aumento da concentração de base [4].

Dando continuidade a esse estudo, outro trabalho de Davis *et al.* [46] foi publicado, estudando o mecanismo dessa reação em fase aquosa, empregando,

novamente, catalisadores de Au e Pt e experimentos com marcação isotópica de $^{18}\text{O}_2$ e H_2^{18}O . Quando as reações foram conduzidas com o $^{18}\text{O}_2$ e H_2^{16}O , não foram encontrados isótopos ^{18}O nos produtos (HFCA, e FDCA), sugerindo que na verdade, a fonte de oxigênio para essa reação é a água e não o O_2 gasoso, que é o agente oxidante. O experimento utilizando H_2^{18}O e $^{16}\text{O}_2$ confirmou essa hipótese, pois foi possível a detecção de dois isótopos de oxigênio (^{18}O) na estrutura do HFCA e 4 na do FDCA. O estudo também mostrou que o papel do O_2 é, na verdade, remover elétrons depositados nas partículas metálicas dos materiais suportados.

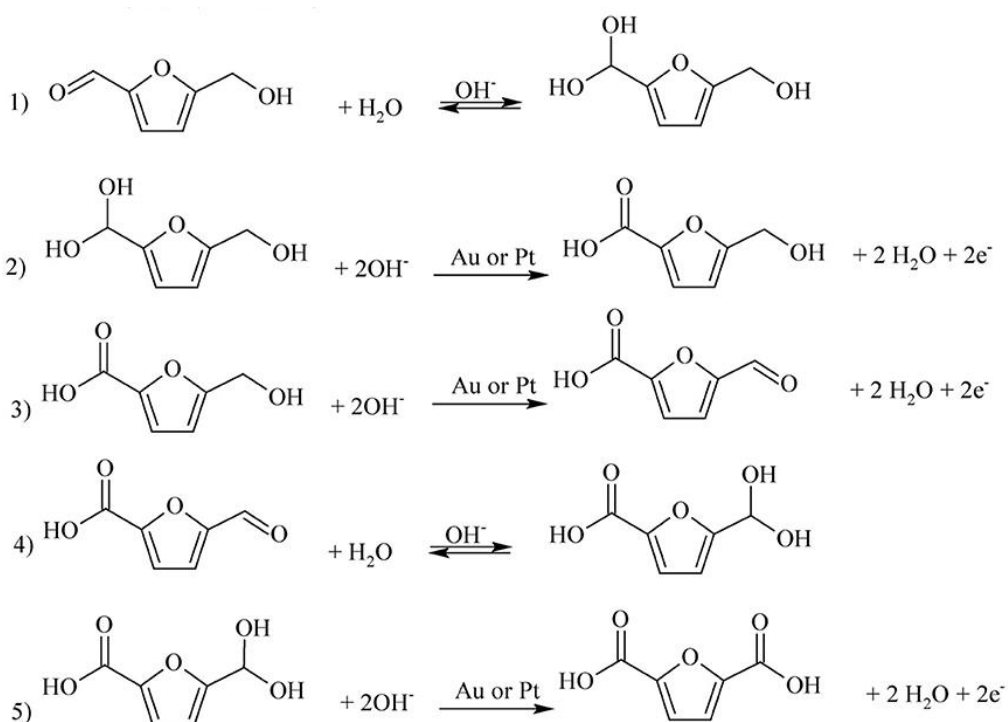


FIGURA 8. Mecanismo de reação para conversão de HMF em FDCA, utilizando catalisadores de Au e Pt, em meio aquoso e pH alcalino[46].

Dessa forma, um mecanismo de reação foi proposto (FIGURA 8), sendo o primeiro passo a conversão do grupo aldeído do HMF ao diol geminal por meio de uma adição nucleofílica do íon hidróxido a carbonila, seguido pela transferência de prótons da água para o intermediário de íon alcóxido. Na

sequência, o diol geminal é desidrogenado, com a ajuda dos íons hidróxidos adsorvidos na superfície do metal, produzindo o ácido carboxílico (HFCA). Para a formação do FDCA, é necessária a oxidação da cadeia lateral do álcool do HFCA, nessa etapa, a base desempenha o papel de desprotonar o álcool, levando, novamente, a formação de um intermediário alcóxido [47]. Posteriormente, ocorre a formação do intermediário aldeído (FFCA), resultando da ativação da ligação C-H do grupo alcoólico pelos íons OH^- presentes na superfície do catalisador. Por fim, a oxidação do grupo aldeído do FFCA ocorre da mesma forma que para o HMF (formação do diol geminal), formando o FDCA [46].

Os experimentos com marcação isotópica serviram para mostrar que os átomos de oxigênio das moléculas formadas, não são advindos do oxigênio gasoso, ou seja, é possível o desenvolvimento de sistemas que não utilizam O_2 . Por outro lado, na reação de oxidação em fase aquosa à temperatura ambiente, a base é essencial, pois em sua ausência, não houve conversão do HMF para ambos catalisadores (Au e Pt) [46].

A necessidade do uso de bases para promover a oxidação do HMF a FDCA, foi demonstrada acima, restava saber se a força da base tinha alguma influência sobre essa reação. Yi *et al.* [48] realizaram esse estudo, utilizando Ru/C como catalisador. O estudo concluiu que bases fortes, como NaOH levam a um menor rendimento de FDCA (69%), devido à alta degradabilidade do HMF em altos valores de pH [48]. Por outro lado, bases fracas como K_2CO_3 , Na_2CO_3 , hidrotalcita (HT) e CaCO_3 não degradam o HMF, levando a rendimentos de FDCA superiores a 80 %. Ademais, quando mais fraca é a base, mais alto é o rendimento de FDCA, sendo o sistema utilizando CaCO_3 aquele que levou ao maior rendimento (95%) [48]. A função do CaCO_3 foi de neutralizar o FDCA e não de promover a conversão do HMF.

Do ponto de vista ambiental, a utilização de uma rota de reação sem a presença de bases em solução é mais desejável [41]. Um trabalho publicado por Gupta *et al.* [49] usando Au/HT como catalisador, água como solvente, sob

atmosfera de O₂ na reação de oxidação do HMF à 95 °C, levou a um rendimento de 99 % de FDCA em 7 h de reação. A estabilidade desse catalisador é aumentada com a adição de compósitos de carvão ativado (AC) ao material, levando a formação do Au/HT-AC.

Chen *et al.* [50] mostraram que Pt/ZrO₂ também pode ser usado como catalisador na oxidação em atmosfera aeróbica do HMF, sem a presença de base. Um rendimento de 97,3 % de FDCA foi alcançado, após 12 h de reação à 100 °C; esse alto rendimento é atribuído a boa dispersão das nanopartículas metálicas sobre o suporte e tamanhos uniformes de partícula [50]. Os problemas relacionados aos catalisadores heterogêneos descritos anteriormente, estão relacionados com o custo para obtê-los, quando comparado com as bases inorgânicas clássicas (NaOH e KOH), e a reusabilidade desses materiais, que tendem a perder a atividade após poucos ciclos.

No estágio atual, o custo ainda é uma barreira para a produção em larga escala do FDCA, sendo a eficiência dessa reação dependente do uso de altas concentrações das bases inorgânicas, utilizadas para promover a reação e neutralizar o produto ácido (FDCA), mantendo o pH da reação alcalino [46], o que aumenta o custo do processo e dificulta a separação do produto formado. Além disso, foi demonstrado que o dimetil-2,5-furanodicarboxilato (FDCM) é mais estável sob as condições de polimerização e com maior velocidade de polimerização, se mostrando mais eficiente que o FDCA nesse processo [51]. Logo, uma etapa adicional de esterificação do FDCA a FDCM é necessária para a produção do PEF, deixando o custo operacional ainda mais alto.

Dessa forma, a síntese direta do FDCM a partir do HMF é atrativa, pois não precisa de altas concentrações de base, uma vez que o produto formado é um éster e não um ácido (que consome a base), e como o FDCM é obtido diretamente, não é necessária uma etapa adicional, o que diminui o custo de produção.

3.5. Substituição do FDCA pelo FDCM

O FDCM é obtido através da reação de esterificação do FDCA, porém um sistema mais promissor visa a esterificação direta do HMF a FDCM, em regime *one-pot*. A FIGURA 9 traz uma representação do esquema reacional da reação de esterificação oxidativa do HMF. Na presença de metanol (ou outro álcool), o HMF é convertido facilmente no intermediário hemiacetal, que na sequência é rapidamente oxidado a 5-hidroxi-2-metil-furoato (HFCM), devido à instabilidade dos hemiacetais [52]. A conversão do HFCM a 5-formil-2-metil-furoato (FFCM) é a etapa limitante da reação, devido a difícil oxidação do grupo álcool. Dessa forma, uma vez formado o FFCM, ele é facilmente convertido ao produto final FDCM [2].

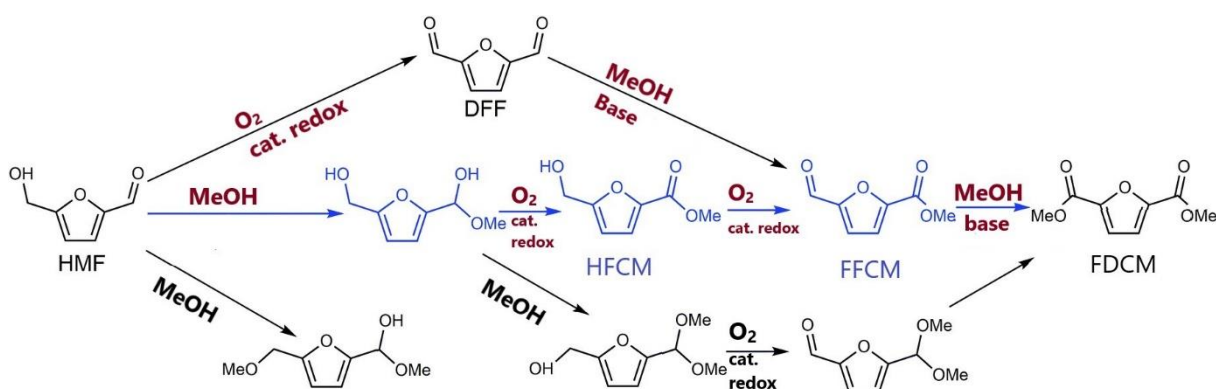


FIGURA 9. Rota de reação para a esterificação oxidativa do HMF a FDCM. Adaptado [2,53].

Assim como para a formação do FDCA, é possível observar o importante papel desempenhado pela base para a produção do FDCM, na presença de O_2 . Taarning *et al.* [54] estudaram a reação de conversão do HMF a FDCM, utilizando Au/TiO_2 como catalisador, na presença de metanol e oxigênio. Altos rendimentos de FDCM só foram obtidos, quando metóxido de sódio foi utilizado no sistema, evidenciando a dependência do uso de bases para a promoção da reação, o que aumenta o custo do processo, dificulta a recuperação dos produtos

e, dependendo da base utilizada, promove a corrosão dos reatores, atrapalhando a aplicação do processo em larga escala.

Na tentativa de superar essa problema, Casanova *et al.* [52] performaram essa mesma reação, porém na ausência de qualquer base ou promotor, utilizando Au/CeO₂ como catalisador e O₂ como agente oxidante, encontrando que a etapa limitante para essa reação, é a oxidação do grupo álcool do HMF a aldeído, porém uma vez que o álcool é oxidado, ocorre rapidamente a formação do FDCM. Nesse sistema, porém, altos rendimentos só foram obtidos em tempos longos de reação (mais de 24 h), enfatizando o papel desempenhado pelo MeONa nessa reação, de modo que em sua ausência, a reação é concluída apenas após tempos mais longos de reação, enquanto a adição de base no sistema tornaria o processo menos verde e mais caro. Além disso, o catalisador apresentou desativação após o primeiro uso e na ausência de oxigênio, não ocorreu a formação do FDCM. Considerando que a reação de esterificação oxidativa do HMF envolve o uso de um álcool (metanol, etanol), a presença de O₂ no sistema pode ser problemática, devido a inflamabilidade dessa mistura [55]. Logo, deve-se atentar a razão álcool/O₂ para uma segura aplicação em reatores industriais.

Trabalhos mais recentes, como o de Li *et al.* [56] relataram o uso efetivo de catalisadores heterogêneos PdCoBi/C, sendo tão reativo quanto o uso conjunto de Pd/C e co-catalisadores homogêneos Co(NO₃)₂ e/ou Bi(NO₃)₃, obtendo um rendimento de FDCM de 96 %, porém o sistema ainda é dependente da utilização de bases, sendo que os autores demonstraram que a velocidade da oxidação aumenta, com o aumento da alcalinidade do meio, que favorece a hidratação do aldeído, formando o grupo diol geminal (da mesma forma que ocorre para a formação do FDCA) [56]. Porém, o uso de bases muito fortes, como o hidróxido de potássio, diminui a seletividade a FDCM, pois favorece a degradação do HMF.

Buonerba *et al.*[57] utilizaram nanopartículas de ouro suportadas em uma matriz de copolímero de poli(estireno)-cis-1,4-poli(butadieno) sindiotático

(AuNPs-sPSB) e conseguiram, por meio do controle criterioso das condições de reação e solventes utilizados, converter HMF nos produtos da esterificação FDCM e HFCM e também FDCA, DFF e FFCA. Um sistema utilizando carbono dopado com N como suporte, foi testado por Liu *et al.* [58], sendo possível constatar que catalisadores bimetálicos (Co₇Cu₃-NC) eram mais eficiente do que os utilizando apenas cobalto (Co-NC), pois a dopagem com cobre ajuda na ativação do O₂. Nos últimos dois trabalhos mencionados, uma alta seletividade a FDCM só foi possível, novamente, com o uso de bases no meio reacional.

Apesar dos avanços obtidos até o momento, o custo para a produção do FDCM diretamente do HMF, ainda é uma barreira para o estabelecimento de sua produção em larga escala, sendo a necessidade de utilização de base o fator que torna o processo mais caro, pois além do custo adicional da base, o processo de separação dos produtos é dificultado. Além disso, por se tratar de uma reação de esterificação, o uso de álcool é indispensável, logo, a reação na presença de O₂ traz riscos, devido a inflamabilidade do metanol e etanol na presença desse gás. Portanto, é necessário o desenvolvimento ou melhoria de catalisadores já existentes, que promovam a produção do FDCM, ou ainda, desenvolvimento de novas rotas reacionais que dispensem o uso de bases, ou até mesmo que possam ser realizadas sem a utilização de agentes oxidantes.

3.6. Uso de catalisadores de Au e Cu suportados em reações de desidrogenação

Nanopartículas de cobre e ouro suportadas em diferentes óxidos, metálicos têm se mostrado excelentes catalisadores para reações de hidrogenação e desidrogenação [59–64]. Levando em consideração o propósito desse trabalho, um maior enfoque será dado nas propriedades estruturais e eletrônicas, bem como o papel da interface metal-suporte, desses catalisadores aplicados na reação de desidrogenação de álcoois. O uso de Au e Cu na reação de desidrogenação do etanol se mostrou promissor devido a propriedade de manter a ligação C-C,

quanto favorecer a abstração do hidrogênio ligado à hidroxila da função álcool [65,66]

Por muito tempo materiais de ouro foram considerados inertes cataliticamente, devido à dificuldade do ouro *bulk* em dissociar O_2 e H_2 . Porém, esse cenário foi alterado com a descoberta da atividade catalítica do Au, quando existentes em espécies nanométricas [63], o que permitiu sua aplicação em um série de reações.

O grande interesse em se estudar a aplicação do ouro como catalisador, levaram pesquisadores a descobrirem que o desempenho catalítico deste metal nobre é dependente do tamanho da nanopartícula, da dispersão das nanopartículas, de sua morfologia, das propriedades redox do suporte, ou da combinação de mais de um desses fatores [67,68].

No que diz respeito ao tamanho das nanopartículas, Tsunoyama *et al.* [69] estudaram a atividade por átomo na superfície em clusters de ouro estabilizados com polivinilpirrolidona (PVP), aplicados na reação de desidrogenação oxidativa do álcool p-hidroxibenzílico e descobriram que essa atividade foi muito maior, para as partículas menores (1,3 nm), enquanto nanopartículas de 9,5 nm se mostraram bem menos ativas.

Por outro lado, Sun *et al.* [70] constataram que para a reação de desidrogenação do etanol na presença de oxigênio, usando nanopartículas de ouro suportadas em sílica aerosil, a maior atividade foi atribuída a nanopartículas de 5 nm, enquanto tamanhos menores (3 nm) e maiores (10-30 nm), apresentaram atividades muito inferiores.

Um trabalho interessante realizado por Guan e Hensen [7] relatou o efeito do tamanho das nanopartículas na atividade catalítica frente a reação de desidrogenação do etanol na ausência de oxigênio. Foram aplicadas nanopartículas de Au entre 1,7 e 15 nm suportadas em SiO_2 , esse suporte foi escolhido por ser inerte e o intuito do trabalho era avaliar apenas a influência do tamanho das partículas, sem considerar a interação metal-suporte. Observou-se

uma forte dependência entre atividade e tamanho das nanopartículas, sendo a máxima atividade obtida por nanopartículas de aproximadamente 6 nm. Além disso, a alta reatividade das nanopartículas de 6 nm foi atribuída a existência de sítios tipo *step* na superfície, que possuem geometria adequada para a remoção de átomos β -H do etóxido adsorvido [7], já em partículas menores e maiores a densidade desse tipo de sítio é bem menor, o que diminui a atividade.

Além do tamanho de partícula, o suporte desempenha um papel importante na atividade dos catalisadores de ouro. Wang *et al.* [71], por exemplo, estudaram o uso de catalisadores de Au suportados em óxidos compostos, ZnZrO_x aplicados na reação de desidrogenação do etanol, relatando que esse tipo de suporte ajuda na dispersão e estabilidade das nanopartículas, quando comparados aos óxidos puros (ZnO e ZrO_2). Já Tembe *et al.* [72] analisaram nanopartículas e Au suportadas em TiO_2 , Al_2O_3 e ZnO perante a reação de oxidação aeróbica do etanol e concluíram que TiO_2 e ZnO levavam a uma maior conversão de etanol (90 %) e seletividades excelentes a ácido acético (99 %), em comparação ao uso de Al_2O_3 .

Continuando o estudo sobre a influência do suporte, Haruta *et al.* [73] analisaram diversos óxidos metálicos como suportes para os catalisadores de Au na reação de desidrogenação oxidativa do etanol e observaram que os suportes com alta acidez ou baixa basicidade foram os mais eficientes na formação do acetaldeído, enquanto os óxidos semicondutores tipo-n e tipo-p são mais seletivos a ácido acético e CO_2 , respectivamente, sendo essas diferenças na seletividade atribuídas à quantidade de espécies de oxigênio (O_2^- ou O^-) na superfície do suporte.

Estudando as espécies ativas para essa reação, Costa *et al.* [8] identificaram sítios Au^0 como os ativos na oxidação de diferentes álcoois em meio aquoso, sem o uso de base. Li *et al.* [9] também investigaram os sítios ativos dos catalisadores de ouro, aplicados na reação de *Water-Gas shift* usando Au/m-ZrO_2 e observaram que os catalisadores tratados termicamente com H_2 e He possuíam

apenas espécies e Au^0 e em consequência, apresentavam maiores atividades que os tratados com O_2 , cujas espécies de superfície eram Au^0 e Au^+ .

Nesse sentido, Ribeiro [74] desenvolveu um trabalho voltado para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de catalisadores de Au suportados em ZrO_2 , SiO_2 e MgO aplicados na reação de desidrogenação do etanol a acetato de etila. Nesse trabalho, não foi observada formação de acetato de etila quando Au suportado em SiO_2 e MgO foram empregados como catalisador. Já Au/m-ZrO_2 apresentou uma conversão de 70 % do etanol, com seletividades de 90 % ao acetato de etila. Essa alta atividade encontrada, foi correlacionada não somente com a extensão da interface metal-suporte nesse catalisador, mas também com o grau de recobrimento do suporte e às propriedades eletrônicas das nanopartículas de Au [74].

Outra descoberta importante, foi que sítios interfaciais Au-ZrO_2 são imprescindíveis para a formação do acetato de etila, pois quando o suporte puro (m-ZrO_2) é utilizado, na reação em $225\text{ }^\circ\text{C}$ uma conversão bem baixa é alcançada, com a formação apenas de acetaldeído, com a diminuição da temperatura para $200\text{ }^\circ\text{C}$, o suporte não apresentou atividade para conversão do etanol, enquanto em condições similares, o catalisador com ouro (Au/m-ZrO_2) apresentou uma conversão de 30 %, com 68 % de seletividade a acetato de etila [74].

Apesar da boa atividade dos materiais de Au, catalisadores de cobre vêm recebendo atenção especial, uma vez que são mais baratos e muito ativos nas reações de desidrogenação [75]. Muitos estudos foram desenvolvidos com a intenção de entender a natureza dos sítios ativos desses catalisadores de cobre e o papel do suporte na reação.

Iwasa e Takezawa [76] estudaram o efeito do suporte para os catalisadores de Cu, usando diferentes óxidos (SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO e ZnO) na reação de formação de acetato de etila, partindo do etanol, sendo os catalisadores Cu/ZnO e Cu/ZrO_2 os mais seletivos ao produto de interesse. O catalisador $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, por outro lado, favoreceu a formação de espécies C_4 e de

éter dietílico, mostrando que diferentes suportes apresentam distribuições distintas de produtos. Além disso, segundo os autores, o acetato de etila é formado sobre a superfície do cobre no catalisador Cu/SiO₂, enquanto em Cu/ZrO₂, o suporte desempenha um papel importante na formação do acetato de etila.

Com o intuito de analisar as espécies de superfície presentes nos catalisadores de cobre, Volanti *et al.* [77] estudaram partículas de CuO com diferentes morfologias, na reação de desidrogenação do etanol e notaram altas seletividades a acetaldeído, além disso, as partículas de CuO com morfologia nano hastes (CuO_{1-x}NR) foi seletiva a formação de acetaldeído, enquanto as CuO tipo “ouriço” levou a formação majoritária de acetaldeído, porém apresentou seletividade a acetato de etila. Essa tendência foi atribuída as diferentes composições de superfície de cada morfologia, apresentando quantidades diferentes de sítios Cu²⁺, Cu⁺ e Cu⁰ após a redução. Os autores descreveram que a razão Cu⁰/Cu²⁺ controla tanto a seletividade aos produtos, quanto a atividade dessas partículas, sendo a maior concentração de Cu⁰ na morfologia “ouriço” responsável pela alta atividade na desidrogenação do etanol e também por promover a formação do acetato de etila [77].

Sato *et al.* [11] continuaram investigando os sítios ativos dos catalisadores de cobre na reação de desidrogenação do etanol em atmosfera inerte. O catalisador Cu/SiO₂ mostrou elevada atividade na etapa de formação do acetaldeído (87 % de seletividade) porém apenas 5,3 % de seletividade a acetato de etila. Por outro lado, o catalisador Cu₂O/SiO₂ só levou a formação de acetaldeído, evidenciando que espécies isoladas de Cu⁺ não são ativas na formação do acetato de etila. Por consequência, a atividade de desidrogenação do Cu₂O pode ser atribuída à adsorção do etanol nos sítios Cu⁺, levando a formação de espécies etóxido (CH₃CH₂O-Cu⁺), na sequência, esse mesmo sítio ajuda na quebra da ligação βC-H, formando o acetaldeído.

Nesse mesmo trabalho, os autores também mostraram que a seletividade aos produtos é influenciada pela razão Cu⁰/Cu⁺, uma vez que as

espécies majoritárias na superfície do catalisador Cu/SiO₂ são as de Cu⁺, enquanto para o Cu/ZrO₂ existe uma predominância de espécies Cu⁰ sendo esse material mais seletivo a acetato de etila. Logo uma maior razão Cu⁰/Cu⁺ é favorável a formação de acetato de etila [11], resultado de acordo com o reportado por Volanti *et al.* [77].

Porém, a alta seletividade a acetato de etila não se deve somente a maior razão Cu⁰/Cu⁺ das espécies. Os autores demonstraram a importância de sítios interfaciais Cu⁰-ZrO₂ na formação desse produto [11]. Pois, quando a reação foi realizada somente com o suporte puro, houve baixa conversão de etanol, com formação de acetaldeído, indicando a adsorção de espécies étoxís na zircônia (CH₃CH₂O-Zr^{δ+}). Na sequência, um leito duplo em série foi utilizado na reação, um leito com Cu/SiO₂ (que favorece a formação de acetaldeído) e o segundo com a m-ZrO₂ pura, sendo esse segundo leito alimentado com uma mistura de etanol/acetaldeído para avaliar se haveria formação do acetato de etila nos sítios da zircônia. Nesse sistema foi possível observar um aumento na velocidade de formação de acetato de etila ($r_{\text{AcOEt}} = 0,70 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) quando comparado com o Cu/SiO₂ ($r_{\text{AcOEt}} = 0,34 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$), porém esse sistema foi bem menos ativo que o obtido para Cu/m-ZrO₂ ($r_{\text{AcOEt}} = 5,12 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Esse resultado evidenciou que os sítios altamente ativos a formação de aceto de etila estão localizados na interface Cu metálico-suporte [11].

A partir desses resultados, a FIGURA 10 ilustra o mecanismo de ação dos catalisadores Cu/SiO₂ e Cu/m-ZrO₂, proposto pelos autores. Os sítios de Cu⁺ ativam a molécula de etanol em grupos etóxi, seguido de sua desidrogenação a acetaldeído. Na sequência, os sítios de Cu⁰ ativam o acetaldeído em acila, que acopla com um grupo etóxi vicinal, gerando o acetato de etila. Na zircônia monoclinica, o grupo etóxi vicinal pode ser proveniente tanto dos sítios Cu⁺, quanto do próprio suporte [11].

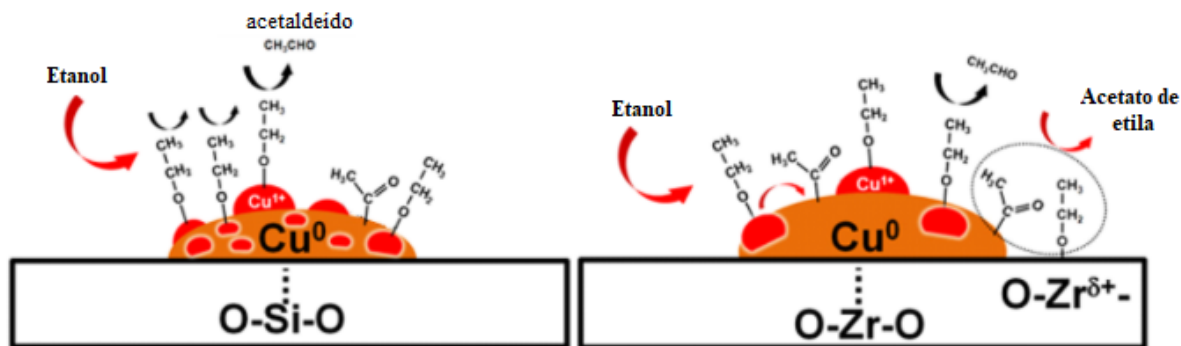


FIGURA 10. Proposta do mecanismo na superfície dos catalisadores Cu/SiO₂ e Cu/ZrO₂ para conversão de etanol. Adaptado de Sato *et al.* [11]

A influência do teor de cobre sobre a superfície da zircônia foi avaliado por Freitas *et al.* [78]. Os autores avaliaram teores de 5-30 % m/m de metal sobre o suporte e aplicaram na reação de desidrogenação do etanol a acetato de etila. Como já era de se esperar, a dispersão do Cu diminuiu à medida em que se aumentou o teor do metal, causando uma aglomeração das nanopartículas e alterando a densidade eletrônica das espécies de Cu suportadas, o que teve efeito direto na propriedade catalítica. Essa densidade eletrônica é definida pelo tamanho das nanopartículas e pela interface metal-suporte [78], sendo a alta seletividade para a formação de acetato de etila (mais de 80 %) para os catalisadores com teores de Cu \geq 10 % atribuídas a alta mobilidade de oxigênio da ZrO₂ para espécies de cobre, resultando em uma elevada densidade de sítios básicos (O₂⁻) e uma distribuição heterogênea de espécies Cu⁰ e Cu⁺.

Inui *et al.* [79] também avaliaram o teor de cobre sobre os catalisadores Cu-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ na conversão do etanol. A razão molar ZnO:ZrO₂:Al₂O₃ foi fixada em 1:2:2, variando o teor de cobre de 0-100 % em massa. O catalisador de cobre puro, sem adição dos óxidos, apresentou baixa conversão de etanol devido a importância da interface metal-suporte. Já nos materiais contendo a mistura de óxidos, tanto a conversão de etanol, quanto a seletividade a acetato de etila aumenta com o aumento da carga de Cu, tendo valores máximos de atividade entre 25-70 %m/m de metal no catalisador. Esse

resultado sugere que tanto o caráter quanto o número de centros ativos para a formação do acetato de etila, permanecem inalterados nessa faixa de teor [79].

Além disso, os autores conseguiram avaliar a contribuição de cada óxido (ZrO_2 , ZnO , Al_2O_3) na atividade da reação. A adição de ZrO_2 favoreceu a seletividade ao acetato de etila, com relação ao catalisador de Cu puro, já o ZnO em coexistência com a zircônia, suprimiu a formação de subprodutos indesejados como a metil-etil-cetona (MEC) e por fim, Al_2O_3 promoveu o aumento da conversão do etanol devido à indução de uma melhor dispersão das partículas de CuO , ou seja, a ação conjunta dos três óxidos, foi necessária para a formação seletiva do acetato de etila [79].

O efeito do tamanho da nanopartícula foi, posteriormente, avaliado no trabalho de Freitas *et al* [75]. Os autores encontraram uma correlação direta entre a distribuição de produtos e o tamanho das espécies de cobre, sendo partículas menores mais favoráveis a formação de acetaldeído, enquanto partículas maiores favorecem a formação de aceto de etila. Essa tendência é explicada, pois com o aumento da carga de Cu nos catalisadores Cu/ZrO_2 , observa-se um aumento progressivo nas nanopartículas e, conseqüentemente um aumento de sua densidade eletrônica (maior razão Cu^0/Cu^+), sendo essas condições mais favoráveis a formação do éster.

Os autores ressaltam ainda, que na $Cu/m-ZrO_2$, para ocorrer o acoplamento na interface metal-suporte, a superfície deve ser rica em sítios Cu^0 próximos à interface com o suporte (FIGURA 10). Portanto, é preciso um equilíbrio entre as espécies Cu^+ , que são responsáveis pela desidrogenação do etanol e espécies Cu^0 , que ativam o acetaldeído, levando a formação do aceto de etila [75].

Por fim, um trabalho recente de Finger *et al.* [80] mostrou a importância da interface Cu-suporte na reação de desidrogenação do etanol. Os autores usaram sílica mesoporosa como um suporte inerte modelo, permitindo a criação de nanopartículas de Cu em interface com óxidos metálicos (Al_2O_3 , Cr_2O_3 ,

ZnO e ZrO₂). As caracterizações desses materiais confirmaram que os óxidos estavam recobrando, parcialmente, as nanopartículas de cobre, ou seja, confirmaram a existência de uma interface Cu-suporte e os valores de TOF para formação do acetato de etila seguiram a seguinte ordem: 10Cu/MCM-41 < 5Cr₂O₃-10Cu/MCM-41 < 5Al₂O₃-10Cu/MCM-41 < 5ZrO₂-10Cu/MCM-41 = 5ZnO-10Cu/MCM-41. Esses resultados estão de acordo com tudo que foi discutido anteriormente e traz uma forte evidência de que a extensão das reações de desidrogenação do etanol são dependentes da ativação do etanol pelo suporte, ou seja, o acoplamento desidrogenativo ocorre na interface Cu-óxido metálico.

Levando em consideração tudo que foi exposto anteriormente, fica evidente que se faz necessário uma excelente caracterização dos materiais de cobre e de ouro, para se ter um bom entendimento de quais parâmetros estão afetando a extensão de uma determinada reação.

3.7. Desidrogenação do HMF em atmosfera inerte, para a produção do FDCM

Na tentativa de solucionar os problemas relacionados a obtenção do FDCM, esse trabalho propõe uma nova rota para a síntese desse monômero, envolvendo a reação de desidrogenação do HMF, em atmosfera inerte utilizando metanol como solvente. Neste sistema é esperado que ocorra uma combinação da reação de desidrogenação e de acoplamento com o metanol (MeOH), levando a formação do FDCM (FIGURA 11).

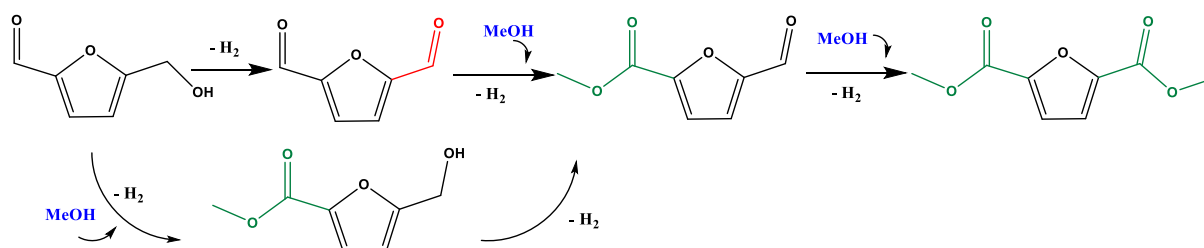


FIGURA 11. Via de reação proposta para a conversão do HMF em FDCM, através da reação de desidrogenação do HMF em atmosfera inerte.

Não existem relatos na literatura sobre a aplicação dessa via de reação para a produção do FDCM, dessa forma, é possível usar como base para o desenvolvimento desse sistema, a rica literatura na reação de desidrogenação do etanol utilizando catalisadores a base de Au e Cu suportados em óxidos [10,12,74,78,80–84]. Nessa reação, o etanol é desidrogenado a acetaldeído, que na etapa seguinte acopla com uma molécula de etanol, formando o acetato de etila e produzindo H_2 gasoso como coproduto da reação. Pensando na molécula de HMF, espera-se uma reatividade parecida com a do etanol para a reação de desidrogenação, uma vez que o HMF possui um grupo álcool e um grupo aldeído em sua estrutura.

Dessa forma, usando a literatura de desidrogenação do etanol, esse trabalho visa o desenvolvimento de um sistema catalítico, em atmosfera inerte, para a produção direta do FDCM, que apresenta vantagens em relação ao sistema aeróbico para produção do FDCA como: (i) não é necessário uso de bases; (ii) obtenção direta do FDCM, que é mais facilmente purificado; e o mais importante (iii) produção de H_2 como coproduto de reação, um valioso produto químico amplamente utilizado industrialmente. Os catalisadores empregados são nanopartículas de cobre e ouro, devido à alta reatividade desses metais frente a reação de desidrogenação do etanol. Foram escolhidos diferentes suportes (MgO , ZrO_2 e SiO_2), devido as propriedades distintas desses óxidos, além de diferentes interações metal-suporte, como descrito na seção 3.6.

4. Materiais e Métodos

4.1. Síntese dos catalisadores

4.1.1. Síntese do suporte sílica gel (SiO₂)

Seguindo o procedimento descrito por Ohnishi *et al.*, em um Becker de 250 mL adicionou-se 25,0 g de tetraetilortosilicato (TEOS), 75,0 mL de etanol absoluto e 6,3 mL de HNO₃ P.A. A mistura foi agitada por 20 min e na sequência, foi adicionado 11,7 mL de NH₄OH 27 %, prosseguindo com a agitação por mais 20 min. Posteriormente, mais 25,0 mL de etanol foi adicionado a mistura, mantendo a agitação por mais 10 min. O sólido branco obtido foi filtrado e lavado com água deionizada e secado na estufa à 80 °C por 15 h. Após esse período, foi realizado o tratamento térmico desse material, sob fluxo de O₂ a 500 °C, por 5 h com rampa de aquecimento de 3 °C min⁻¹ [85].

4.1.2. Síntese do suporte óxido de magnésio (MgO)

A síntese do MgO foi realizada segundo o procedimento de Kvisle *et al.* [86]. Nessa síntese, 32,0 g do sal nitrato de magnésio hexahidratado Mg(NO₃)₂.6H₂O foi dissolvido em água deionizada e adicionou-se 50 mL de NH₄OH 14 %. A solução foi agitada por 1 h, seguida da filtração do sólido branco obtido (Mg(OH)₂), que foi seco na estufa a 80 °C durante 15 h. Para a obtenção do óxido de magnésio, o material foi calcinado a 500 °C por 4h, sob fluxo de O₂, com rampa de aquecimento de 3 °C min⁻¹.

4.1.3. Zircônia monoclinica m-ZrO₂

A zircônia monoclinica utilizada nesse trabalho foi uma comercial, obtida da empresa Saint-Gobain NorPro (código: SZ31164).

4.1.4. Impregnação de cobre na m-ZrO₂ e MgO

A impregnação de cobre nos óxidos de magnésio e na zircônia monoclinica foi realizada pelo método de impregnação via úmida incipiente

[87,88]. A quantidade desejada do precursor de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em acetona ($10 \text{ mL/g}_{\text{suporte}}$). A solução de cobre em acetona foi gotejada sobre o suporte puro (MgO ou $m\text{-ZrO}_2$) que estava em um sistema de rotaevaporador, com o solvente sendo evaporado devido a um leve aquecimento proporcionado por uma lâmpada de 150 W. Os sólidos impregnados foram secos na estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h. A calcinação dos materiais suportados em $m\text{-ZrO}_2$ foi realizada à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, sob fluxo de O_2 e rampa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Já os materiais suportados em MgO , foram calcinados à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4h [89]. O percentual teórico de cobre nos catalisadores foi de 10, 15, 20 e 25 % de Cu metálico em massa, com relação ao suporte. As amostras foram designadas como $x\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$ e $x\text{Cu}/\text{MgO}$, onde o sub-índice x indica o percentual de cobre.

4.1.5. Impregnação de cobre na SiO_2

A impregnação de cobre nos catalisadores de sílica, foi realizada pelo método de evaporação de amônia [90]. Uma solução com a quantidade desejada de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada ($15 \text{ mL/g}_{\text{suporte}}$) foi preparada. Sobre essa solução, gotejou-se uma solução concentrada de hidróxido de amônio (solução 27 %), até atingir pH 10.0. A mistura foi agitada por 30 min e na sequência adicionou-se a sílica, mantendo a agitação por mais 30 min, corrigindo o pH para 10.0 sempre que necessário. Após os 30 min, a mistura foi transferida para um balão de fundo redondo conectado a um condensador e o sistema foi mantido a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 7 h. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água deionizada, seca na estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h. Em seguida, o tratamento térmico foi realizado sob fluxo de O_2 a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, com rampa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O percentual teórico de cobre nos catalisadores foi de 10, 15, 20 e 25 % de Cu metálico em massa, com relação ao suporte. As amostras foram designadas como $x\text{Cu}/\text{SiO}_2$, onde o sub-índice x indica o percentual de cobre.

4.1.6. Impregnação de ouro nos suportes m-ZrO₂, MgO e SiO₂

O método de impregnação utilizado para os materiais de ouro, foi o de deposição-precipitação, descrito por Haruta *et al.* [91]. Uma solução com 400 mL de água deionizada e o precursor de ouro (HAuCl₄.3H₂O) na quantidade desejada, foi preparada. O pH da solução foi ajustado para 8.0 adicionando-se uma solução 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio. Em seguida, adicionou-se o suporte (m-ZrO₂ ou MgO) e o pH foi novamente ajustado para 8.0. O sistema foi mantido sob agitação a temperatura ambiente, por 4 h e o sólido obtido foi filtrado e lavado com água deionizada.

Quando sílica foi utilizada como suporte, o método para impregnação de Au também foi o de deposição-precipitação, porém com algumas modificações. O pH da síntese foi mantido em 8.0 com a adição de NH₄OH e após duas horas de reação, uma solução de NaBH₄ preparada em água gelada, na mesma concentração molar que o precursor de ouro, foi adicionada ao sistema, mantendo-se a agitação por mais 2 h [92], após esse período, o sólido obtido foi filtrado e lavado com água deionizada.

Os catalisadores de ouro não passaram por processos de tratamento térmico e foram utilizados depois de secos. O percentual teórico de ouro nos catalisadores foi de 1, 2, 3 e 5 % de Au metálico em massa, com relação ao suporte. As amostras foram designadas como xAu/m-ZrO₂, xAu/SiO₂ e xAu/Mg(OH)₂, onde o sub-índice *x* indica o percentual de ouro.

4.2. Caracterização dos Catalisadores

4.2.1. Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Induzido Acoplado (ICP-OES)

O percentual real de Au e Cu nas amostras foi determinado por Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Induzido Acoplado (ICP-OES) em um Thermo modelo iCAP 7000. As análises foram realizadas por terceiros (SG Soluções Científicas). As digestões das amostras foram realizadas por radiação

micro-ondas, utilizando HNO_3 , HF e HCl . Posteriormente, Au e Cu foram determinados utilizando uma curva de calibração.

4.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os experimentos de DRX com as amostras em pó, tanto dos suportes puro, quando dos catalisadores já suportados com os metais, foram realizadas em um Rigaku Multiflex, empregando radiação $K\alpha$ do Cu. A varredura foi realizada no intervalo 2θ de 5 a 90° , utilizando um passo de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$, tensão de 40kV e corrente de 20 mA.

4.2.3. Fisissorção de N_2 a -196°C

A análise de fisissorção de nitrogênio foi usada para caracterizar as propriedades texturais e a porosidade das amostras. A área superficial total (S_{BET}) e o volume de poros (V_p) foram calculados pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 . O equipamento utilizado foi um Micromeritics ASAP 2020 e as amostras foram previamente tratadas sob vácuo a 200°C , durante 2 h, para remoção de água e gases adsorvidos.

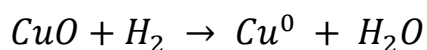
4.2.4. Redução a temperatura programada em H_2 (TPR- H_2)

Os experimentos de TPR- H_2 foram realizados em um Micromeritics AutoChem II, utilizando 80 mg de amostra disposta em um reator de quartzo tipo “U”. As amostras foram inicialmente aquecidas até 150°C e mantidas nessa temperatura por 30 min, sob vazão de 30 mL min^{-1} de N_2 com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Esse tratamento térmico foi utilizado para remoção de água adsorvida e de quaisquer impurezas que possam estar presentes no catalisador. Na sequência, o sistema é resfriado até 30°C e uma mistura de gases 10% H_2/N_2 na vazão de 30 mL min^{-1} é passada pela amostra, iniciando-se a redução das partículas metálicas e a temperatura foi elevada até 450°C para os catalisadores de cobre e até 900°C para os catalisadores de ouro, até a completa

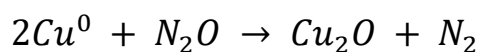
redução da fase metálica. Nesse equipamento, o consumo de hidrogênio é monitorado através de um detector de condutividade térmica (TCD).

No mesmo equipamento, obteve-se a dispersão metálica aparente, para os materiais de cobre. Esse parâmetro é determinado pela oxidação do metal com N_2O , seguida de uma segunda redução com H_2 (TPR- H_2). O procedimento segue 4 etapas principais: (i) pré-tratamento a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min; (ii) primeira redução a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (etapas i e ii seguem como descrito acima); (iii) após a redução, a amostra é resfriada até $50\text{ }^\circ\text{C}$ sob vazão de 30 mL min^{-1} de N_2 e o gás é trocado para uma mistura de 10 % N_2O/N_2 com vazão de 10 mL min^{-1} por 10 min, seguido de um processo de dessorção do N_2O , utilizando N_2 como gás de arraste e, por último; (iv) nova redução da amostras com a mistura 10 % H_2/N_2 , dessa vez, até $650\text{ }^\circ\text{C}$.

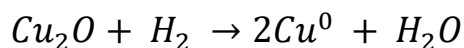
Os processos químicos envolvidos nessa análise, são: durante o primeiro TPR- H_2 ocorre a completa redução das espécies de CuO (Equação 1); seguido pela oxidação a Cu_2O , do Cu^0 formado durante a etapa anterior (Equação 2); posteriormente, no segundo experimento de TPR- H_2 , as espécies de Cu_2O são novamente reduzidas a Cu^0 , conforme descrito na (Equação 3). Já a dispersão do cobre na superfície do catalisador (D_{Cu^0}), é calculada pela razão entre as duas etapas de redução, de acordo com a (Equação 4), onde Cu_s^0 representa o cobre metálico presente apenas na superfície do material (obtido da área da segunda redução- (Equação 3)- A_2) e Cu_T^0 ao total de cobre presente na amostra -*bulk* e superfície- e é obtido pela área da primeira redução (A_1), representado pela (Equação 1). Por fim, na (Equação 4), o índice 2 do numerador é utilizado como fator de correção devido a estequiometria da reação ($1H_2 \rightarrow 2Cu^0$) [93].



(Equação 1)



(Equação 2)



(Equação 3)

$$D_{\text{Cu}^0} = \frac{\text{Cu}_S^0}{\text{Cu}_T^0} = 100 \times \frac{2A_2}{A_1}$$

(Equação 4)

4.2.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO)

A determinação de sítios ativos, com diferentes densidades eletrônicas, para os catalisadores de Au e de Cu foi realizada através da técnica de adsorção de monóxido de carbono (CO), monitorado por FTIR. Para esses experimentos, foi utilizada uma célula de Transmissão da Harrick Scientific acoplada ao espectrômetro de infravermelho da Thermo Scientific modelo Nicolet iS50-FT-IR com detector MCT (Telureto de mercúrio e Cádmi) com janela de CaF₂. Os espectros foram obtidos com 64 *scans* e resolução de 4 cm⁻¹. As amostras foram pastilha e pesadas (cerca de 10 mg por catalisador), num sistema de pastilhas autossuportadas, ou seja, apenas a amostra. Antes de colocar a pastilha em contato com o feixe de infravermelho, foi realizada a coleta do *Background* com a célula vazia.

Foi realizado um pré-tratamento dessas amostras da seguinte forma:

(i) para os catalisadores de Cu: secagem da amostra a 300 °C sob uma vazão de He de 40 mL min⁻¹ por 1 h, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e na sequência elevou-se a temperatura para 350 °C e iniciou-se a redução do material, nessa etapa, além da vazão de He, foi utilizada também, uma vazão de 20 mL min⁻¹ de H₂, por 2 h; (ii) para os catalisadores de Au: secagem e redução a 200 °C com os mesmos gases e vazões descritas para os materiais de Cu.

Antes do início da adsorção de CO, o sistema foi resfriado até 25 °C em 40 mL min⁻¹ de He para retirar todas as moléculas de H₂ do sistema. Em

seguida iniciou-se a adsorção do CO com vazão de 30 mL min⁻¹ até o sistema entrar em equilíbrio (não se observa alterações nos espectros de infravermelho). Após a saturação do sistema, a vazão de CO é cessada, e substituída por 60 mL min⁻¹ de He, iniciando-se, de fato a coleta de dados a cada 5 min, por 120 min. Todos os espectros obtidos foram normalizados pela densidade da pastilha, uma vez que a utilização da célula de transmissão permite a obtenção de dados quantitativos.

4.3. Testes Catalíticos

4.3.1. Reações em fluxo

Os testes de atividade catalítica foram realizados tanto no sistema em fluxo, quanto em batelada. Para a reação em fluxo, foi utilizado um reator *homemade* como o mostrado na FIGURA 12. Como as reações são realizadas em atmosfera inerte, o *feed* (HMF em metanol), foi mantido sob fluxo de argônio durante todo o processo, e antes das reações o sistema era purgado com argônio, para retirar todo o O₂ que pudesse influenciar nas reações. O sistema foi aquecido com um forno elétrico, a pressão controlada com auxílio de um regulador de pressão e o fluxo mantido constante utilizando uma bomba de HPLC (Solvent Delivery Module- Shimadzu LC-20AT).

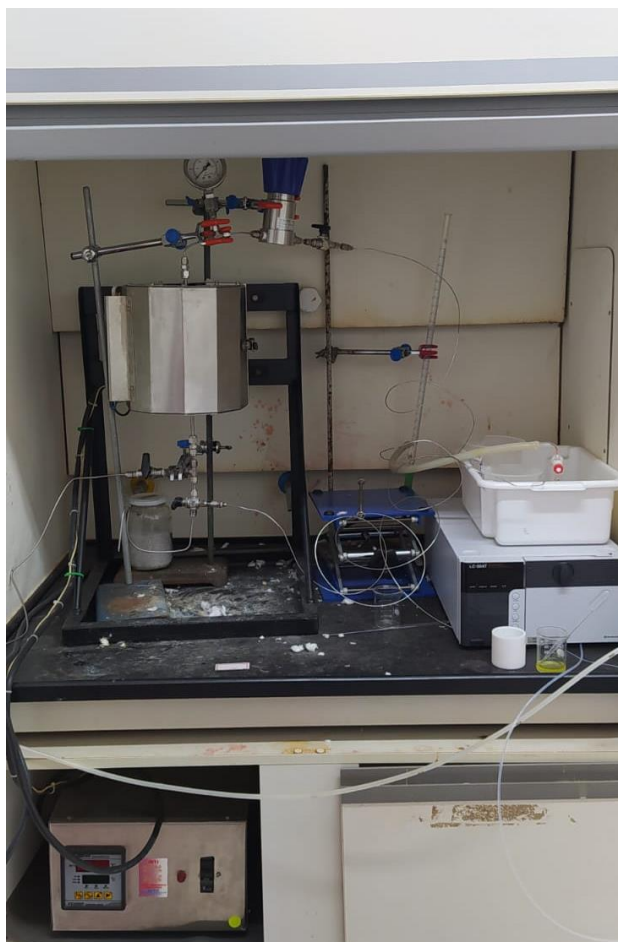


FIGURA 12. Reator em fluxo *homemade* utilizado na reação de desidrogenação do HMF.

A massa desejada de catalisador é posicionada no reator de leito fixo (tubo de aço inoxidável de 1/4) e o “espaço morto” preenchido com *sílica chips*. Na sequência, foi realizado o tratamento térmico dos catalisadores a 200 °C, sob fluxo de argônio para remover qualquer impureza da superfície do catalisador. Após o tratamento térmico, foi realizada a redução dos catalisadores (apenas para os materiais contendo cobre) a 350 °C sob fluxo de H₂ por 30 min. Após a redução, o sistema foi resfriado sob fluxo de Ar, até a temperatura ambiente e o fluxo desejado foi selecionado na bomba de HPLC, iniciando-se a passagem do *feed* (HMF em metanol na concentração desejada) pelo sistema e ajustando-se os parâmetros desejados para a reação (temperatura, pressão e fluxo).

Quando algum parâmetro era mudado, antes da coleta da reação era necessário aguardar até o sistema entrar em equilíbrio (o cálculo desse tempo era

feito com base no fluxo selecionado e no volume morto do sistema), para na sequência iniciar a coleta da reação em um frasco de Schlenk mantido em banho de gelo e fechado com todos os cuidados, para evitar pressão negativa de O₂. A coleta de cada ponto foi realizada por cerca de 30 min e a reação foi analisada pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

A identificação dos compostos na mistura reacional foi realizada por HPLC em um cromatógrafo Shimadzu-LC-10/20 equipado com uma coluna BioRad-Aminex-HPX-87H (300.0 mm X 7.8 mm) e detectores de índice de refração (Shimadzu RID-20A) e arranjo de diodo (Shimadzu SPD-10A), usando como fase móvel uma mistura acetonitrila e uma solução aquosa de H₂SO₄ 0,005 mol L⁻¹. A quantificação dos produtos formados foi realizada através da curva de calibração dos padrões da reação, pela integração das bandas em 240 nm.

Para as reações e fluxo, é comum expressar os dados catalíticos pelo tempo de contato entre os reagentes e o leito catalítico, esse tempo (W/F) foi calculado como mostra a (Equação 5).

$$\frac{W}{F} = \frac{g_{cat}}{f_{HMF}}$$

(Equação 5)

Onde:

W = massa do catalisador utilizado / g;

f_{HMF} = fluxo da solução de HMF / mol min⁻¹

4.3.2. Reações em batelada

As reações também foram realizadas no sistema em batelada com o auxílio de um reator de alta pressão mostrado na FIGURA 13. Adicionou-se 15 mL de uma solução de HMF em metanol, na concentração desejada, ao reator contendo 200 mg do catalisador previamente reduzido, no caso dos materiais de cobre. Posteriormente o reator foi purgado com Ar (para remover todo o O₂ do

sistema e manter uma atmosfera inerte dentro do reator) e pressurizado até a pressão desejada, utilizando esse mesmo gás. O aquecimento foi realizado em um banho de óleo e a temperatura utilizada nas reações foi na faixa 215-230 °C, sendo a agitação realizada com o auxílio de uma barra magnética.



FIGURA 13. Sistema utilizado para as reações em batelada.

Após o término da reação, resfriou-se o reator e a mistura reacional foi analisada da mesma forma descrita na seção anterior (4.3.1).

O cálculo da conversão de HMF foi realizado como descrito na (Equação 6) e a seletividade a um determinado produto foi calculada pela (Equação 7).

$$X_{HMF} = \frac{[HMF]_i - [HMF]_f}{[HMF]_i} \times 100 \%$$

(Equação 6)

Onde:

 X_{HMF} = Conversão de HMF; $[HMF]_i$ = concentração de HMF no início da reação; $[HMF]_f$ = concentração de HMF no fim da reação.

$$S_p = \frac{C_p}{[HMF]_i - [HMF]_f} \times 100 \%$$

(Equação 7)

Onde:

 S_p = Seletividade ao produto de interesse; C_p = concentração do produto de interesse; $[HMF]_i$ = concentração de HMF no início da reação; $[HMF]_f$ = concentração de HMF no fim da reação.

5. Resultados e Discussão

5.1. Síntese e caracterização

Os catalisadores de cobre suportados em óxido de magnésio e zircônia monoclinica foram sintetizados pelo método de impregnação úmida incipiente, pois os materiais produzidos por essa metodologia, quando aplicados a reação de desidrogenação do etanol, apresentaram excelentes resultados [78,80,87,88,94]. Já para a síntese da Cu/SiO₂, o método empregado foi o de evaporação de amônia, pois ele promove a formação da fase cobre filossilicato, com estrutura lamelar, aumentando a dispersão metálica e estabilidade do catalisador, favorecendo a atividade catalítica desse sólido [90].

Já os catalisadores de ouro foram preparados pelo método de deposição-precipitação, que envolve a deposição do Au por meio de interações eletrostáticas entre complexos aniônicos de ouro e o suporte, que se encontra em uma suspensão aquosa [91,95]. Essa espécie de ouro só é encontrada em pH > 6 [96], logo a deposição desse metal em SiO₂ é dificultada, uma vez que a sílica apresenta ponto isoelétrico abaixo de 5, ou seja, no pH da síntese, sua estrutura está carregada negativamente e portanto, repele o complexo de ouro, dificultando a impregnação do Au nesse suporte. Por esse motivo, a metodologia de síntese das Au/SiO₂ envolveu o uso do agente redutor NaBH₄, que promoveu a redução das espécies de Au em solução, formando pequenas partículas metálicas, com sua posterior deposição sobre o suporte [92].

De acordo com a literatura para a conversão de etanol em acetato de etila, a atividade de ouro por sítio catalítico é consideravelmente mais alta do que a do cobre [15]. Por isso, uma carga de 1-5 % em massa de Au é utilizada nos catalisadores, enquanto para os materiais de Cu, esse valor é acima de 10%. Além disso, as nanopartículas de cobre são ativas quando existentes como partículas grandes, enquanto as de ouro apresentam melhores atividades em tamanhos menores. Como uma maior carga de metal promove a formação de partículas cada vez maiores, é necessário um teor mais alta de Cu do que de Au.

5.1.1. ICP-OES

O teor real de metal nesses materiais foi avaliado pela técnica de ICP-OES e os resultados para os catalisadores de Au estão sumarizados na TABELA 1. A nomenclatura dos catalisadores foi dada de acordo com a carga real de metal nos materiais.

TABELA 1. Resultados de ICP-OES para os catalisadores de Au

Suporte	Carga Au_{nominal} / %m/m	Carga Au_{real} / %m/m	Nomenclatura do Catalisador
m-ZrO ₂	1	0,73 ± 0,03	0,7Au/m-ZrO ₂
m-ZrO ₂	2	1,01 ± 0,03	1,0Au/m-ZrO ₂
m-ZrO ₂	3	1,6 ± 0,2	1,6Au/m-ZrO ₂
m-ZrO ₂	5	2,3 ± 0,2	2,3Au/m-ZrO ₂
SiO ₂	1	0,58 ± 0,04	0,6Au/SiO ₂
SiO ₂	2	1,3 ± 0,2	1,3Au/SiO ₂
SiO ₂	3	1,9 ± 0,2	1,9Au/SiO ₂
SiO ₂	5	3,2 ± 0,2	3,2Au/SiO ₂
MgO	1	0,18 ± 0,01	
MgO	2	0,21 ± 0,02	0,2Au/Mg(OH) ₂
MgO	3	0,21 ± 0,01	
MgO	5	0,28 ± 0,01	0,3Au/Mg(OH) ₂

Como é possível observar pelos dados acima, o teor real de ouro nos catalisadores ficou bem abaixo do esperado. As diferenças mais significantes foram encontradas quando óxido de magnésio foi empregado como suporte. Essa discrepância entre valor nominal e real pode ser explicado pelo pH de síntese utilizado.

Haruta e Zanella *et al.* relataram que a eficiência do método de

deposição-precipitação tem relação direta com o pH do meio, [97,98]sendo que uma maior eficiência na deposição de Au é alcançada quando o pH da síntese é próximo ao ponto isoelétrico do oxido utilizado. Nessa condição, os sítios disponíveis para nucleação -grupos carregados positivamente- na superfície do suporte são maximizados, enquanto em pH acima do ponto isoelétrico, esses sítios tendem a diminuir.

Como o ponto isoelétrico da m-ZrO₂ está na faixa de 6.0-7.0 e da sílica entre 1.0-2.0 [99,100] e o pH da síntese foi mantido em 8.0, a disponibilidade de sítios para nucleação das espécies aniônicas [Au(OH)_nCl_{4-n}] (sendo n dependente do pH do meio) é limitada, o que explica o baixo teor de ouro obtido para as amostras de Au/SiO₂ e Au/m-ZrO₂.

No caso da sílica, observou-se uma deposição de Au superior à zircônia e isso pode estar relacionado com o uso do agente redutor (NaBH₄). O uso do agente redutor, costumeiramente, é evitado para a deposição do Au, pois leva a formação de nanopartículas maiores [92]. Porém, no caso da sílica, seu uso é inevitável, pois do contrário uma quantidade muito baixa de Au é depositado.

Quando MgO foi utilizado como suporte, o pH durante a deposição de Au se manteve em 11,0. Esse valor mais elevado de pH foi utilizado, devido ao caráter básico desse sólido, que quando adicionado ao meio reacional, elevava rapidamente o pH do sistema de 8.5 para 11.0. Uma vez que esse valor se encontra abaixo de 12.0, que é o ponto isoelétrico do óxido de magnésio, [99,100] (Mg(OH)₂ tem um valor bem próximo) o baixo teor de Au observado pode estar relacionado ao aumento da solubilidade das espécies de [Au(OH)_nCl_{4-n}] com o aumento do pH do meio[101].

Em relação aos catalisadores de Cu, os teores do metal obtidos por ICP são mostrados na TABELA 2. A impregnação desse metal nas amostras ficou abaixo do teor nominal da síntese, para todos os suportes. Por isso, a nomenclatura dos catalisadores foi dada de acordo com a carga real de metal nos materiais.

Para os catalisadores Cu/SiO₂ a diferença entre carga real e nominal

de metal se deve ao método de síntese utilizado. Nesse pH, o precursor de cobre reage formando o complexo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ que interage com a sílica. Porém, essa formação envolve um equilíbrio químico com os íons precursores Cu^{2+} e NH_3 , fazendo com que a deposição de cobre não seja completa [102,103], o que resultou em teores reais de cobre abaixo do esperado.

TABELA 2. Resultados de ICP-OES para os catalisadores de Cu

Suporte	Carga Cu_{nominal} / %m/m	Carga Cu_{real} / %m/m	Catalisador
m-ZrO ₂	10	5,62 ± 0,1	5,6Cu/m-ZrO ₂
m-ZrO ₂	15	8,50 ± 0,2	8,5Cu/m-ZrO ₂
m-ZrO ₂	20	9,65 ± 0,3	9,7Cu/m-ZrO ₂
m-ZrO ₂	25	10,85 ± 0,4	10,9Cu/m-ZrO ₂
SiO ₂	10	7,7 ± 0,3	7,7Cu/SiO ₂
SiO ₂	15	11,7 ± 0,7	11,7Cu/SiO ₂
SiO ₂	20	12,5 ± 0,6	12,5Cu/SiO ₂
SiO ₂	25	15,1 ± 0,3	15,1Cu/SiO ₂
MgO	10	7,1 ± 0,3	7,1Cu/MgO
MgO	15	10,8 ± 0,3	10,8Cu/MgO
MgO	20	13,1 ± 0,5	13,1Cu/MgO
MgO	25	19,2 ± 0,6	19,2Cu/MgO

Já para os outros dois suportes, o método para inserção de cobre nos catalisadores foi a impregnação úmida incipiente. Esse tipo de impregnação consiste em colocar o suporte em contato com uma solução de concentração adequada, correspondente em quantidade, ao volume total de poros conhecidos, ou um pouco menos que esse valor [104,105], exigindo um controle da temperatura para evaporar o solvente. Sendo esse controle, assim como, a solubilidade do precursor na solução e a transferência de massa para os poros do

material, os parâmetros que controlam a concentração máxima de metal impregnado [104,105].

Os resultados de ICP reportaram uma grande discordância entre os teores teóricos e reais de Cu nos catalisadores suportados em magnésia e zircônia monoclinica, o que pode ser atribuído a erros experimentais durante o preparo, existindo duas possíveis causas: (i) a concentração do sal de cobre na solução estava baixo do necessário e/ou (ii) quantidade de solução utilizada foi inferior a necessária. Por outro lado, os valores encontrados podem ser atribuídos a erros experimentais relacionados a abertura das amostras para a análise de ICP, sendo necessária uma melhor avaliação sobre o teor de metal nos catalisadores.

5.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

As análises DRX foram realizadas nos catalisadores calcinados. Como mostrado na FIGURA 14, do DRX das Au/m-ZrO₂ apresentam picos referentes a fase monoclinica da zircônia, com os picos característicos em $2\theta = 28,2$ e $31,5^\circ$ [88,106], isso evidencia que a adição do metal não levou a nenhuma mudança na fase do suporte. Por outro lado, nenhum pico referente ao Au na forma metálica ou de óxido foi observado, indicando que as partículas são muito pequenas para serem identificadas pela técnica [88,106,107].

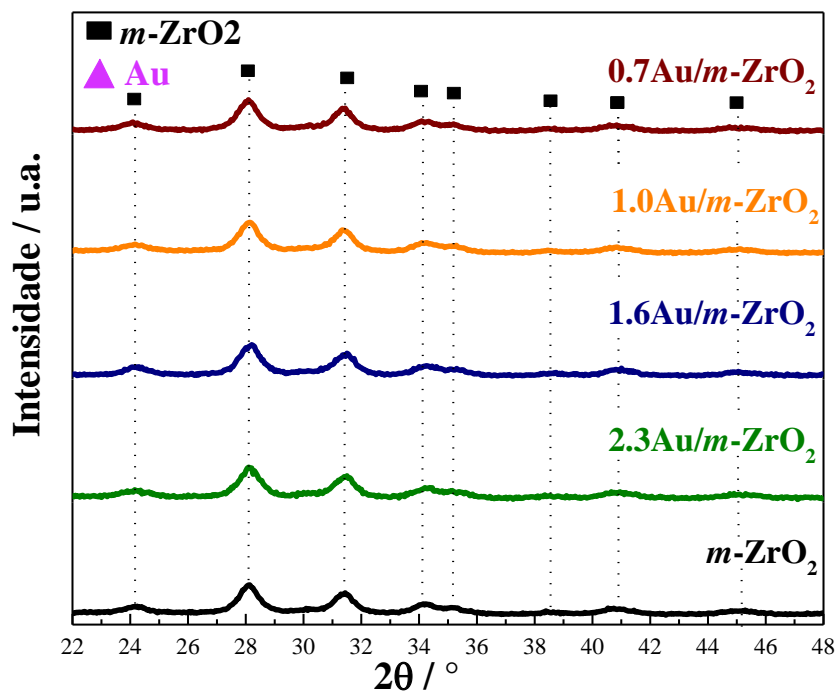


FIGURA 14. Difratoigramas de Raios-X para as amostras de Au/m-ZrO₂

A FIGURA 15 mostra o perfil de difração para os catalisadores de Au/SiO₂ com diferentes cargas metálicas e para a sílica pura. Em todos os difratogramas foi possível observar um pico largo em $2\theta = 22^\circ$, característico da sílica amorfa [92]. Diferente do ocorrido para a série Au/m-ZrO₂, quando SiO₂ foi utilizado como suporte, o perfil de difração dessas amostras apresentou picos em $2\theta = 38,4^\circ, 44,8^\circ, 64,2^\circ$ e $77,5^\circ$ que são característicos de Au metálico [92], sendo mais intensos nos dois maiores teores de ouro (1,9 e 3,2 %). Logo, é possível inferir que para os catalisadores Au/SiO₂, as nanopartículas de ouro formadas são maiores que as Au/m-ZrO₂, sendo detectáveis por DRX, ou ainda, essas nanopartículas estão aglomeradas no suporte, ou seja, pouco dispersas sobre a superfície, o que está de acordo com a metodologia de síntese utilizada [92].

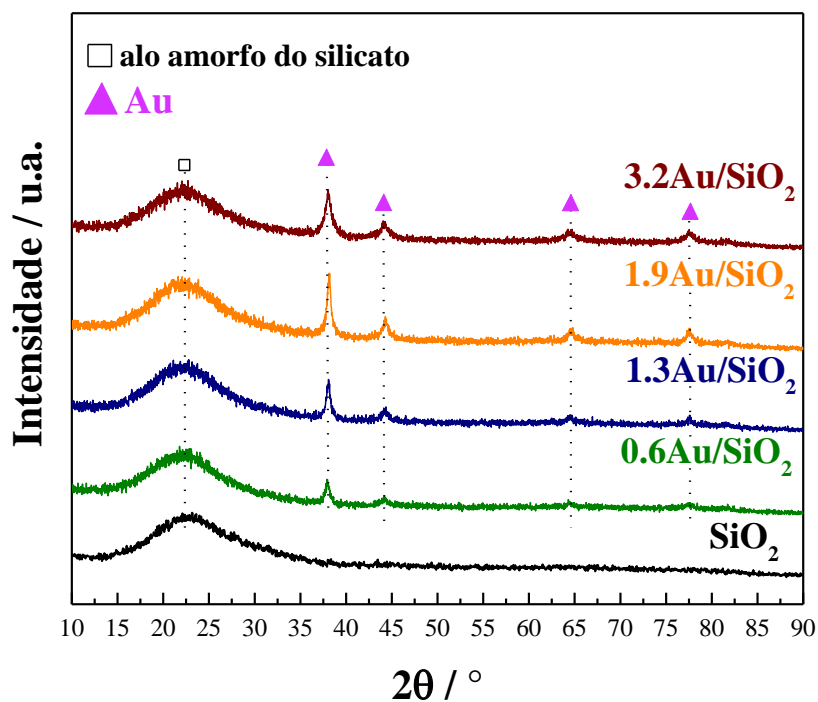


FIGURA 15. Difratomogramas de Raios-X para as amostras de Au/SiO₂

Já para os catalisadores que utilizaram óxido de magnésio como suporte, deram origem aos materiais Au/Mg(OH)₂, como observado na FIGURA 16. Essa modificação é atribuída a hidrólise do MgO durante o processo de deposição das nanopartículas de Au, formando o hidróxido de magnésio [108]. Por esse motivo, os difratogramas dos catalisadores contendo ouro (0.2Au/Mg(OH)₂ e 0.3Au/Mg(OH)₂) só apresentaram picos de difração referentes a fase hexagonal do Mg(OH)₂ [108].

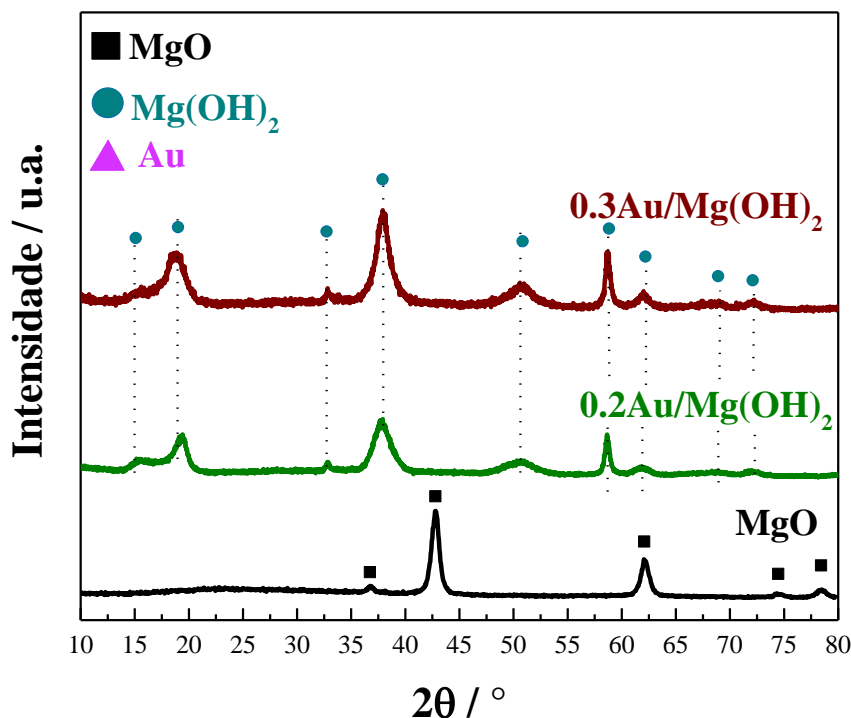


FIGURA 16. Difratomogramas de Raios-X para as amostras de Au/Mg(OH)₂

Além disso, esses catalisadores apresentaram uma baixa deposição de ouro, como mostrado pelos resultados de ICP-OES, pois os materiais que nominalmente teriam 1, 2 e 3 %m/m, resultaram em um teor real de 0.2 % e como a Figura A1 do apêndice mostra, esses três catalisadores possuem um padrão de difração idênticos. Assim sendo, 1Au/Mg(OH)₂, 2Au/Mg(OH)₂ e 3Au/Mg(OH)₂ foram considerados como o mesmo material 0.2Au/Mg(OH)₂.

A formação do hidróxido de magnésio, durante a deposição do ouro, pode ser facilmente revertida com a calcinação do material depois de seco. O catalisador 0.3Au/Mg(OH)₂ foi calcinado sob fluxo de O₂ a 300 °C, e o resultado de DRX pós calcinação mostrado na FIGURA 17 evidencia a restauração da estrutura do MgO, como reportado anteriormente [108], porém é possível observar que ocorre o alargamento dos picos no DRX, para o material calcinado, o que significa uma fase de MgO menos cristalina, com orientação preferencial.

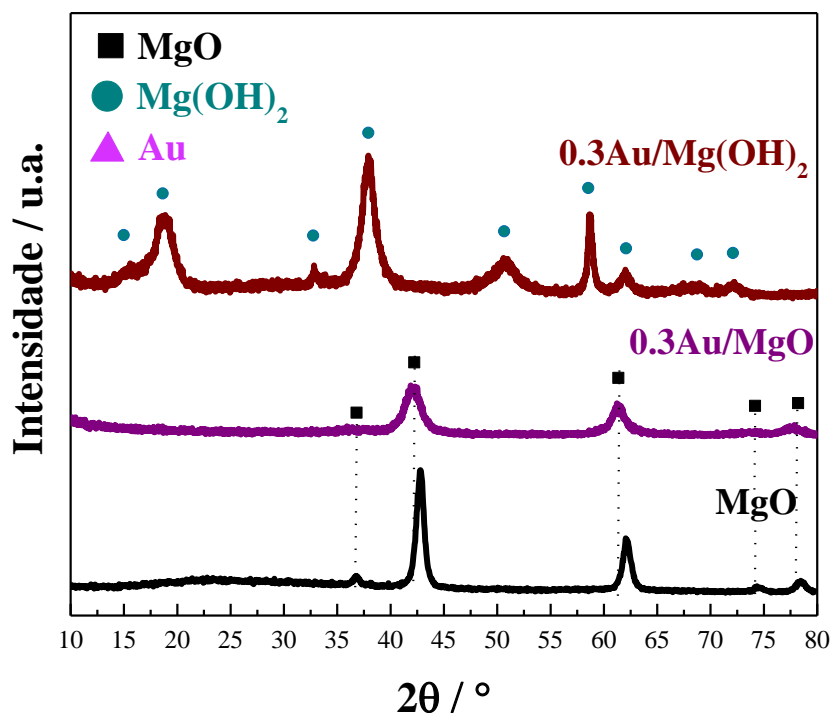


FIGURA 17. Difratogramas de Raios-X da amostra antes de calcinar: $0.3\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2$, depois de calcinar a $300\text{ }^\circ\text{C}$: $0.3\text{Au}/\text{MgO}$ e do suporte puro: MgO .

Outra informação relevante, é que mesmo após a calcinação desse material, não foram detectados picos referente a formação de espécies de ouro, o que é bem interessante, pois as nanopartículas de Au, quando submetidas a calcinação em temperaturas acima de $250\text{ }^\circ\text{C}$ tendem a se aglomerar [106]. Porém, a ausência de nanopartículas aglomeradas detectáveis por DRX pode ser decorrência, apenas, da baixa concentração de ouro ou ainda, da presença de nanopartículas de ouro bem dispersas sobre o MgO , uma vez que esse material também apresentou coloração roxa, característica de nanopartículas de Au metálicas [92].

Os difratogramas de raios-X para as amostras de Cu suportado em $m\text{-ZrO}_2$, assim como do suporte puro, são mostrados na FIGURA 18, sendo as linhas de difração em $2\theta = 24,2\text{ }^\circ$, $28,2\text{ }^\circ$, $31,4\text{ }^\circ$, $34,3\text{ }^\circ$ e $40,9\text{ }^\circ$ referentes a fase monoclinica da zircônia [88]. Já os picos nos ângulos $2\theta = 35,5\text{ }^\circ$ e $38,7\text{ }^\circ$ estão presentes em todas as amostras (inclusive no suporte puro), porém nos

catalisadores impregnados com cobre, a intensidade desses sinais aumenta proporcionalmente com o aumento do teor de cobre. Isso acontece, pois os picos correspondentes ao CuO cristalino coincidem com picos característicos da zircônia na fase monoclínica [88].

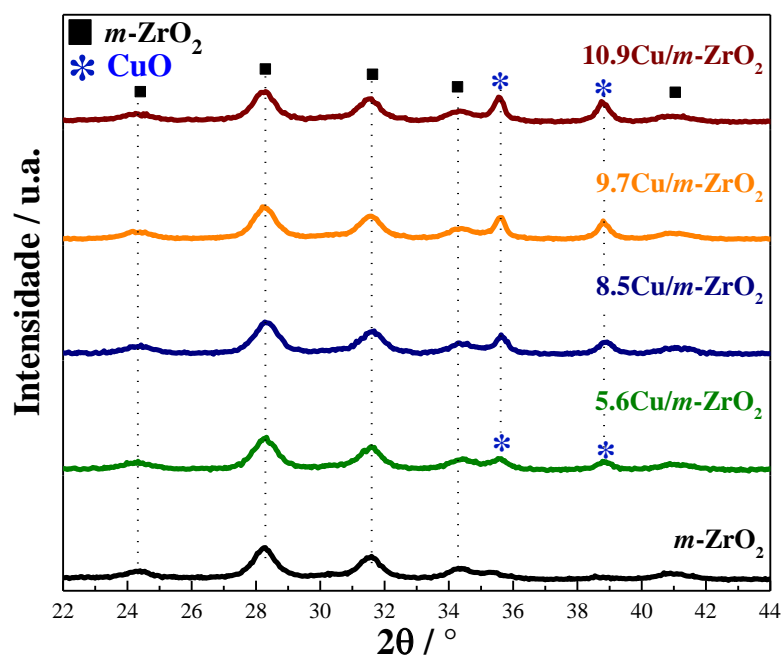


FIGURA 18. Difratoogramas de Raios-X para as amostras de Cu/m-ZrO₂

A presença de CuO nos materiais, se deve ao fato das análises serem feitas sem prévia redução das amostras, logo a formação de nanopartículas de óxido de cobre é detectada, ao invés de cobre metálico, que só é formado durante sua redução. Além disso, as espécies de cobre podem estar organizadas sobre a superfície da zircônia na forma de nanopartículas grandes e aglomeradas, capazes de serem observadas por DRX.

Os catalisadores de cobre suportados em sílica e a sílica pura apresentam perfis de difração apresentados na FIGURA 19. Todos os difratogramas apresentam o pico largo em $2\theta = 22^\circ$, característicos da sílica amorfa. Além disso, os materiais impregnados com cobre não apresentam contribuições referentes ao CuO, mas possuem difrações atribuídas a espécies de cobre filossilicato (Cu-O-Si) de baixa cristalinidade em $2\theta = 30,9^\circ, 35,6^\circ, 57,3^\circ$

$^{\circ}$ e $63,1^{\circ}$ [90]. A ausência de sinais pertencentes ao CuO, independente do teor de cobre, é um indicativo da presença de nanopartículas de cobre pequenas e bem dispersas [109] nesse caso, as espécies filossilicatos de estrutura lamelar, o que está de acordo com o método de síntese utilizado para esses catalisadores [90] e diferente do encontrado para Cu/m-ZrO₂.

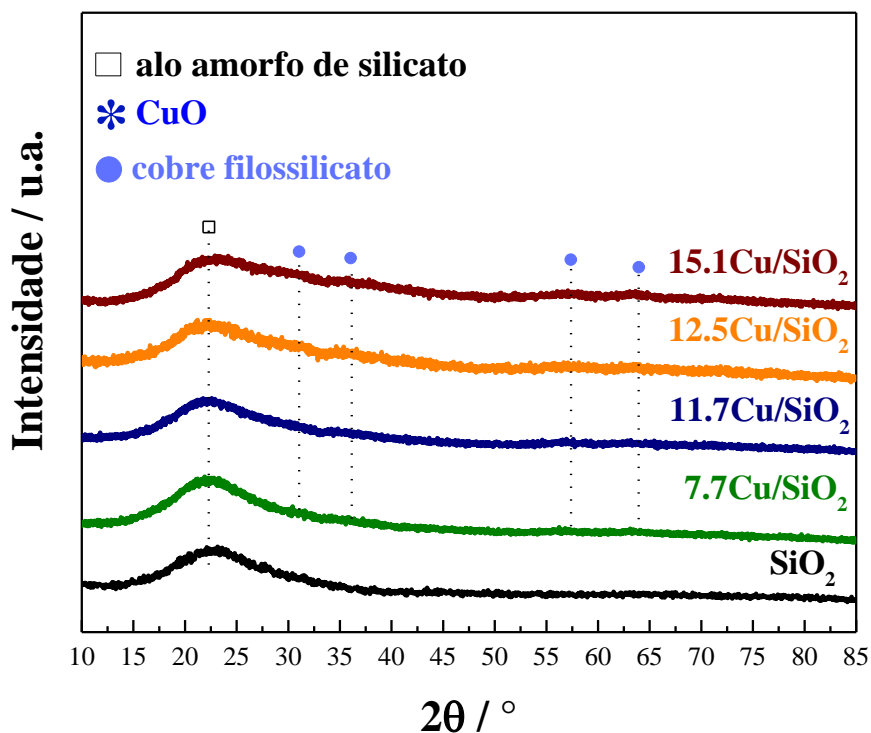


FIGURA 19. Difractogramas de Raios-X para as amostras de Cu/SiO₂

Nas amostras de cobre suportados em óxido de magnésio, a FIGURA 20 (A) mostra que após a impregnação do metal, a estrutura do suporte se mantém inalterada, com picos em $2\theta = 36,8^{\circ}$, $42,8^{\circ}$, $62,2^{\circ}$, $74,7^{\circ}$ e $78,5^{\circ}$ característicos do MgO [108]. Como todos os catalisadores de Cu são calcinados após a síntese, não foram detectados picos da fase hexagonal do Mg(OH)₂, pois caso tenha sido formado, retornou para a forma de óxido durante a calcinação a 550°C .

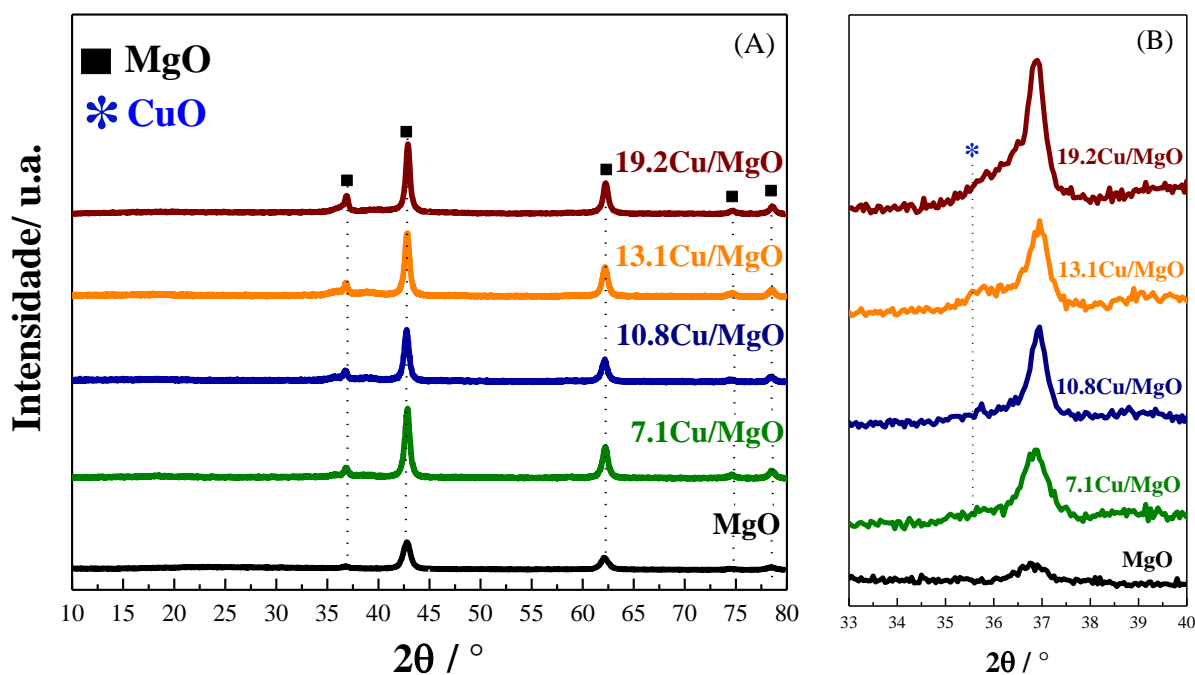


FIGURA 20. Difractogramas de Raios-X para as amostras Cu/MgO (A) região de 33-40 ° ampliada (B).

Em um primeiro momento, não são observados picos referentes a CuO, porém a FIGURA 20 (B), que é uma ampliação da região 2θ entre 33-40 °, mostra uma pequena contribuição em 35,5 ° atribuída a formação de óxido de cobre [110], sendo mais evidente nos dois maiores teores de metal (13.1 e 19.2 % de Cu). Então, pode-se dizer que esses materiais possuem nanopartículas bem dispersas sobre o suporte, com a presença de algumas nanopartículas um pouco maiores, porém não tão grandes e/ou aglomeradas como para a série Cu/m-ZrO₂.

5.1.3. Fisissorção de N₂ a -196 °C

Os resultados de área superficial específica e volumes de poro para a zircônia monoclinica pura e seus catalisadores de Cu e Au são apresentados na TABELA 3. A m-ZrO₂ utilizada foi uma comercial e os resultados obtidos estavam de acordo com o fornecido pelo fabricante ($S_{\text{BET}} > 85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $V_p = 0,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) [111].

TABELA 3. Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_p) para os catalisadores suportados em m-ZrO₂

Catalisador	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
m-ZrO ₂	105,8 ± 0,2	0,29
5.6Cu/m-ZrO ₂	87,8 ± 0,2	0,24
8.5Cu/m-ZrO ₂	83,4 ± 0,2	0,21
9.7Cu/m-ZrO ₂	78,7 ± 0,2	0,20
10.9Cu/m-ZrO ₂	76,0 ± 0,2	0,20
1.0Au/m-ZrO ₂	77,3 ± 0,2	0,26
2.3Au/m-ZrO ₂	74,3 ± 0,1	0,24

A impregnação de cobre na m-ZrO₂ levou a propriedades texturais inferiores quando comparado com o suporte puro, sendo possível observar que o aumento do teor de Cu, leva a uma diminuição na S_{BET} e do V_p , causado por obstrução de poros pelas espécies óxido de cobre. Além disso, pode-se inferir que quando mais alta a carga de cobre sobre esse suporte, mais aglomerados estão as nanopartículas. Para os catalisadores Au/m-ZrO₂, também foi possível observar uma pequena diminuição da área superficial e no V_p após a deposição do ouro, demonstrando uma pequena obstrução dos poros.

A TABELA 4 apresenta os dados de área superficial e volume de poro para os catalisadores de ouro e cobre suportados em sílica, bem como para o suporte puro. É possível observar que após a deposição do metal (Au e Cu), ocorre uma diminuição da S_{BET} e do volume de poros. A menor área superficial significa uma alteração na estrutura do silicato ao término da impregnação, que pode ser ocasionado pela hidrólise parcial da sílica em pH alcalino, em espécies $\text{Si}(\text{OH})_{4-x}(\text{O}^-)_x$ que são solúveis, ficando em solução após a adição dos metais ou pela agregação de algumas partículas metálicas nos poros, reduzindo a porosidade das amostras, o que está de acordo com a diminuição do volume de poros dos catalisadores metálicos. Além disso, o aumento na área superficial BET com o

aumento do teor de cobre, pode ser explicado pela formação de uma maior quantidade de espécies de cobre filossilicato, que possui uma área superficial específica maior, devido a sua estrutura lamelar [112,113]. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Van Der Grift *et al.* [114], que observaram um aumento na S_{BET} com o aumento da carga de Cu nos catalisadores sintetizados pelo método de evaporação de amônia, relacionado a geração de mais espécies de cobre filossilicato.

TABELA 4. Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_p) para os catalisadores suportados em SiO_2

Catalisador	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
SiO_2	$604,7 \pm 1,3$	1,09
7.7Cu/ SiO_2	$199,3 \pm 0,6$	0,66
15.1Cu/ SiO_2	$296,3 \pm 0,9$	0,55
1.3Au/ SiO_2	$224,3 \pm 0,4$	0,67
3.2Au/ SiO_2	$249,6 \pm 0,9$	0,70

Por fim, a TABELA 5 apresenta os resultados para os catalisadores suportados em magnésia. O catalisador de ouro ($0.3\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2$) mostrou uma diminuição na área superficial e um aumento do V_p , em comparação com o suporte puro. Para esse material, essas alterações ocorrem, pois após a deposição do ouro, a estrutura formada é outra, de hidróxido de magnésio e não mais de MgO. Já para os materiais de cobre suportados em MgO, pode-se observar uma diminuição de S_{BET} e V_p com a impregnação de Cu e esse decréscimo é maior, quanto mais alta é a carga de metal sobre esse suporte. Essa tendência sugere que as espécies de cobre estão altamente dispersas nesse suporte, havendo um decréscimo da área superficial específica devido ao bloqueio de microporos [115,116].

TABELA 5. Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_p) para os catalisadores suportados em MgO

Catalisador	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
MgO	$92,7 \pm 0,8$	0,21
7.1Cu/MgO	$28,9 \pm 0,7$	0,15
19.2Cu/MgO	$16,9 \pm 0,6$	0,12
0.3Au/Mg(OH) ₂	$63,8 \pm 0,7$	0,24

5.1.4. Redução a temperatura programada em H₂ (TPR-H₂)

A redução a temperatura programada em H₂ (TPR-H₂) é utilizada para a obtenção do perfil de redução das espécies metálicas e grau de interação entre o suporte e a fase oxidada do metal a ser ativado. Além disso, é possível a identificação da formação de subóxidos estáveis em elevadas temperaturas, que podem ter atividade catalítica [117].

Com relação aos catalisadores de ouro, os perfis de redução para os materiais Au/SiO₂, assim como da sílica pura, são mostrados na FIGURA 21. É possível observar a ausência de sinais de consumo de hidrogênio, indicando que as espécies de Au sobre esse suporte são todas de ouro metálico (Au⁰), resultado que já era esperado, pois durante a síntese desse material, foi usado um agente redutor (NaBH₄) que reduz todo o precursor de ouro, formando nanopartículas de Au⁰ em solução para sua futura deposição no suporte. Além disso, os perfis de redução encontrado para esses materiais, estão de acordo com resultados reportados anteriormente[118,119].

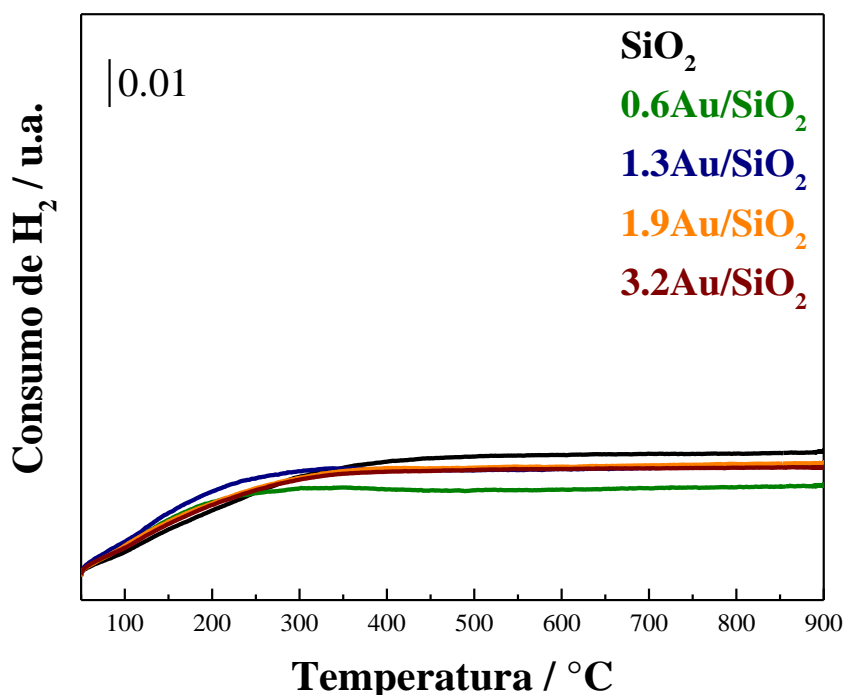


FIGURA 21. Perfis de redução das amostras Au/SiO₂ com diferentes teores de ouro e do suporte puro.

Considerando a séries de catalisadores Au/m-ZrO₂, o perfil do TPR (FIGURA 22) é bastante similar ao das amostras de Au/SiO₂. Porém, para a Au/m-ZrO₂, observa-se um sinal de consumo de hidrogênio pouco intenso em 550 °C, que aumenta de intensidade com o aumento do teor de ouro na superfície da m-ZrO₂. Kotolevich *et al.* demonstraram que a redução do Au³⁺ (proveniente do precursor de ouro) para Au⁰ ocorre em temperaturas de 100-250 °C [120], logo essa redução a elevada temperatura, presente na FIGURA 22, não pode ser associada a presença de espécies de Au³⁺ nesse suporte. Além disso, Zhang *et al.* relataram que temperaturas um pouco acima de 400 °C seriam suficientes para promover a completa redução de espécies catiônicas de ouro a Au⁰ [121].

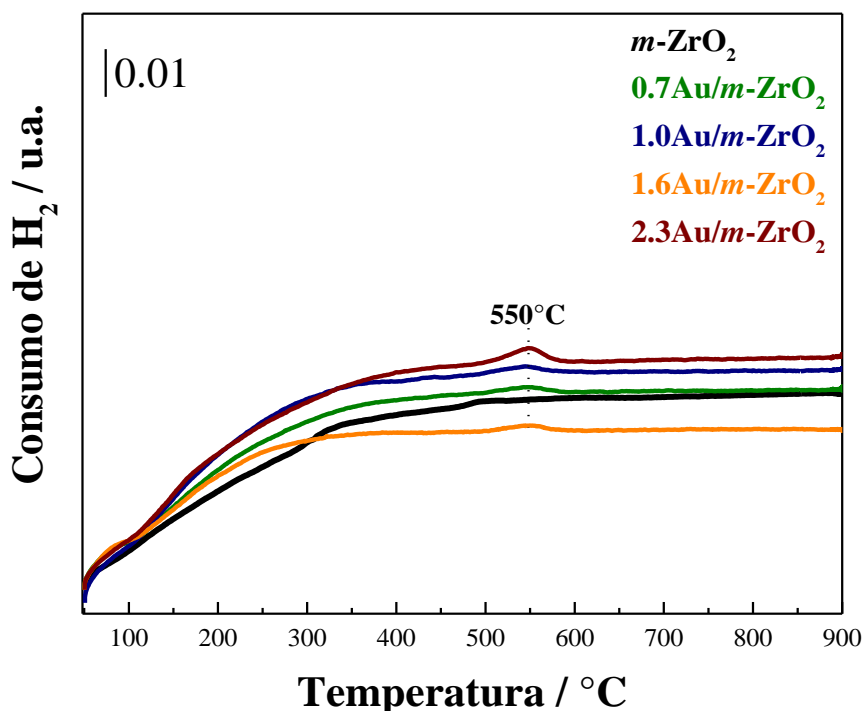


FIGURA 22. Perfis de redução das amostras Au/m-ZrO₂ com diferentes teores de ouro e do suporte puro.

Colaborando para a hipótese de que o sinal a 550 °C não é pertencente a redução de espécies de ouro, Sermon *et al.* concluíram que para amostras contendo menos de 1 %m/m de ouro, apenas uma secagem (independentemente de ser ao ar ou a vácuo) a temperaturas tão baixas quanto 120 °C, é suficiente para promover a redução das espécies de Au a ouro metálico, evidenciando o caráter autorredutor desse metal [122]. O trabalho de Kotolevich *et al.*[120] também relatou a existência de espécies reduzidas de ouro, logo após a síntese do material, sendo esse fato evidenciado pela coloração roxa dos catalisadores [92,120,122].

Considerando a coloração roxa dos catalisadores obtidos nesse trabalho e ao caráter autorredutor apresentado para as nanopartículas de ouro, pode-se definir o pico de redução em 550 °C pertencente a redução parcial (< 3%) de Zr⁴⁺ a Zr³⁺no suporte [120,121,123,124], promovida pelas espécies de ouro, uma vez que o suporte puro não apresenta esse pico.

Por fim, os perfis de redução para os catalisadores Au/Mg(OH)_2 , assim como para o suporte puro (MgO), são mostrados na FIGURA 23. Para o óxido de magnésio puro, não houve picos de consumo de H_2 , os materiais com ouro, porém, apresentaram dois picos, em altas temperaturas, um em $400\text{ }^\circ\text{C}$ e outro em $430\text{ }^\circ\text{C}$. Assim como no caso dos catalisadores Au/m-ZrO_2 , os materiais em hidróxido de magnésio apresentaram a coloração roxa, sendo um indicativo da formação de nanopartículas de ouro metálico. Além disso, Margitfalvi *et al.* [125] reportaram, novamente, o caráter autorredutor do Au, quando em contato com o óxido ou com o hidróxido de magnésio.

Outro ponto a se destacar, é que esses materiais possuem um teor de ouro muito menor que os Au/m-ZrO_2 , porém, a intensidade de consumo de H_2 é muito maior para os Au/Mg(OH)_2 , fato que indica alguma modificação na superfície desse material, levando a um maior consumo de H_2 .

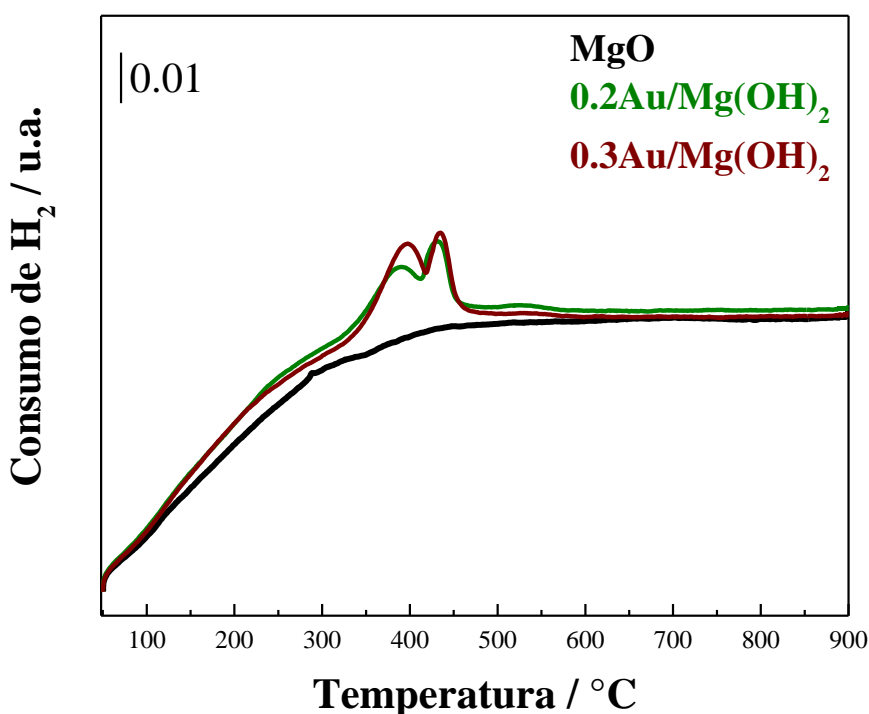


FIGURA 23. Perfis de redução das amostras Au/Mg(OH)_2 com diferentes teores de ouro e do suporte puro (MgO).

Dos trabalhos publicados anteriormente [125–127] na caracterização de catalisadores de ouro em MgO ou Mg(OH)₂, nenhum apresentou perfis de redução como os descritos nesse trabalho, o que dificulta o entendimento desses resultados. Por outro lado, foi reportado na literatura [128–130] a possibilidade de formação de ligas metálicas entre ouro e magnésio (Au-Mg), o que poderia explicar os perfis de redução encontrados na FIGURA 23. Além disso, a formação de ligas seria uma possibilidade de modificação para esse material, quando aplicados em reação em altas temperaturas (400-500°C). Porém, os resultados de DRX não mostraram picos referentes a formação de uma liga Mg-Au.

Com relação a redução de nanopartículas de cobre suportadas em zircônia, diversos trabalhos reportaram [131–134] que a interação Cu-suporte tem efeito na temperatura em que ocorre a redução das espécies de Cu, sendo essa interação influenciada pelo teor e tamanho da nanopartícula no suporte, da dispersão do CuO, bem como sua cristalinidade e da morfologia da ZrO₂.

A redução de espécies CuO mássico, sem estar em contato com um suporte, ocorre à 320 °C [135], porém quando suportadas em zircônia, essas espécies reduzem em uma temperatura muito menor. A menor temperatura de redução foi atribuída a presença de cristalitos de CuO menores e mais dispersos sobre o suporte [10]. Logo, pode-se afirmar que nanopartículas pequenas reduzem em temperaturas menores que as nanopartículas maiores.

Porém, não é só o tamanho que interfere na temperatura de redução, a interação com o suporte é outro fator determinante. Considerando partículas de mesmo tamanho, as espécies que interagem mais fortemente com o suporte reduzem em temperatura mais elevada do que as espécies de fraca interação [136].

Outro ponto importante, é o alargamento de bandas no TPR e o deslocamento da T_{MAX} de redução para maiores temperaturas. Quando esses efeitos são observados, significa um aumento da cristalinidade das espécies de CuO, ou seja, a formação de nanopartículas de CuO cada vez maiores [136].

A FIGURA 24 mostra os perfis de redução para as amostras suportadas em m-ZrO₂ com diferentes teores de cobre. Foi possível observar que, nesses catalisadores o óxido de cobre reduz em duas regiões distintas de temperatura, destacando-se por duas principais regiões de consumo de H₂: (i) região a baixa temperatura, entre 125-180 °C, que pode ser atribuída a redução de nanopartículas altamente dispersas de cobre oxidado, ou a espécies com menores interações entre metal-suporte; e (ii) região a alta temperatura, entre 200-300 °C, geralmente associados a redução de espécies aglomeradas de CuO cristalizadas [87,88], ou a espécies pequenas interagindo mais fortemente com o suporte, do que as que reduzem entre 125-180 °C.

Outro aspecto que se pode destacar da FIGURA 24, é a presença de dois ombros: um em 150 °C, para todas as amostras, exceto a com maior teor de Cu e outro em maiores temperatura (\approx 270 °C), dessa vez presente em todos os catalisadores e que se torna mais largo quanto maior o teor de cobre. Esses ombros, evidenciam a heterogeneidade do material, que apresentam uma distribuição bimodal dos tamanhos de cristalitos CuO, ou ainda que uma parte das nanopartículas interagem fortemente e outra parte interage fracamente com o suporte [10].

Além disso, é possível observar um descolamento da T_{MAX} para maiores temperaturas conforme aumenta-se a carga de cobre, bem como o aumento do ombro em 270 °C, devido a uma aglomeração das nanopartículas, ou seja, menor dispersão das espécies de Cu. Essas suposições são sustentadas pelos valores de dispersão metálica aparente, para esses catalisadores, que diminuem com o aumento do teor de cobre (TABELA 6).

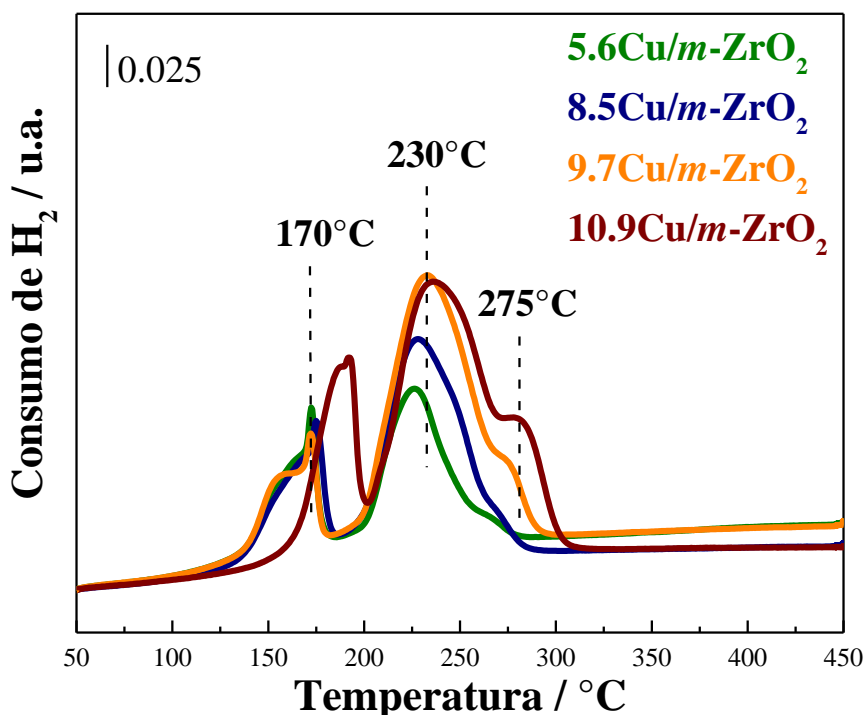


FIGURA 24. Perfis de redução das amostras Cu/m-ZrO₂ com diferentes teores de cobre.

O resultado do experimento de TPR-H₂ para os catalisadores Cu/SiO₂ são mostrados na FIGURA 25. Para todos os teores de cobre, foi observado apenas um pico de redução com T_{MAX} em 240 °C. Dong *et al.* relataram a presença de dois picos de redução para Cu/SiO₂ sintetizados pelo mesmo método utilizado nesse trabalho [90]. O sinal em temperatura mais baixa (210 °C), foi designado como pertencente a redução de espécies Cu²⁺ altamente dispersas, enquanto que um pico largo e menos intenso em 300 °C foi relacionado a redução de espécies Cu⁺ [90,137]. Outro trabalho [138] reportou que, quando sílica é utilizada como suporte, a redução de nanopartículas de CuO altamente dispersas ocorre a 250 °C e que essas espécies são mais facilmente reduzidas que o CuO *bulk*.

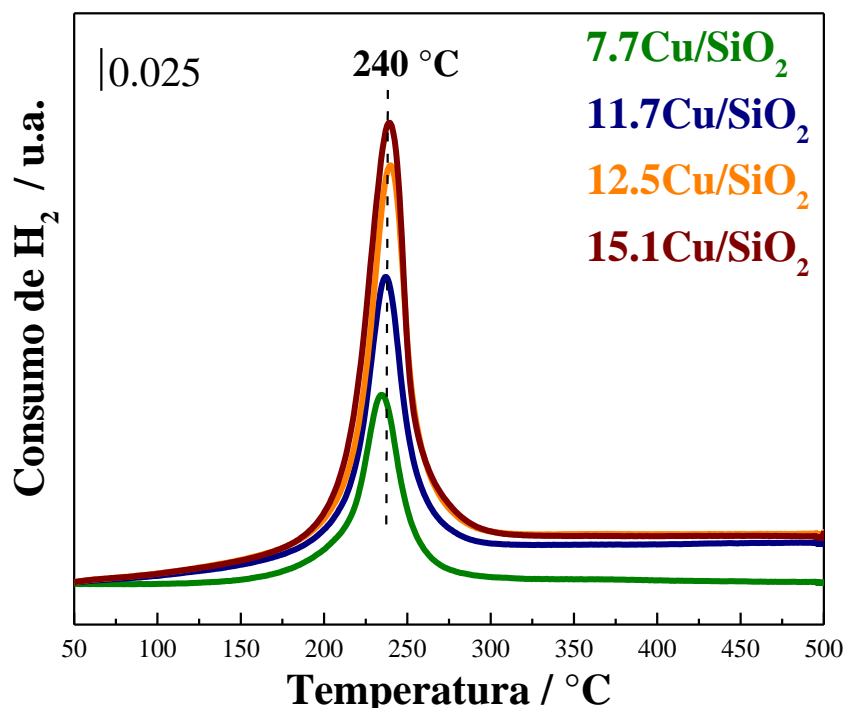


FIGURA 25. Perfis de redução das amostras Cu/SiO₂ com diferentes teores de cobre.

Como para os catalisadores Cu/SiO₂ só foi relatado um pico de consumo de hidrogênio (FIGURA 25), o sinal em 240 °C foi relacionado com a redução de espécies Cu²⁺ bem dispersas sobre a sílica, espécies essas obtidas pelo método de síntese utilizado, o de evaporação de amônia, que é benéfico a formação de nanopartículas de cobre altamente dispersas, prevenindo a aglomeração do Cu e devido a sua estrutura lamelar, aumenta a interação metal-suporte [90,137].

Por fim, os perfis de redução para Cu/MgO são mostrados na FIGURA 26 e estão de acordo com dados obtidos anteriormente [115,116]. Pois, assim como no caso das amostras de Cu/SiO₂, só foi possível detectar a presença de um pico de redução em ≈ 240 °C, relativos à redução de espécies altamente dispersas de Cu²⁺. Esse valor de T_{MAX} é deslocado para maiores temperaturas (260 °C) nos teores mais altos de Cu, o que significa a formação de partículas maiores de CuO, o que está de acordo com os dados obtidos por DRX (FIGURA 20(B)),

onde nas maiores cargas de metal, foi possível detectar a contribuição do pico de difração pertencente ao CuO.

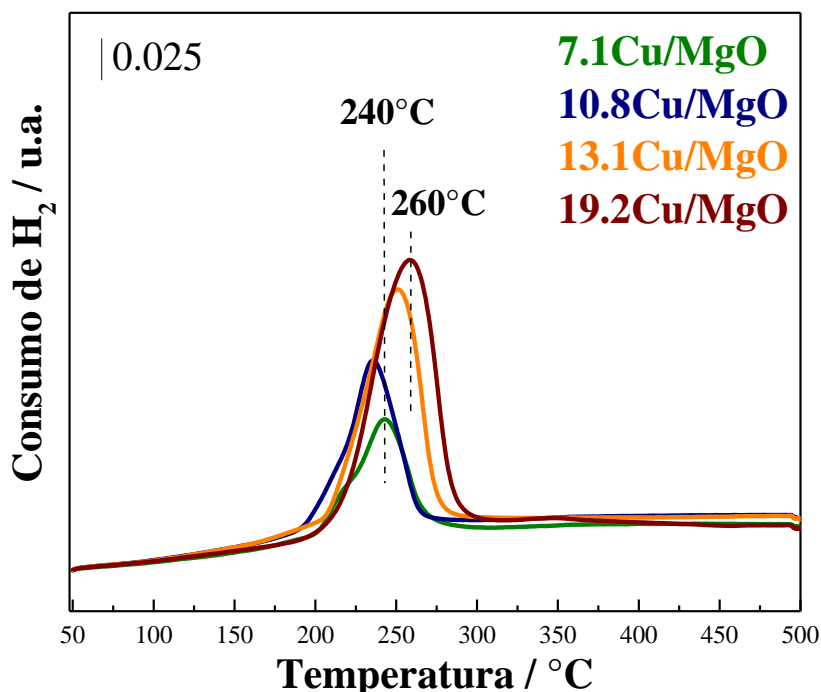


FIGURA 26. Perfis de redução das amostras Cu/MgO com diferentes teores de cobre.

Com os perfis de redução para os catalisadores de cobre, foi possível observar a grande influência do suporte na temperatura de redução das espécies metálicas, isso ocorre devido a interação metal-suporte, que pode ser mais fraca ou mais forte, dependendo do suporte. Por exemplo, foi possível notar a heterogeneidade das nanopartículas na superfície da zircônia, existindo mais de uma espécie de cobre com diferentes interações com o suporte (dois picos de redução no TPR), enquanto na sílica e na magnésia as espécies de cobre são mais homogêneas, possuindo só um tipo de partícula metálica (presença de apenas um pico de redução no TPR).

Além do perfil de redução das amostras, foi possível calcular a dispersão metálica do Cu sobre os suportes, por meio da titulação com N_2O . Nesse experimento, ocorre a redução do material a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (primeiro TPR- H_2), em

seguida é realizada a oxidação do catalisador com N_2O a $50\text{ }^\circ\text{C}$ (oxidação parcial) e por fim, uma nova redução com H_2 é realizada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (segundo TPR- H_2). O cálculo é realizado como descrito na (Equação 4) e os resultados sumarizados na TABELA 6.

TABELA 6. Dispersão metálica aparente (D_{Cu^0}) calculada pela titulação por N_2O

Catalisador	D_{Cu^0} / %
5.6Cu/m-ZrO ₂	17
8.5Cu/m-ZrO ₂	15
9.7Cu/m-ZrO ₂	15
10.9Cu/m-ZrO ₂	9
7.7Cu/SiO ₂	31
11.7Cu/SiO ₂	28
12.5Cu/SiO ₂	28
15.1Cu/SiO ₂	17
7.1Cu/MgO	60
10.8Cu/MgO	57
13.1Cu/MgO	46
19.2Cu/MgO	32

A dispersão aparente das nanopartículas metálicas seguiu a mesma tendência, independente do suporte utilizado: quanto maior o teor de metal nas amostras, menor é sua dispersão sobre o suporte (FIGURA 27). Além disso, é possível observar que a dispersão do Cu/m-ZrO₂ é a menor entre os três óxidos utilizados, indo de acordo com dados obtidos anteriormente por DRX e TPR. Os difratogramas dessa série de catalisadores (FIGURA 18) foram os únicos que apresentaram picos de difração bem definidos referentes a fase CuO, em todos os teores de cobre, sugerindo que existem nanopartículas maiores nesses materiais (detectáveis por DRX). Observando, agora os resultados de TPR- H_2 (FIGURA

24) desses catalisadores, foram detectados dois picos de redução de Cu, sendo o em maior temperatura (240 °C) atribuído a redução de espécies de CuO grandes, de fraca interação com suporte. Observa-se que esse pico de redução aumenta de intensidade com o aumento do teor de cobre e que, em contrapartida, o valor de D_{Cu^0} diminui, ou seja, esse sinal em 240 °C encontrado no TPR, pode ser realmente atribuído a formação de nanopartículas de CuO grandes, causando aglomeração na superfície do suporte e conseqüentemente, diminuindo a dispersão metálica. Por fim, a aglomeração das nanopartículas leva a formação de partículas maiores, que são detectáveis por DRX.

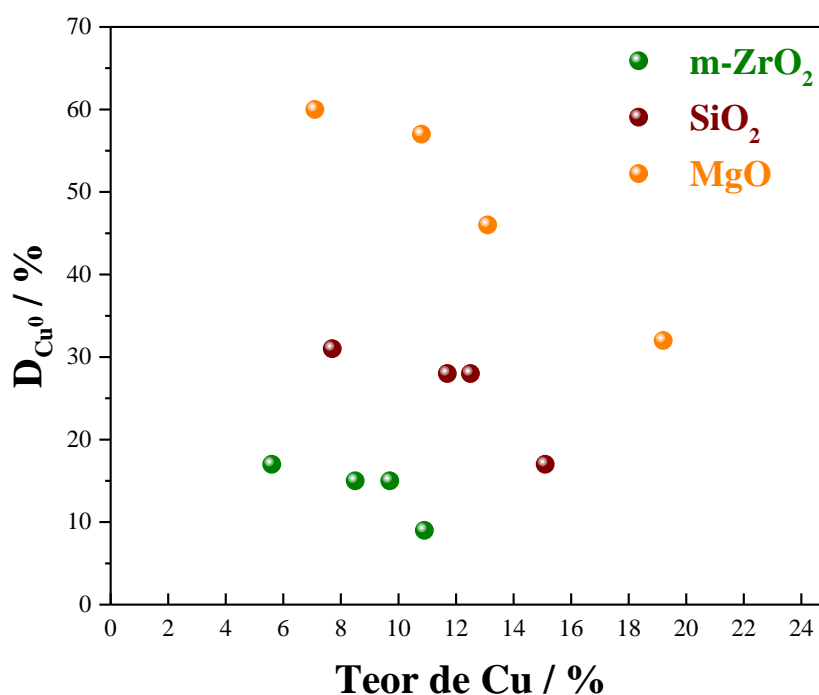


FIGURA 27. Dispersão metálica aparente vs Teor de Cu para os três suportes.

Analisando os resultados encontrados para a série Cu/MgO, observa-se que esse foi o suporte com maior incorporação de cobre, e concomitantemente com os maiores valores de D_{Cu^0} , indicando a formação de nanopartículas pequenas bem dispersas na superfície do suporte. Esses dados estão de acordo com os resultados de DRX (FIGURA 20), onde observa-se uma pequena contribuição do pico de difração referente ao CuO (em $2\theta = 35,5^\circ$) apenas nos dois maiores teores

de cobre, indicando que para esses catalisadores (13.1Cu/MgO e 19.1Cu/MgO) existem algumas nanopartículas aglomeradas, evidenciados pelos menores valores de D_{Cu}^0 e também pelo resultado de TPR-H₂ (FIGURA 26), que apresenta um deslocamento para maiores temperaturas da T_{MAX} , indicando a formação de espécies de CuO maiores.

Comparando os catalisadores Cu/m-ZrO₂ e Cu/MgO, que foram preparados pelo mesmo método de síntese, e considerando dois materiais com teores de cobre parecidos o 10.9Cu/m-ZrO₂ e o 10.8Cu/MgO, é possível observar que o tipo do suporte interfere na dispersão aparente do cobre, pois enquanto 10.9Cu/m-ZrO₂ possui uma D_{Cu}^0 de apenas 9 %, o valor de D_{Cu}^0 para 10.8Cu/MgO é de 57 % (FIGURA 27), evidenciando que esses catalisadores possuem espécies diferentes em sua superfície e que, conseqüentemente, devem apresentar sítios ativos distintos, afetando a atividade catalítica.

Os catalisadores suportados em sílica, por sua vez, foram sintetizados por um método de síntese diferente, que leva a formação de espécies cobre filossilicatos, com estrutura lamelar e altamente dispersos. Os valores obtidos para a D_{Cu}^0 estão de acordo com resultados relatados na literatura [90,139] e consistentes com os dados de DRX (FIGURA 19) e de TPR-H₂ (FIGURA 25), indicando que o método de evaporação de amônia leva a formação de nanopartículas de Cu altamente dispersas, quando comparado ao método de impregnação úmida incipiente, no caso específico da sílica [90].

5.1.5. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier do CO adsorvido (FTIR-CO)

As caracterizações realizadas anteriormente ajudaram a entender as propriedades texturais e estruturais dos materiais sintetizados, porém é necessário um bom entendimento da superfície desses catalisadores, ou seja, das espécies ativas, que são os possíveis sítios catalíticos durante uma reação.

A importância de um bom conhecimento sobre as espécies ativas na

superfície do catalisador, é evidenciada por um trabalho de Freitas *et al.*[78] na reação de desidrogenação do etanol, sugerindo que a formação preferencial de acetaldeído ou de acetato de etila depende das propriedades eletrônicas das nanopartículas de cobre. Essas propriedades podem ser determinadas relativamente com base na razão Cu^0/Cu^+ , sendo que as nanopartículas com um menor grau de redução (menor Cu^0/Cu^+) formam, preferencialmente, acetaldeído, enquanto maior Cu^0/Cu^+ aumenta a seletividade a acetato de etila.

Portanto, com o intuito de avaliar as espécies de cobre na superfície dos catalisadores, foram realizados experimentos de adsorção de CO nas amostras monitorado por FTIR (FTIR-CO). Nessas análises, os catalisadores foram expostos à CO até que se observa-se por FTIR a saturação da superfície, seguido da dessorção do CO à temperatura ambiente. Na FIGURA 28, são mostrados os experimentos de FTIR-CO para os Cu/ZrO_2 e observa-se que independente do teor de cobre, estão presentes três bandas sobrepostas, em 2120 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} e 2100 cm^{-1} .

Para a atribuição das bandas encontradas nos espectros, algumas observações precisam ser levadas em conta [140]: (i) as espécies de carbonila que interagem com Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+}\text{-CO}$) absorvem em frequências mais altas do que $\text{Cu}^+\text{-CO}$; (ii) as espécies de $\text{Cu}^0\text{-CO}$, por outro lado, absorvem em frequências mais baixas do que as espécies $\text{Cu}^+\text{-CO}$; (iii) CO interagindo em ponte absorve em números de onda menores do que uma espécie de carbonila linear; (iv) a adsorção em sítios Cu^{2+} e Cu^0 é mais fraca e reversível em altas temperaturas [140]. Contudo, quando o cobre se encontra altamente disperso sobre a superfície, as carbonilas que se adsorve nos sítios de Cu^0 e Cu^+ geram bandas no espectro de infravermelho, ambas em mesma frequência [87,141].

Com base nessas observações e de resultados prévios da literatura [12,80,87,88], a banda em 2120 cm^{-1} foi atribuída a interação do CO com sítios de Cu^+ , já a banda em menor número de onda 2096 cm^{-1} foi relacionada com a interação $\text{Cu}^0\text{-CO}$ e por fim, a banda em aproximadamente 2110 cm^{-1} é devido a

uma mistura de contribuições $\text{Cu}^0\text{-CO} + \text{Cu}^+\text{-CO}$, originadas por espécies de cobre altamente dispersas.

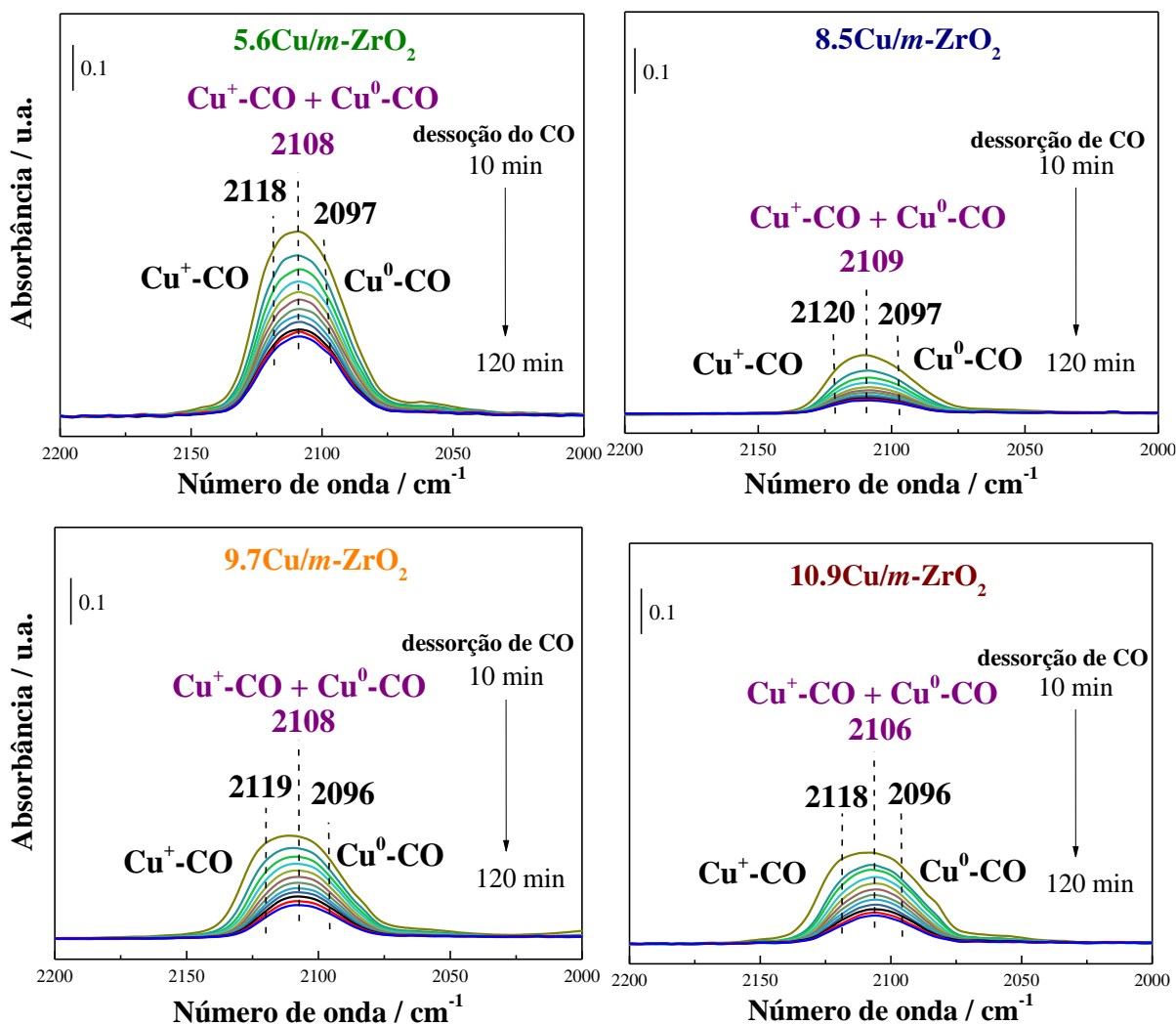


FIGURA 28. Espectros de FTIR para a dessorção de CO na série de catalisadores $\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$. A seta indica o tempo de dessorção (a cada 10 min) a temperatura ambiente.

Comparando os espectros obtidos para os diferentes teores de cobre, é possível observar que o aumento da carga desse metal leva a uma diminuição na intensidade das bandas no espectro (com exceção do catalisador $8.5\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$, que é discrepante dos demais). Levando em consideração que a intensidade da banda é proporcional a quantidade de CO adsorvido, essa diminuição observada está de acordo com os resultados obtidos pelo cálculo da D_{Cu^0} , pois

espécies de metal mais dispersas vão adsorver uma quantidade maior de CO, do que quando há aglomeração das nanopartículas. Além disso, é possível observar que com o aumento da carga de cobre há um alargamento da região correspondente a contribuição dos sítios $\text{Cu}^0\text{-CO}$ e esse resultado é confirmado pelo aumento da razão Cu^0/Cu^+ , calculado através da deconvolução das bandas (TABELA 7). O cálculo é realizado pela razão das intensidades das bandas referentes as espécies Cu^+ e Cu^0 , sendo importante mencionar que o coeficiente de extinção do Cu^+ é muito maior que o do Cu^0 .

TABELA 7. Razão Cu^0/Cu^+ para os catalisadores $\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$

Catalisador	Razão Cu^0/Cu^+ ^a
5.6Cu/m-ZrO ₂	1,05
8.5Cu/m-ZrO ₂	1,88
9.7Cu/m-ZrO ₂	1,92
10.9Cu/m-ZrO ₂	2,78

^a Calculado pela deconvolução das bandas do espectro de FTIR-CO no equilíbrio

A FIGURA 29 mostra os dados de infravermelho obtidos para as amostras de Cu/SiO_2 . Assim como discutido anteriormente, foram observadas três bandas sobrepostas uma em 2130 cm^{-1} devido a $\text{Cu}^+\text{-CO}$, outra em 2110 cm^{-1} que é atribuída a $\text{Cu}^{+0}\text{-CO}$ e, por fim, a banca em 2120 cm^{-1} representa uma contribuição mista entre CO interagindo com Cu^+ e Cu^0 .

Para o cobre suportado em sílica, é possível observar que após os 120 min necessários para o sistema entrar em equilíbrio, a intensidade da banda resultante é bem maior do que no caso da m-ZrO_2 , além disso, a banda resultante para esse material é bem mais estreita, observando-se uma menor contribuição em 2110 cm^{-1} com relação às outras duas, fato que sugere a existência de uma superfície rica em Cu^+ . Outra diferença entre os dois suportes, é o deslocamento das bandas para maiores números de onda encontrados para a séries de

catalisadores Cu/SiO_2 , o que sugere diferenças estruturais e eletrônicas significativas das nanopartículas de cobre interagindo com seus respectivos suportes. O deslocamento encontrado é de cerca de 10 cm^{-1} para menores frequências em $\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$ com relação a Cu/SiO_2 , sugerindo um aumento na densidade eletrônica de sítios de Cu^0 sobre a zircônia [87], causados pela retrodoação entre os orbitais π do metal e π^* do CO, o que fortalece a ligação do CO com metal e, conseqüentemente enfraquece a ligação C-O (que é a ligação monitorada no infravermelho).

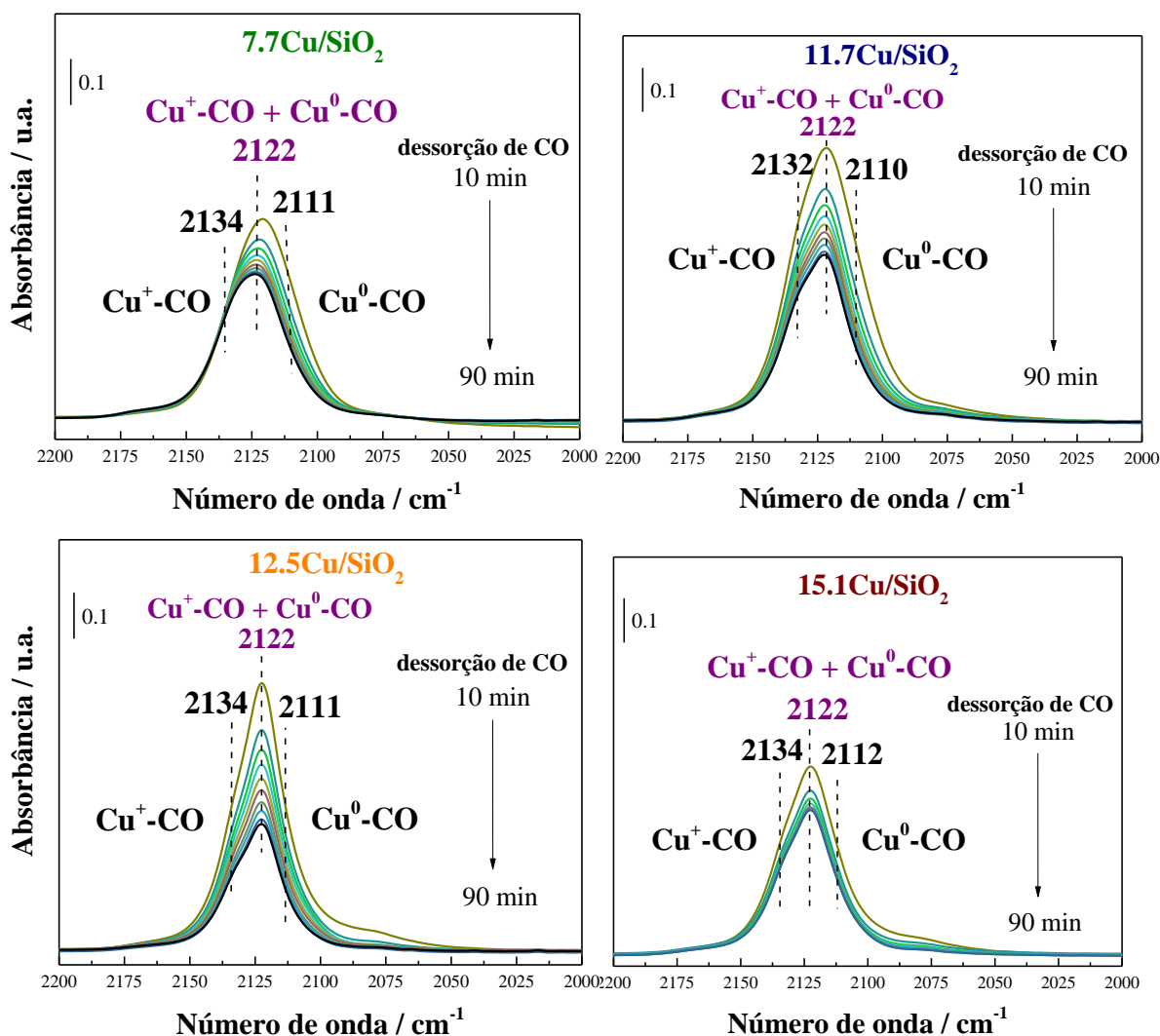


FIGURA 29. Espectros de FTIR para a dessorção de CO na série de catalisadores Cu/SiO_2 . A seta indica o tempo de dessorção (a cada 10 min) a temperatura ambiente.

Comparando os espectros obtidos para os diferentes teores de cobre suportados em SiO₂, observa-se a mesma tendência dos Cu/m-ZrO₂. O aumento da carga de metal, leva a uma diminuição da intensidade das bandas. Além disso, a contribuição em 2134 cm⁻¹ fica mais definida, com o aumento da carga de Cu. Porém, como mostrado pelos valores da razão Cu⁰/Cu⁺ na TABELA 8, quanto maior o teor de cobre, maior é a densidade eletrônica das nanopartículas causada pela menor dispersão do metal sobre o suporte. Comparando as razões obtidas para a série Cu/m-ZrO₂ e Cu/SiO₂, fica evidente que na primeira existe uma predominância de espécies Cu⁰ (maior razão Cu⁰/Cu⁺), enquanto na sílica, as espécies majoritárias são as mais oxidadas Cu⁺.

TABELA 8. Razão Cu⁰/Cu⁺ para os catalisadores Cu/SiO₂

Catalisador	Razão Cu ⁰ /Cu ⁺ ^a
7.7Cu/SiO ₂	0,53
11.7Cu/SiO ₂	0,78
12.5Cu/SiO ₂	0,76
15.1Cu/SiO ₂	0,85

^a Calculado pela deconvolução das bandas do espectro de FTIR-CO no equilíbrio

Os resultados de FTIR para os catalisadores de cobre suportados em óxido de magnésio são mostrados na FIGURA 30. Como para os materiais anteriores, os espectros de infravermelho apresentam uma banda larga, que na verdade, é a sobreposição de três bandas: a de maior número de onda, em aproximadamente 2110 cm⁻¹ está associada com a ligação Cu⁺-CO, enquanto a de menor número de onda, em 2090 cm⁻¹ relaciona-se com o CO ligado a espécies de Cu⁰. Já a banda intermediária surge de uma contribuição conjunta de Cu⁺-CO e Cu⁰-CO. Além disso, foram observados em todos os espectros, a presença de um ombro em 2075 cm⁻¹ que também é característico da interação do CO com espécies de cobre metálico[142].

Além disso, o espectro após os 120 min de dessorção quase não apresenta mais a contribuição em 2110 cm^{-1} , indicando que a superfície desse material é rica em espécies de maior densidade eletrônica, quando comparado aos outros dois suportes. Outra evidência de uma superfície rica em Cu^0 , é o deslocamento das bandas para menores números de onda, encontrados nesse suporte em comparação com SiO_2 e $m\text{-ZrO}_2$, sugerindo o aumento na densidade eletrônica sobre o óxido de magnésio.

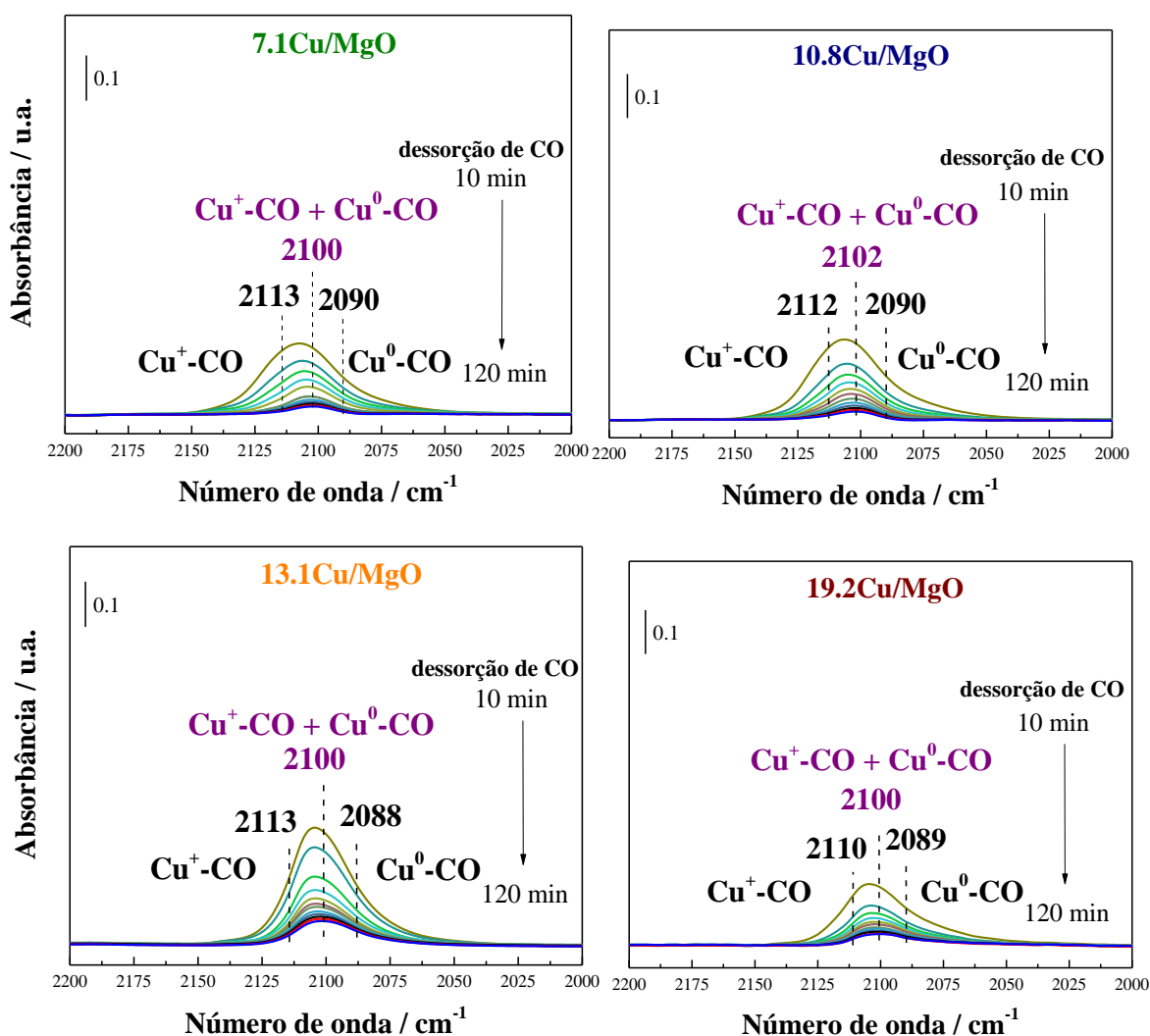


FIGURA 30. Espectros de FTIR para a dessorção de CO na série de catalisadores Cu/MgO. A seta indica o tempo de dessorção (a cada 10 min) a temperatura ambiente.

No que diz respeito a intensidade das bandas para cada teor de cobre, o mesmo padrão encontrado para os outros dois suportes, se repete: quanto maior a carga de metal, menor é a intensidade das bandas. Além do mais, é nítido o alargamento da banda atribuída ao CO ligado a sítios de Cu^0 , quanto maior é o teor de cobre. Essa informação se confirma qualitativamente, pelo cálculo da razão Cu^0/Cu^+ para os catalisadores Cu/MgO, apresentados na TABELA 9.

Os valores obtidos para esse suporte são muito maiores que para os outros dois, o que significa que a superfície dos materiais de cobre suportados em magnésia, são ricos em sítios de alta densidade eletrônica (Cu^0) muito bem dispersos pelo suporte (maiores valores de dispersão metálica aparente).

TABELA 9. Razão Cu^0/Cu^+ para os catalisadores Cu/MgO

Catalisador	Razão Cu^0/Cu^+ ^a
7.1Cu/MgO	3,12
10.8Cu/MgO	3,53
13.1Cu/MgO	7,31
19.2Cu/MgO	11,44

^a Calculado pela deconvolução das bandas do espectro de FTIR-CO no equilíbrio

Portanto, as principais conclusões tiradas pelas análises de FTIR-CO dos catalisadores de cobre são: os suportes têm grande efeito nas propriedades eletrônicas das nanopartículas: Cu/MgO apresenta a superfície com a maior densidade eletrônica (maiores razões Cu^0/Cu^+ descritos na TABELA 9), seguido de Cu/m-ZrO₂ e os catalisadores com as menores densidades são os Cu/SiO₂, sendo as espécies majoritárias de superfície, as de cobre mais oxidado (Cu^+), evidenciado pelos valores de $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+ < 1$ (TABELA 8).

Para os catalisadores que apresentam ouro em sua superfície, diversos estudos foram publicados na identificação e atribuição dessas espécies. Grunwaldt *et al.* [143] e Meyer *et al.* [144] descreveram que espécies catiônicas

de Au interagindo com CO, ou seja $\text{Au}^{3+}\text{-CO}$ e $\text{Au}^+\text{-CO}$, são observadas em números de onda entre $2210\text{-}2120\text{ cm}^{-1}$, enquanto que para a interação $\text{Au}^0\text{-CO}$, ocorre um deslocamento para menores números de onda (menor energia), devido ao enfraquecimento da ligação C-O, ocasionada pela retrodoação entre o orbital do Au e o orbital π^* do CO, por isso, essas bandas são observadas entre $2120\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$. Levando em conta o caráter de retrodoação, bandas na região de $2090\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas a interação entre CO e espécies de ouro de alta densidade eletrônica ($\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$) na superfície do catalisador [145]. Porém, existe muita discussão a respeito dessa banda, uma vez que essa atribuição foi apenas teórica, sem uma devida comprovação experimental, havendo pouco consenso sobre a natureza química dessas espécies [146,147]. Bandas abaixo de 2000 cm^{-1} são características da interação do CO ligado em ponte com átomos de ouro (dois ou mais átomos).

Com relação as bandas entre $2090\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, esta região é de difícil atribuição, por esse motivo, diferentes trabalhos as definem de formas variadas, Grunwaldt *et al.* [143] por exemplo, atribuíram a banda em 2064 cm^{-1} ao CO em ponte com dois átomos de ouro, enquanto Menegazzo *et al.* [147] propuseram essa banda como CO adsorvido linearmente em pequenos *clusters* de ouro, negativamente carregados ($\text{Au}^{\delta-}$). Já Roze *et al.* definiram que catalisadores Au/ Al_2O_3 sofrem reconstrução da nanopartícula de ouro dependendo do recobrimento da superfície com CO e, por isso, a banda em 2070 cm^{-1} foi atribuída a CO linear em interação com novos sítios de Au^0 (com densidade eletrônica diferente da banda observada entre $2130\text{-}2090\text{ cm}^{-1}$), gerados a partir da reconstrução da superfície [148].

Tendo em vista os catalisadores de ouro sintetizados nesse trabalho, bem como os resultados de caracterização discutidos nas seções anteriores, sabe-se que as únicas espécies presentes nesses materiais são de Au^0 , não havendo contribuições de espécies catiônicas de ouro (Au^{3+} , Au^+) como mostrado pelos resultados de TPR- H_2 (FIGURA 21, FIGURA 22 e FIGURA 23), logo a presença

de bandas em diferentes números de onda, origina-se de interações do CO mais fracas, ou mais fortes, somente com espécies de Au⁰, é preciso, então entender as diferenças entre essas espécies.

A FIGURA 31 traz os resultados de FTIR-CO para a série de catalisadores Au/m-ZrO₂, onde não foram observadas bandas na região de 2210-2130 cm⁻¹ atribuídas a contribuições de espécies de ouro com densidade eletrônica positiva (Au⁺ e Au³⁺) ligados ao CO, o que já era esperado. Em todos os teores de ouro, foi observada uma banda intensa em aproximadamente 2110 cm⁻¹, referente ao CO interagindo linearmente com Au⁰. Para o catalisador 1.6Au/m-ZrO₂, foi observado um deslocamento dessa banda para maiores números de onda, ao longo do experimento, proporcionado pelo rompimento das interações dipolo-dipolo com moléculas de CO próximas.

Uma pequena contribuição entre 2060-2030 cm⁻¹ foi observada para esses catalisadores, sendo essa banda mais intensa para a amostra 1.6Au/m-ZrO₂, e encontra-se bem na região que causa grande controvérsia para sua atribuição. Elas são constantemente relacionadas ao CO adsorvido linearmente em sítios de carga negativa (Au^{δ-}) [147,148], porém, considerando os estudos para a reação do etanol desenvolvidos por Ribeiro [74], em que os catalisadores que apresentaram essas bandas foram os menos ativos para a reação, essa atribuição não condiz com os resultados catalíticos, pois caso essas espécies fossem realmente de Au^{δ-}, seria esperado que a alta densidade eletrônica dessas nanopartículas favorecesse a conversão do etanol. Levando esses resultados em consideração, juntamente com outros resultados para essa reação [76] a banda na região de 2060-2030 cm⁻¹, foi atribuída a CO adsorvido em ponte em sítios de Au⁰ coordenativamente insaturado [149], ou seja, espécies de Au⁰ em superfície com menos defeitos. Porém, essa suposição não é suportada por resultados de cálculos teóricos preliminares, além disso Feldt *et al.* [150] atribuíram a banda encontrada nessa região a formação de mais de uma espécie (sobreposição de diferentes contribuições), ou seja a formação de espécies de alta densidade eletrônica e

defeitos na superfície.

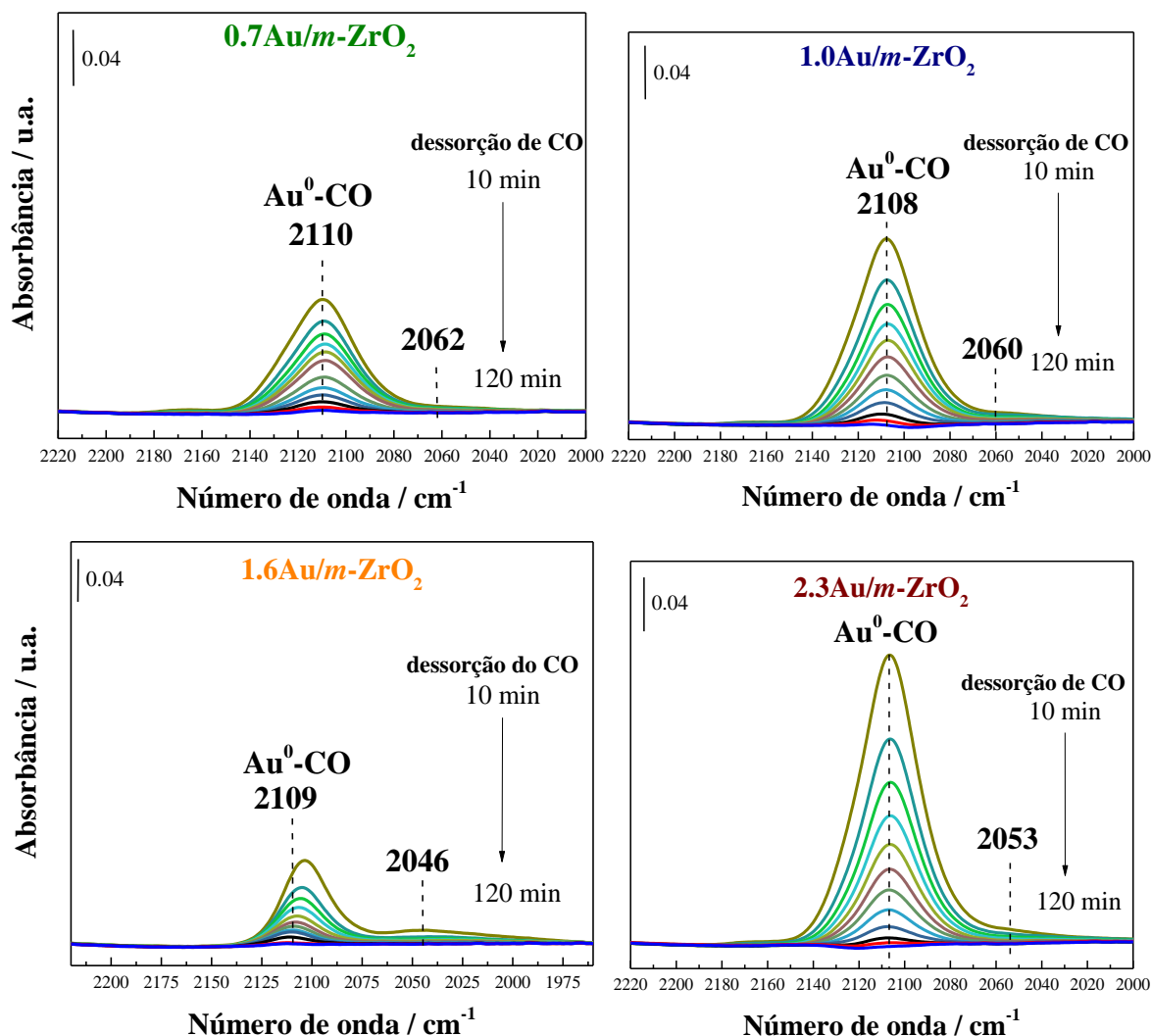


FIGURA 31. Espectros de FTIR para a dessorção de CO na série de catalisadores Au/m-ZrO₂. A seta indica o tempo de dessorção (a cada 10 min) a temperatura ambiente.

Em relação aos catalisadores da série Au/SiO₂, são observadas duas bandas nos espectros, uma mais intensa em aproximadamente 2125 cm⁻¹ corresponde a interação de CO de forma linear com as espécies de Au⁰ (Au⁰-CO), e uma banda larga com máximo em aproximadamente 2040 cm⁻¹, que se estende até 1950 cm⁻¹ (FIGURA 32). Como explicado acima, a banda com máximo em 2040 cm⁻¹ pode estar relacionada com sítios de Au⁰ coordenativamente

insaturados ou a formação de diversas espécies de Au com alta densidade eletrônica, em uma superfície com defeitos. Já o alargamento dessa banda é um indicativo da existência de espécies de CO adsorvidas em ponte a Au⁰ com maior quantidade de átomos em sua vizinhança.

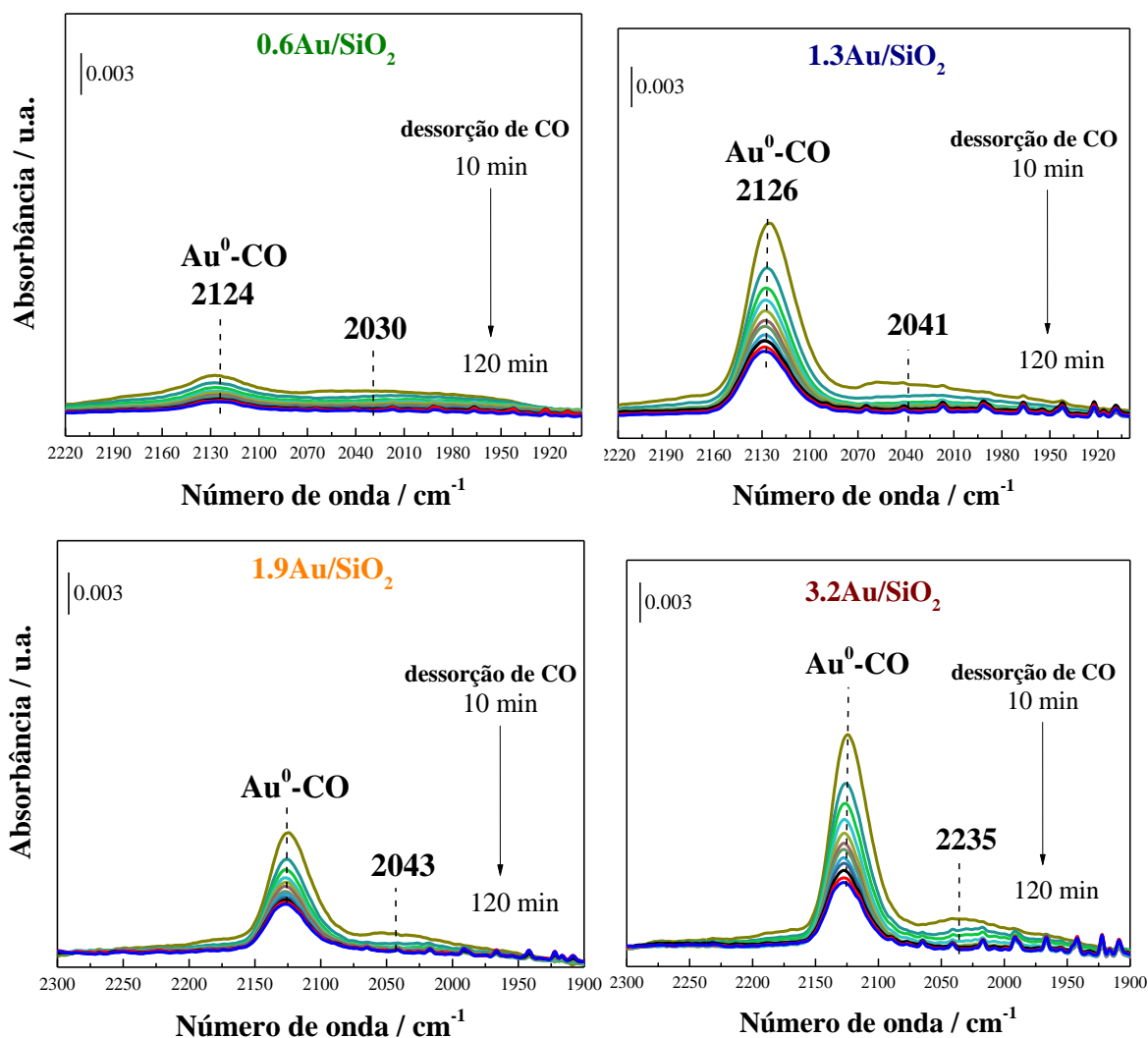


FIGURA 32. Espectros de FTIR para a dessorção de CO na série de catalisadores Au/SiO₂. A seta indica o tempo de dessorção (a cada 10 min) a temperatura ambiente.

Fazendo um comparativo entre os catalisadores de ouro suportados em sílica e em zircônia monoclinica, a FIGURA 33 traz uma ilustração das espécies de superfície. Considerando que a coordenação em ponte é favorecida em superfícies com menos defeitos, os catalisadores de Au/SiO₂, que possuem uma contribuição maior de ouro ligado em ponte, apresentam uma estrutura mais

regular, enquanto os materiais de Au/m-ZrO₂ têm uma superfície com mais defeitos, como as regiões de bordas e quinas, defeitos esses, que favorecem a adsorção linear de CO. Essas diferenças podem afetar consideravelmente a atividade catalítica desses catalisadores, pois as regiões de defeitos são conhecidas por conterem os sítios ativos para uma reação.

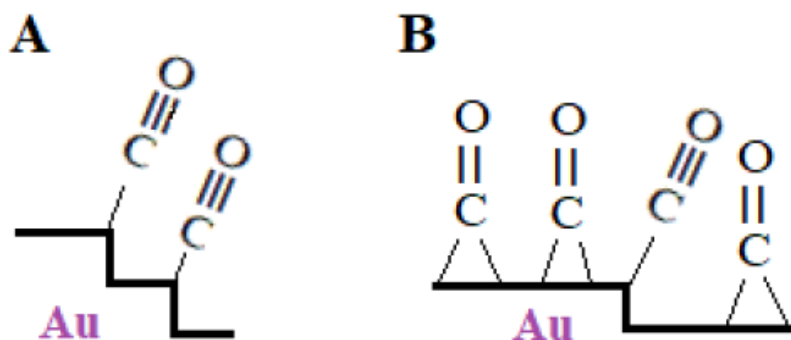


FIGURA 33. Representação das espécies de ouro em (A) m-ZrO₂ e (B) SiO₂. Adaptado de Costa [149].

Por fim, a FIGURA 34 apresenta os resultados da adsorção de CO nos catalisadores suportados em óxido de magnésio e hidróxido de magnésio. Primeiramente, a análise foi realizada no catalisador 0.3Au/Mg(OH)₂, porém, após apenas 20 min de dessorção, o fluxo de He (que é usado como gás de arraste) foi capaz de retirar todo o CO adsorvido, não sendo observado formação de nenhuma banda no espectro de infravermelho. Com o intuito de analisar se a calcinação do material teria algum efeito sobre a adsorção de CO, foi realizada a análise de FTIR-CO para a amostra calcinada (0.3Au/MgO), porém não houve mudanças no espectro obtido.

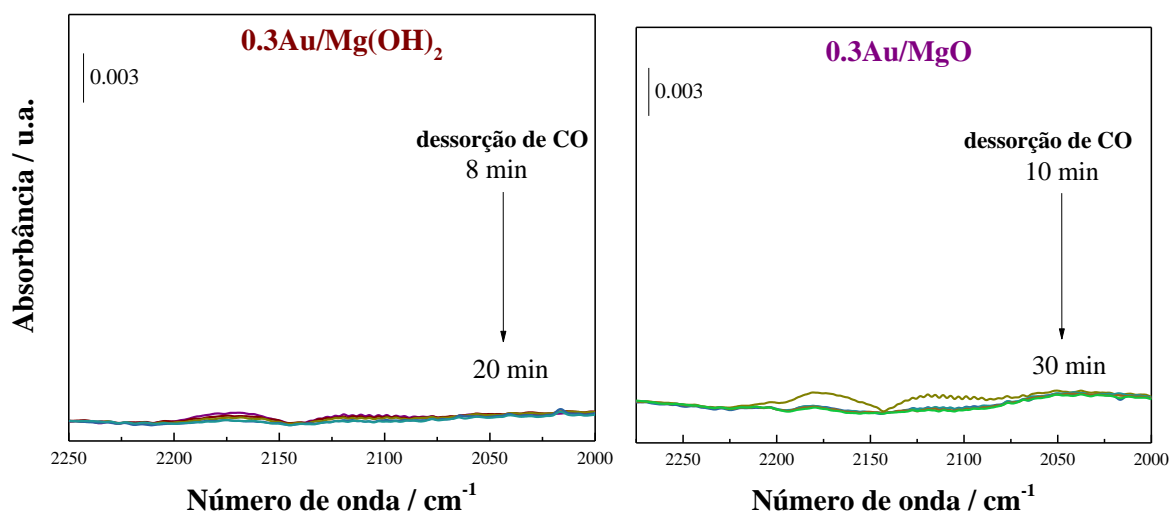


FIGURA 34. Espectros de FTIR para a dessorção de CO do 0.3Au/Mg(OH)₂ e 0.3Au/MgO

Algumas hipóteses foram feitas com relação a ausência de bandas no infravermelho: (i) o óxido ou hidróxido de magnésio se depositaram em cima das nanopartículas de ouro, formando uma camada que impede os sítios ativos de se adsorverem com o Au; ou (ii) como proposto pelos resultados de TPR-H₂, está ocorrendo a formação de ligas metálicas entre o ouro e o magnésio, interferindo na adsorção do CO. De qualquer forma, é necessário entender como esses resultados interferem na atividade catalítica desses materiais.

5.1.6. Resumo das propriedades eletrônicas e estruturais dos catalisadores

Antes de dar início a discussão sobre os testes catalíticos, vale recapitular as informações referentes a estrutura e propriedades eletrônicas dos catalisadores, obtidos pelas técnicas de caracterização. Para os catalisadores de ouro, por exemplo, foi sumarizado que para Au/SiO₂, existem nanopartículas de ouro grandes, detectáveis por DRX, espalhadas em uma superfície com menos defeitos (quinas e degraus). Em contrapartida, os catalisadores de Au/m-ZrO₂ apresentam nanopartículas menores, em uma superfície com mais regiões de defeitos (em comparação com Au/SiO₂). Por último, os catalisadores

Au/Mg(OH)₂ também apresentaram espécies de Au menores que em sílica e o resultado de TPR para esses materiais sugere que em temperaturas acima de 400 °C, pode estar ocorrendo a formação de uma liga entre Au-Mg, sendo uma possibilidade de modificação desse material, para aplicações específicas. As suposições sobre tamanho de partícula e existência de superfície com mais ou menos defeitos, podem ser confirmadas após a realização de análises de Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM).

Para os catalisadores de cobre, foi possível observar que os Cu/SiO₂ e Cu/MgO são constituídos de nanopartículas pequenas e bem dispersas sobre o suporte, sendo a maior dispersão atribuída as espécies de cobre presentes no óxido de magnésio, enquanto os materiais Cu/m-ZrO₂ possuem nanopartículas metálicas maiores e mais aglomeradas que nos outros dois suportes. Já a densidade eletrônica dessas das espécies de cobre presente na superfície, foi ilustrada pela técnica de FTIR-CO e os valores calculados para a razão Cu⁰/Cu⁺ pode ser descrito na seguinte ordem: Cu/MgO > Cu/m-ZrO₂ > Cu/SiO₂, ou seja, a magnésia apresenta a maior quantidade de espécies Cu⁰ em sua superfície, seguida da m-ZrO₂, enquanto as espécies de Cu em sílica, são majoritariamente espécies mais oxidadas (Cu⁺), descritos pelos valores menores que um da razão Cu⁰/Cu⁺. Da mesma forma, a análise de TEM é necessária para avaliar a distribuição de tamanho das partículas de cobre. Além disso, a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), ajudaria na elucidação dos constituintes químicos da superfície, confirmando o estado de oxidação e morfologia das espécies de superfície.

5.2. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos realizados nesse trabalho foram apenas testes iniciais, com o intuito de avaliar se a rota reacional proposta realmente funcionaria, sendo necessário um estudo mais detalhado das condições reacionais para uma otimização do sistema e, também, para entender o mecanismo de ação

dos catalisadores sintetizados.

5.2.1. Reações em fluxo

A literatura apresenta uma vasta contribuição na reação de oxidação do HMF a FDCA e na produção do FDCM, porém os estudos focam na utilização de reatores em batelada que não são muito convenientes para a aplicação em larga escala, existindo uma preferência por parte das indústrias, em utilizar reatores em fluxo contínuo, devido ao menor custo operacional, maior produtividade e melhor controle térmico do meio reacional [151].

Pensando nisso, esse trabalho tinha como um de seus objetivos desenvolver um sistema para aplicação da reação de desidrogenação do HMF em atmosfera inerte, utilizando reatores em fluxo. Para isso, foi construído um reator (FIGURA 12), com controle de pressão e temperatura. A pressão das reações foi ajustada na intenção de manter o sistema na fase líquida, evitando que o metanol fosse para a fase gasosa, devido a reação ser realizada em temperaturas superiores à de ebulição desse solvente. O cálculo da pressão necessária para manter o sistema em fase líquida, foi realizado com base na equação de Clausius-Clapeyron, que leva em consideração a entalpia molar de vaporização do solvente.

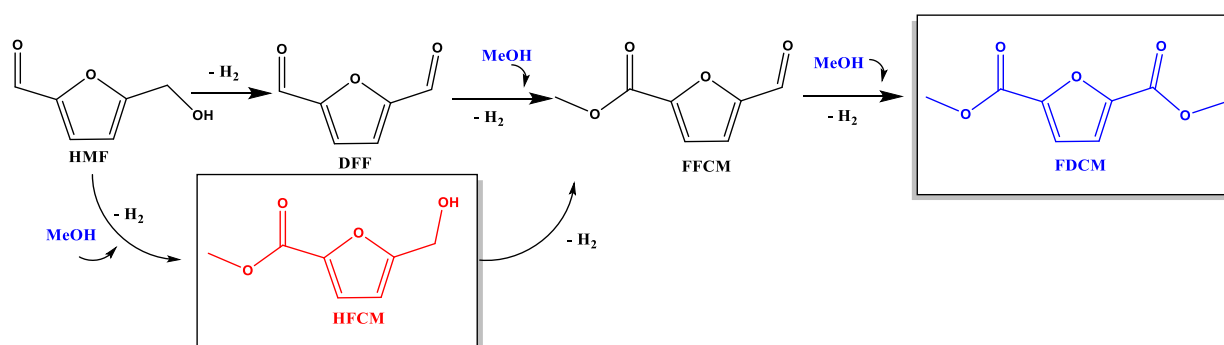


FIGURA 35. Rota da reação, com os produtos que foram obtidos em destaque.

Diversos testes foram realizados para a reação de desidrogenação do

HMF em atmosfera inerte, sendo a rota de reação representada na FIGURA 35. Porém os resultados obtidos apresentaram uma seletividade muito baixa a FDCM e pouca formação de produtos, não sendo muito promissores, por isso, os resultados mais interessantes são apresentados na FIGURA 36. É importante mencionar que um teste branco foi realizado, nesse teste, o reator sem catalisador foi pressurizado a 74 kg f cm^{-2} , mantido numa temperatura de $230 \text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ da solução de HMF em metanol e após a coleta da reação, não foi detectada conversão do HMF.

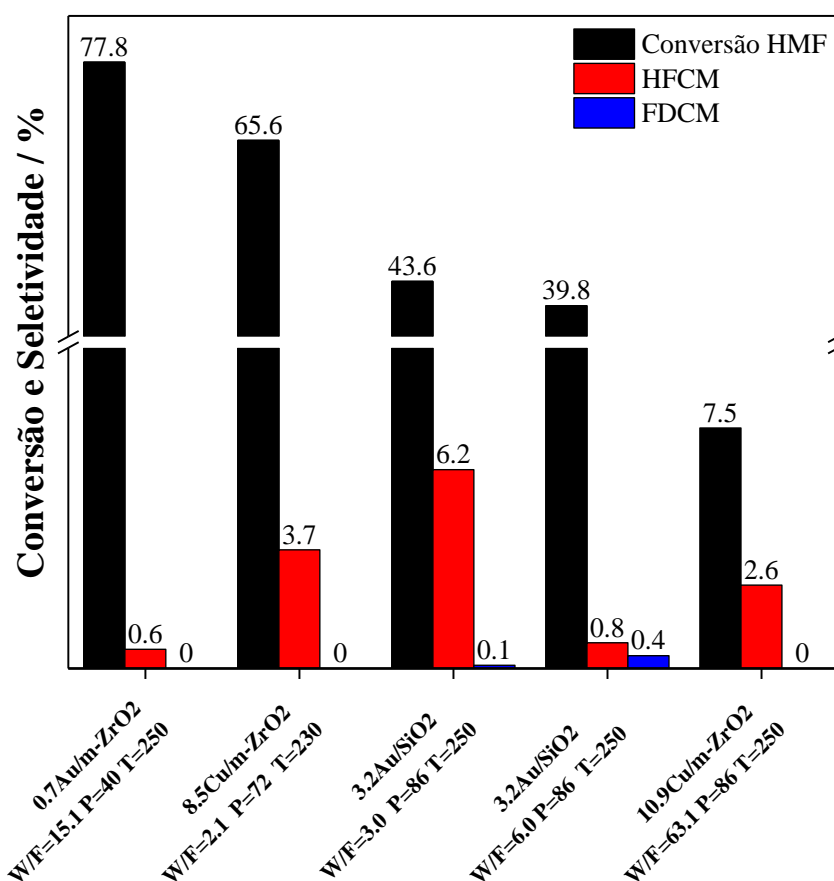


FIGURA 36. Resultados da conversão do HMF e seletividade aos produtos da reação de desidrogenação em atmosfera inerte. A pressão é dada em kg f cm^{-2} , a temperatura em $^\circ\text{C}$ e o valor W/F tem unidade de $10^4 \text{ g min mol}^{-1}$.

A reação utilizando o catalisador 0.7Au/m-ZrO_2 , realizada a $250 \text{ }^\circ\text{C}$

em $P = 40 \text{ kg f cm}^{-2}$, foi a única com uma pressão abaixo da necessária para que o metanol fosse mantido no seu estado líquido (nessa temperatura, é necessária uma pressão de 85 kg f cm^{-2}), o que favoreceu a degradação do HMF, pois foi encontrada uma conversão de 77,8 %, porém observou-se a formação, em pequena quantidade (apenas 0,6 %) do produto de acoplamento desidrogenativo do grupo aldeído do HMF, formando o HFCM (em vermelho na FIGURA 35). Na verdade, esse produto foi formado em todas as reações, independente das condições testadas. Esse resultado segue a mesma lógica que a reação de esterificação oxidativa do HMF a FDCM, pois é relatado na literatura [52] que devido à grande reatividade dos aldeídos, a etapa limitante da reação é transformação do grupo álcool em aldeído.

O catalisador de Cu/m-ZrO₂ foi seletivo apenas para a formação do HFCM, sendo observada a formação de FDCM somente na reação que empregou Au/SiO₂ como catalisador. Além disso, comparando as duas condições utilizadas para o 3.2Au/SiO₂, observa-se a instabilidade dos produtos formados e que, para ocorrer a formação do FDCM é necessário um maior tempo de contato (W/F). Pois, em uma conversão de HMF semelhante ($\approx 40 \%$), na mesma temperatura e pressão, um maior W/F levou a uma maior formação de FDCM, esse resultado faz sentido, pois o aldeído é muito mais reativo do que o grupo álcool. Essa diminuição não foi proporcional ao aumento da seletividade para FDCM, sugerindo que os produtos formados são facilmente degradados.

Pelos dados obtidos de 10.9Cu/m-ZrO₂, observa-se que para diminuir a degradação de HMF no sistema, talvez fosse necessário aumentar bastante o tempo de contato dos reagentes com o leito catalítico. Essa reação obteve a menor conversão de HMF, porém comparando proporcionalmente conversão com formação de produtos, esse catalisador exibiu o melhor resultado, apresentando uma seletividade de 2,6 % a HFCM, em uma conversão de 7,5 %, sendo esse sistema o que possui o maior W/F ($63,1 \times 10^4 \text{ g min mol}^{-1}$), cerca de 10 vezes maior que o valor utilizado para o catalisador 3.2Au/SiO₂.

Dos dados obtidos para o sistema em fluxo, o único catalisador seletivo a FDCM foi o de ouro suportado em sílica, porém Cu/m-ZrO₂ se mostrou seletivo a HFCM, ou seja, para esse catalisador pode-se estudar a influência do aumento W/F na atividade desses dois catalisadores. Porém nosso reator apresenta diversas limitações, por exemplo o tamanho do forno que não permite um grande aumento do leito catalítico, bem como o regulador de pressão utilizado em nosso reator, não permitindo a utilização de temperaturas maiores que 250 °C. Por essa razão, os estudos no reator em fluxo foram deixados de lado, optando-se pela utilização do sistema em batelada, na intenção de ter um melhor entendimento da reação.

5.2.2. Reações em Batelada

Os primeiros testes com o reator em batelada foram realizados com uma solução de HMF em metanol bem diluída, na concentração de 0,01 mol L⁻¹ e uma temperatura de 215 °C, utilizando o único catalisador que apresentou seletividade a FDCM no sistema em fluxo, o 3.2Au/SiO₂. Os resultados para essa reação são mostrados na FIGURA 37, onde foi possível observar que a temperatura e concentração de HMF utilizadas não foram muito efetivas em promover a conversão de HMF a FDCM, pois após 20 h de reação foi atingida uma conversão de apenas 4,2 % com uma seletividade de 0,4 % a FDCM e um tempo maior de reação (45 h), não alterou significativamente a formação do FDCM, porém houve um aumento da conversão para 93,9 %, significando formação de outros produtos em reações laterais e/ou degradação do HMF.

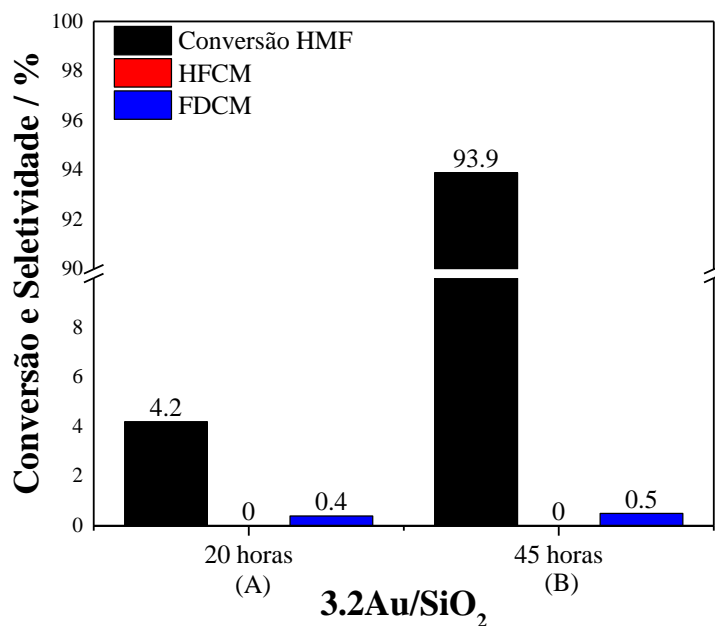


FIGURA 37. Desidrogenação do HMF em reator em batelada. cat: 3.2Au/SiO₂, [HMF] = 0,01 mol L⁻¹, T=215 °C, massa cat: 200 mg. P=120 kg f cm⁻². (A) e P=95 kg f cm⁻² (B).

A FIGURA 38 mostra os resultados para os catalisadores de Au e Cu suportados em sílica, mais especificamente o 3.2Au/SiO₂ e o 7.7Cu/SiO₂, após 45 h de reação. Foi observado que quando sílica é usada como suporte, independente da pressão, temperatura e concentração de HMF do sistema, um longo período de reação leva a formação de um produto desconhecido, evidenciado pela presença de uma banda intensa no cromatograma em aproximadamente 31 min, como é mostrado na Figura A2 do apêndice. Essa banda só aparece em presença da sílica, pois quando m-ZrO₂ e MgO foram utilizados como suporte (tanto para Au quanto Cu) em reações de 45 h, essa banda não foi detectada no HPLC e na verdade, ocorria apenas a degradação do HMF. Isso confirma que o aumento de conversão observado na FIGURA 37 está ligado, não exclusivamente, a formação de produtos de reações laterais. Infelizmente, não possível identificar esse produto formado. No entanto, um outro subproduto foi confirmado o 2,5-bis-hidroximetil-furano (BHMF), essa molécula foi formada em pequena quantidade em todas as reações testadas, inclusive no sistema em fluxo. O BHMF é originado da reação

de transferência de hidrogênio, nessa reação o metanol serve como doador de H [152], ou seja, a formação desse produto exemplifica o potencial de aplicação dos catalisadores de Cu e Au em outras reações.

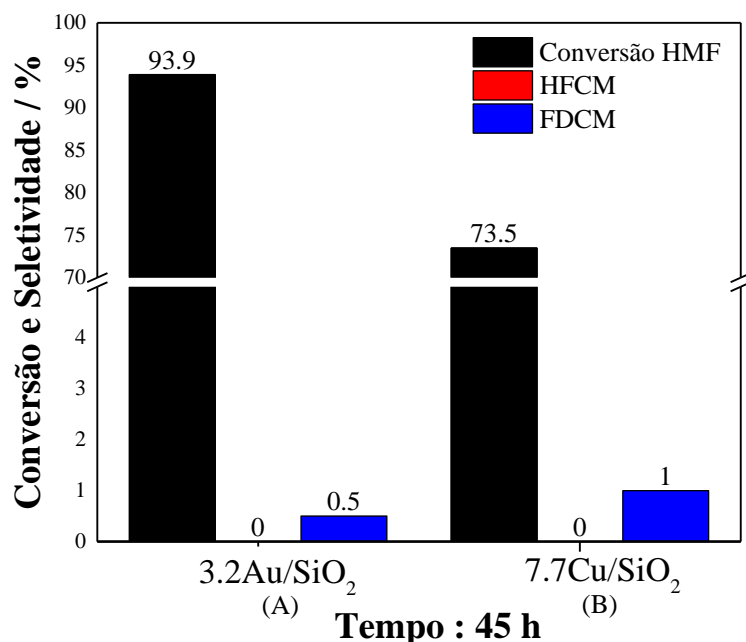


FIGURA 38. Desidrogenação do HMF em reator em batelada: massa cat: 200 mg. (A) [HMF]=0,01 mol L⁻¹, T=215 °C e P=95 kg f cm⁻² e (B) [HMF]=0,1 mol L⁻¹, T=230 °C e P=120 kg f cm⁻².

A FIGURA 39 faz uma comparação entre os melhores resultados obtidos para os catalisadores de ouro nos diferentes suportes. Foi possível observar para as reações usando 0.3Au/Mg(OH)₂ e 1.0Au/m-ZrO₂, uma grande decomposição do HMF durante a reação, devido ao alto valor de conversão, porém baixa seletividade aos produtos e também devido a coloração final da solução, marrom escuro, característico da degradação do HMF [48]. Além disso, o catalisador de ouro suportado em m-ZrO₂ foi o que apresentou o pior desempenho, entre os catalisadores de ouro, para a reação de desidrogenação em atmosfera inerte do HMF, pois com 5 h de reação, a seletividade a FDCM foi de apenas 0,2 % e um aumento do tempo de reação para 15 h, não leva a um aumento

de seletividade (Figura A3), na verdade, a seletividade diminui devido à instabilidade dos produtos no meio reacional.

Novamente, o catalisador que apresentou os melhores resultados na produção do FDCM, foi o $3.2\text{Au}/\text{SiO}_2$, com uma seletividade de 3,5 % a FDCM e 1,6 % a HFCM em uma conversão de 40,2 % de HMF, ou seja, o que apresentou também, a menor degradação do HMF. Já o material $0.3\text{Au}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi seletivo apenas a formação do FDCM (entre os possíveis produtos da reação de desidrogenação do HMF), apesar de não ser o melhor catalisador, esse material é o que apresenta a menor concentração de ouro, porém o suporte é básico, o que pode ajudar na promoção da reação.

Pelos resultados obtidos por DRX, pode-se dizer que, entre os catalisadores de ouro, os Au/SiO_2 são os que apresentam os maiores tamanhos de nanopartículas metálicas (únicas detectáveis por DRX), e talvez possa ser isso que esteja favorecendo sua reatividade, pois é bem conhecido que o tamanho das nanopartículas de ouro possuem grande influência na reatividade das mesmas [144,153,154].

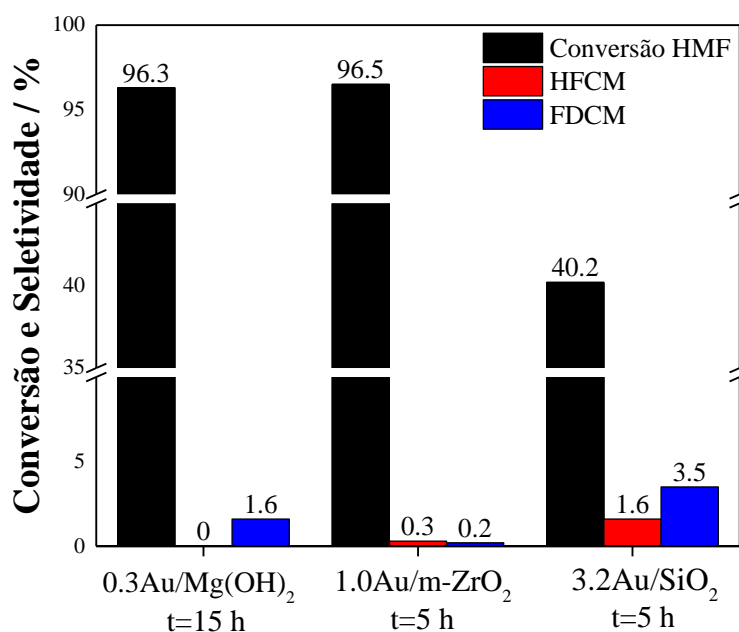


FIGURA 39. Desidrogenação do HMF em reator em batelada: massa cat: 200 mg, $T=230^\circ\text{C}$, $[\text{HMF}]=0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $P=85 \text{ kg f cm}^{-2}$.

Na intenção de avaliar o efeito do tempo de reação e do teor de ouro nos materiais de Au/SiO₂, foi utilizado dois tempos: 5 h e 15 h e dois teores de Au (1.3 % e 3.2 %), os resultados encontrados foram sumarizados na FIGURA 40. Fica evidente a importância do teor de ouro para a reação, pois nas mesmas condições reacionais, após 5 h o catalisador 1.3Au/SiO₂ apresentou uma conversão de apenas 5,6 % e seletividade a FDCM de 0,5 %, enquanto um maior teor de ouro (3.2%) levou a um aumento as seletividades de FDCM para 3,5 % e para esse catalisador, também foi observada a formação do HFCM, com uma seletividade de 1,6 %. No catalisador com menos ouro (1,3%), uma seletividade de FDCM parecida com a do caso anterior, só foi alcançada após 15 h de reação. Considerando a instabilidade dos produtos formados, um menor tempo de reação é mais atrativo para evitar a degradação tanto do HMF, quanto dos produtos formados.

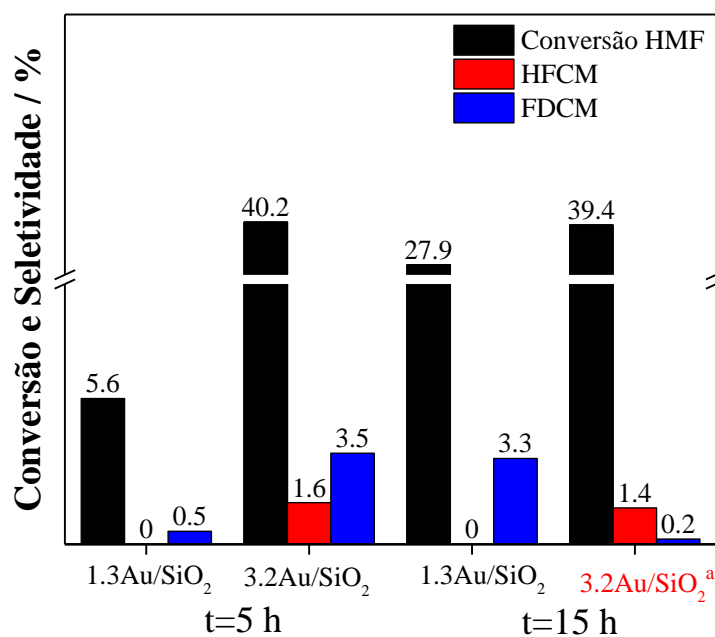


FIGURA 40. Desidrogenação do HMF em reator em batelada: massa cat: 200 mg, T=230 °C, [HMF]=0,05 mol L⁻¹ e P=90 kg f cm⁻². ^aP=65 kg f cm⁻².

A avaliação do efeito do tempo de reação no catalisador com o maior teor de ouro (3.2Au/SiO₂) não foi possível, pois as pressões utilizadas na reação

de 5 h e de 15h não foram as mesmas. Porém, pode-se avaliar que o estabelecimento de uma pressão ideal, também é importante para essa reação, pois uma menor pressão (65 kg f cm⁻²) levou a mesma conversão que a reação de 5 h a P=90 kg f cm⁻², mesmo com mais tempo de reação (15 h).

Por fim, os resultados para os catalisadores de cobre são mostrados na FIGURA 41. Assim como observado para o sistema em fluxo, os materiais Cu/m-ZrO₂ não levaram a formação de FDCM, sendo seletivo apenas a formação do HFCM.

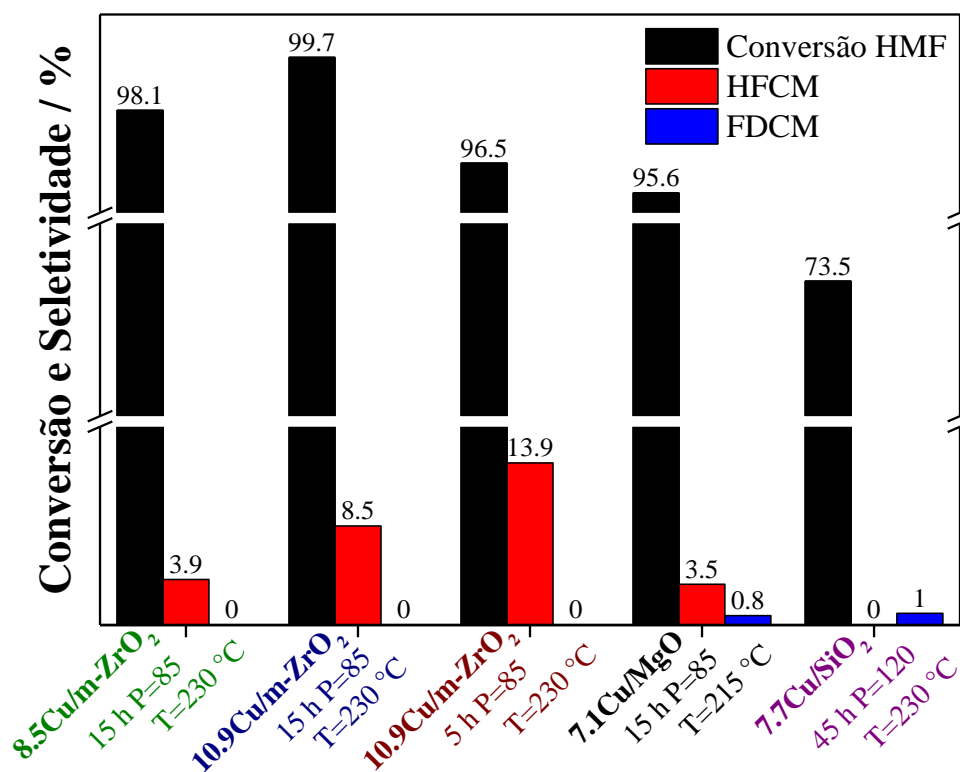


FIGURA 41. Desidrogenação do HMF em reator em batelada usando catalisadores de cobre. massa cat: 200 mg.

Comparando os resultados encontrados para 8.5Cu/m-ZrO₂ e 10.9Cu/m-ZrO₂ nas mesmas condições de reação (temperatura, pressão, concentração de HMF e tempo de reação), observa-se que um maior teor de cobre, leva a maior seletividade de HFCM. Além disso, assim como para os catalisadores de Au, um menor tempo de reação foi a melhor condição, pois evita a

decomposição dos produtos formados.

Já o catalisador 7.1Cu/MgO foi capaz de levar a formação tanto do HFCM, quanto do FDCM, mesmo em menores temperaturas (215 °C). O efeito do menor tempo de reação nesse caso, não foi possível, pois a reação em 5 h não foi realizada, mas considerando os resultados obtidos para os outros catalisadores, provavelmente seria obtido uma concentração maior de produtos, da mesma forma, um aumento na temperatura poderia levar a melhores resultados.

Sumarizando os resultados obtidos nos testes catalíticos, como dito anteriormente, os testes foram apenas iniciais, com o intuito de saber se o sistema reacional proposto conseguiria levar a formação do FDCM. Dessa forma, observou-se que o melhor catalisador, tanto para o sistema em fluxo, quanto para o em batelada, foi o Au/SiO₂, porém são necessárias melhorias nas condições reacionais, visando aumentar a seletividade ao FDCM, bem como evitar a degradação do HMF e dos produtos de reação formados.

6. Conclusão

Foram sinterizados e caracterizados com sucesso os catalisadores: Au/m-ZrO₂, Au/SiO₂, Au/Mg(OH)₂, Cu/m-ZrO₂, Cu/SiO₂ e Cu/MgO com diferentes teores de metal. As caracterizações revelaram que o suporte utilizado tem grande influência nas propriedades estruturais e de superfície das nanopartículas metálicas. Para os catalisadores de ouro, as maiores nanopartículas foram obtidas nos materiais suportados em sílica, enquanto nos outros dois suportes, provavelmente, as nanopartículas são menores. Além disso, a superfície do Au/SiO₂ possui menos defeitos que a do Au/m-ZrO₂. Por fim, os resultados de TPR das amostras de Au/Mg(OH)₂, revelaram que acima de 400 °C, pode estar ocorrendo a formação de uma liga metálica entre Mg-Au, porém essa suposição precisa ser melhor explorada, mas caso confirmada, possibilita a modificação da estrutura desse material, para utilização em altas temperaturas.

Para os catalisadores de cobre, foi possível observar que os Cu/SiO₂ e Cu/MgO são constituídos de nanopartículas pequenas e bem dispersas sobre o suporte, sendo a maior dispersão atribuída as espécies de cobre presentes no óxido de magnésio, enquanto os materiais Cu/m-ZrO₂ possuem nanopartículas metálicas maiores e mais aglomeradas que nos outros dois suportes. Já a densidade eletrônica das espécies de cobre presente na superfície desses catalisadores, foi ilustrada pela técnica de FTIR-CO e o cálculo da razão Cu⁰/Cu⁺ revelou a seguinte ordem: Cu/MgO > Cu/m-ZrO₂ > Cu/SiO₂.

Já os testes catalíticos realizados, servem de base para trabalhos futuros do grupo, no aperfeiçoamento da rota reacional, pois não foram obtidos muitos resultados interessantes, porém constatou-se a formação de FDCM, que era o objetivo do projeto. Além disso, o melhor catalisador, tanto para o sistema em fluxo, quanto em batelada, foi o Au/SiO₂. Talvez o resultado encontrado, possa estar relacionado com o tamanho de nanopartícula, uma vez que entre os catalisadores de ouro, Au/SiO₂ foi o único que apresentou nanopartículas de Au detectáveis por DRX, conseqüentemente, possui partículas maiores que nos

outros dois suportes (MgO e m-ZrO₂). Porém, esses resultados só podem ser confirmados com o uso da técnica de TEM. Outra informação interessante, é que o catalisador Cu/m-ZrO₂ mostrou seletivo apenas para a formação do HFCM, ou seja, uma melhoria no sistema reacional pode levar a produção seletiva dessa molécula, que também é usada como monômero para a polimerização.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

De modo geral, esse trabalho servirá como base para projetos futuros, que visem o aperfeiçoamento do sistema reacional de desidrogenação do HMF em atmosfera inerte. Sendo necessário encontrar as condições ótimas de reação e na sequência, realizar um estudo cinético, bem como o mecanismo de ação dos catalisadores.

Além disso, algumas caracterizações ainda são necessárias para um melhor entendimento da superfície do catalisador, como: TEM, que possibilitará a obtenção e visualização da distribuição de tamanho das nanopartículas, e XPS que ajudará na elucidação dos constituintes químicos da superfície, confirmando o estado de oxidação e morfologia das espécies de superfície. Se faz necessário, também, um melhor entendimento dos teores reais de metal nas amostras ou refazendo as análises de ICP, ou realizando análises de FRX e comparando os resultados. Com relação a caracterização desses catalisadores, pode-se realizar ainda, análises de XAS (EXAFS e XANES) que fornecem informações sobre comprimentos de ligação metal-metal, metal-oxigênio.

Outro ponto importante, é a realização da caracterização dos catalisadores após a reação e a utilização de técnicas *in situ* que possam ajudar no entendimento tanto do mecanismo de ação desses catalisadores, quando propriedades estruturais e de superfície, durante a reação.

Por fim, esses catalisadores apresentam grande potencial para serem testados em outras reações, como por exemplo na reação de transferência de hidrogênio e, também, na reação de hidrogenação do CO₂.

8. Referências Bibliográficas

- [1] BP p.l.c, Statistical Review of World Energy 2021, Bp. 70 (2021).
- [2] Q. Hou, X. Qi, M. Zhen, H. Qian, Y. Nie, C. Bai, S. Zhang, X. Bai, M. Ju, Biorefinery roadmap based on catalytic production and upgrading 5-hydroxymethylfurfural, *Green Chem.* 23 (2021) 119–231. <https://doi.org/10.1039/d0gc02770g>.
- [3] M. Sajid, X. Zhao, D. Liu, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): Recent progress focusing on the chemical-catalytic routes, *Green Chem.* 20 (2018) 5427–5453. <https://doi.org/10.1039/c8gc02680g>.
- [4] S.E. Davis, L.R. Houk, E.C. Tamargo, A.K. Datye, R.J. Davis, Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts, *Catal. Today.* 160 (2011) 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.06.004>.
- [5] A. Salazar, A. Linke, R. Eckelt, A. Quade, U. Kragl, E. Mejía, Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural under Flow Conditions Using a Bimetallic Co/Ru Catalyst, *ChemCatChem.* 12 (2020) 3504–3511. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000205>.
- [6] A. Buonerba, S. Impemba, A.D. Litta, C. Capacchione, S. Milione, A. Grassi, Aerobic Oxidation and Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural by Gold Nanoparticles Supported on Nanoporous Polymer Host Matrix, *ChemSusChem.* 11 (2018) 3139–3149. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801560>.
- [7] Y. Guan, E.J.M. Hensen, Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: The effect of the gold particle size and the presence of oxygen, *Appl. Catal. A Gen.* 361 (2009) 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.033>.
- [8] V. V. Costa, M. Estrada, Y. Demidova, I. Prosvirin, V. Kriventsov, R.F. Cotta, S. Fuentes, A. Simakov, E. V. Gusevskaya, Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions, *J. Catal.* 292 (2012) 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.05.009>.
- [9] J. Li, J. Chen, W. Song, J. Liu, W. Shen, 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 (2008) 321–329. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.020>.
- [10] I.C. Freitas, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, C.M.P. Marques, The Effect of Ag in the Cu/ZrO₂ Performance for the Ethanol Conversion, *Top. Catal.* 59 (2016) 357–365. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0439-0>.
- [11] A.G. Sato, D.P. Volanti, I.C. De Freitas, E. Longo, J.M.C. Bueno, Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts, *Catal. Commun.* 26 (2012) 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.05.008>.
- [12] I.C. Freitas, S. Damyanova, D.C. Oliveira, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno, Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 381 (2014) 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.038>.
- [13] J.M.R. Gallo, M.A. Trapp, The chemical conversion of biomass-derived saccharides: An overview, *J. Braz. Chem. Soc.* 28 (2017) 1586–1607. <https://doi.org/10.21577/0103->

5053.20170009.

- [14] ANP, Anuário Estatístico Brasileiro, 2020. <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2020/anuario-2020.pdf>.
- [15] J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, U. Schuchardt, Catalytic transformations of ethanol for biorefineries, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 2229–2243. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140272>.
- [16] Q. Hou, M. Ju, W. Li, L. Liu, Y. Chen, Q. Yang, H. Zhao, Pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquids and ionic liquid-based solvent systems, *Molecules*. 22 (2017) 1–24. <https://doi.org/10.3390/molecules22030490>.
- [17] M. Guo, W. Song, J. Buhain, Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 712–725. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.013>.
- [18] W.J. Liu, W.W. Li, H. Jiang, H.Q. Yu, Fates of Chemical Elements in Biomass during Its Pyrolysis, *Chem. Rev.* 117 (2017) 6367–6398. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00647>.
- [19] N.M. Eagan, M.D. Kumbhalkar, J.S. Buchanan, J.A. Dumesic, G.W. Huber, Chemistries and processes for the conversion of ethanol into middle-distillate fuels, *Nat. Rev. Chem.* 3 (2019) 223–249. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0084-4>.
- [20] X. Zhao, H. Zhou, V.S. Sikarwar, M. Zhao, A.H.A. Park, P.S. Fennell, L. Shen, L.S. Fan, Biomass-based chemical looping technologies: The good, the bad and the future, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 1885–1910. <https://doi.org/10.1039/c6ee03718f>.
- [21] A. Welfle, Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade, *Biomass and Bioenergy*. 105 (2017) 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.011>.
- [22] A.P. Ribeiro, M. Rode, Spatialized potential for biomass energy production in Brazil: an overview, *Brazilian J. Sci. Technol.* 3 (2016). <https://doi.org/10.1186/s40552-016-0037-0>.
- [23] A. Corma Canos, S. Iborra, A. Velty, Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>.
- [24] R.-J. van Putten, J.G. de Vries, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, Hydroxymethylfurfural, A versatile platform chemical made from renewable resources, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1499–1597.
- [25] T.A. Bender, J.A. Dabrowski, M.R. Gagné, Homogeneous catalysis for the production of low-volume, high-value chemicals from biomass, *Nat. Rev. Chem.* 2 (2018) 35–46. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0005-y>.
- [26] Y. Li, L. Shuai, H. Kim, A.H. Motagamwala, J.K. Mobley, F. Yue, Y. Tobimatsu, D. Havkin-Frenkel, F. Chen, R.A. Dixon, J.S. Luterbacher, J.A. Dumesic, J. Ralph, An ideal lignin facilitates full biomass utilization, *Sci. Adv.* 4 (2018). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau2968>.

- [27] T. Renders, S. Van Den Bosch, S.F. Koelewijn, W. Schutyser, B.F. Sels, Lignin-first biomass fractionation: The advent of active stabilisation strategies, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 1551–1557. <https://doi.org/10.1039/c7ee01298e>.
- [28] S.S. Wong, R. Shu, J. Zhang, H. Liu, N. Yan, Downstream processing of lignin derived feedstock into end products, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 5510–5560. <https://doi.org/10.1039/d0cs00134a>.
- [29] I. Delidovich, P.J.C. Hausoul, L. Deng, R. Pfützenreuter, M. Rose, R. Palkovits, Alternative Monomers Based on Lignocellulose and Their Use for Polymer Production, *Chem. Rev.* 116 (2016) 1540–1599. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00354>.
- [30] C.O. Tuck, E. Pérez, I.T. Horváth, R.A. Sheldon, M. Poliakoff, Valorization of biomass: Deriving more value from waste, *Science* (80-.). 338 (2012) 604. <https://doi.org/10.1126/science.338.6107.604-b>.
- [31] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1144–1189. <https://doi.org/10.1039/c5ee02666k>.
- [32] S. Chen, R. Wojcieszak, F. Dumeignil, E. Marceau, S. Royer, How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural, *Chem. Rev.* 118 (2018) 11023–11117. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00134>.
- [33] Q.S. Kong, X.L. Li, H.J. Xu, Y. Fu, Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to chemicals: A review of catalytic routes and product applications, *Fuel Process. Technol.* 209 (2020) 106528. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106528>.
- [34] J.L. Vieira, M. Almeida-Trapp, A. Mithöfer, W. Plass, J.M.R. Gallo, Rationalizing the conversion of glucose and xylose catalyzed by a combination of Lewis and Brønsted acids, *Catal. Today.* 344 (2020) 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.032>.
- [35] J.L. Vieira, G. Paul, G.D. Iga, N.M. Cabral, J.M.C. Bueno, C. Bisio, J.M.R. Gallo, Niobium phosphates as bifunctional catalysts for the conversion of biomass-derived monosaccharides, *Appl. Catal. A Gen.* 617 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118099>.
- [36] J.P. Lorenti, E. Scolari, E.M. Albuquerque, M.A. Fraga, J.M.R. Gallo, Tailoring Sn-SBA-15 properties for catalytic isomerization of glucose, *Appl. Catal. A Gen.* 581 (2019) 37–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.009>.
- [37] J. Pimenta Lorenti, E. Scolari, N.M. Cabral, C. Bisio, J.M.R. Gallo, Isomerization and Epimerization of Glucose Catalyzed by Sn-Containing Mesoporous Silica, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01781>.
- [38] Y. Román-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature.* 447 (2007) 982–985. <https://doi.org/10.1038/nature05923>.
- [39] H. Kim, J. Jae, Diels–Alder Cycloaddition of Biomass-Derived 2,5-Dimethylfuran and Ethylene over Sulfated and Phosphated Metal Oxides for Renewable p-Xylene, *Catalysts.* 11 (2021) 1074. <https://doi.org/10.3390/catal11091074>.

- [40] H. Wang, T. Deng, Y. Wang, Y. Qi, X. Hou, Y. Zhu, Efficient catalytic system for the conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural, *Bioresour. Technol.* 136 (2013) 394–400. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.110>.
- [41] A.D.K. Deshan, L. Atanda, L. Moghaddam, D.W. Rackemann, J. Beltramini, W.O.S. Doherty, Heterogeneous Catalytic Conversion of Sugars Into 2,5-Furandicarboxylic Acid, *Front. Chem.* 8 (2020) 1–23. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00659>.
- [42] F. Menegazzo, M. Signoreto, D. Marchese, F. Pinna, M. Manzoli, Structure-activity relationships of Au/ZrO₂ catalysts for 5-hydroxymethylfurfural oxidative esterification: Effects of zirconia sulphation on gold dispersion, position and shape, *J. Catal.* 326 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.03.006>.
- [43] L. Ardemani, G. Cibir, A.J. Dent, M.A. Isaacs, G. Kyriakou, A.F. Lee, C.M.A. Parlett, S.A. Parry, K. Wilson, Solid base catalysed 5-HMF oxidation to 2,5-FDCA over Au/hydrotalcites: fact or fiction?, *Chem. Sci.* 6 (2015) 4940–4945. <https://doi.org/10.1039/c5sc00854a>.
- [44] M. Sajid, X. Zhao, D. Liu, Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): Recent progress focusing on the chemical-catalytic routes, *Green Chem.* 20 (2018) 5427–5453. <https://doi.org/10.1039/c8gc02680g>.
- [45] T. Pan, J. Deng, Q. Xu, Y. Zuo, Q.X. Guo, Y. Fu, Catalytic conversion of furfural into a 2,5-furandicarboxylic acid-based polyester with total carbon utilization, *ChemSusChem.* 6 (2013) 47–50. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200652>.
- [46] S.E. Davis, B.N. Zope, R.J. Davis, On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts, *Green Chem.* 14 (2012) 143–147. <https://doi.org/10.1039/c1gc16074e>.
- [47] B.N. Zope, D.D. Hibbitts, M. Neurock, R.J. Davis, Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis, *Science* (80-.). 533 (2010) 74–79. <http://science.sciencemag.org/content/sci/330/6000/74.full.pdf>.
- [48] G. Yi, S.P. Teong, Y. Zhang, Base-free conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over a Ru/C catalyst, *Green Chem.* 18 (2016) 979–983. <https://doi.org/10.1039/c5gc01584g>.
- [49] N.K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure, *Green Chem.* 13 (2011) 824–827. <https://doi.org/10.1039/c0gc00911c>.
- [50] H. Chen, J. Shen, K. Chen, Y. Qin, X. Lu, P. Ouyang, J. Fu, Atomic layer deposition of Pt nanoparticles on low surface area zirconium oxide for the efficient base-free oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid, *Appl. Catal. A Gen.* 555 (2018) 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.023>.
- [51] G.-J. M. Gruter, L. Sipos, M. Adrianus Dam, Accelerating Research into Bio-Based FDCA-Polyesters by Using Small Scale Parallel Film Reactors, *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 15 (2011) 180–188. <https://doi.org/10.2174/138620712798868374>.
- [52] O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, Biomass into chemicals: One pot-base free oxidative

- esterification of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-dimethylfuroate with gold on nanoparticulated ceria, *J. Catal.* 265 (2009) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.04.019>.
- [53] H. Weerathunga, S. Sarina, H.Y. Zhu, E.R. Waclawik, Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural into Dimethyl 2,5-Furandicarboxylate Using Gamma Alumina-Supported Gold Nanoparticles, *ACS Omega.* 6 (2021) 4740–4748. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05541>.
- [54] E. Taarning, I.S. Nielsen, K. Egeblad, R. Madsen, C.H. Christensen, Chemicals from renewables: Aerobic oxidation of furfural and hydroxymethylfurfural over gold catalysts, *ChemSusChem.* 1 (2008) 75–78. <https://doi.org/10.1002/cssc.200700033>.
- [55] A.B. Sánchez, N. Homs, S. Miachon, J.A. Dalmon, J.L.G. Fierro, P. Ramírez De La Piscina, Direct transformation of ethanol into ethyl acetate through catalytic membranes containing Pd or Pd-Zn: Comparison with conventional supported catalysts, *Green Chem.* 13 (2011) 2569–2575. <https://doi.org/10.1039/c1gc15559h>.
- [56] F. Li, X.L. Li, C. Li, J. Shi, Y. Fu, Aerobic oxidative esterification of 5-hydroxymethylfurfural to dimethyl furan-2,5-dicarboxylate by using homogeneous and heterogeneous PdCoBi/C catalysts under atmospheric oxygen, *Green Chem.* 20 (2018) 3050–3058. <https://doi.org/10.1039/c8gc01393d>.
- [57] A. Buonerba, S. Impemba, A.D. Litta, C. Capacchione, S. Milione, A. Grassi, Aerobic Oxidation and Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural by Gold Nanoparticles Supported on Nanoporous Polymer Host Matrix, *ChemSusChem.* 11 (2018) 3139–3149. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801560>.
- [58] H. Liu, N. Ding, J. Wei, X. Tang, X. Zeng, Y. Sun, T. Lei, H. Fang, T. Li, L. Lin, Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural with an N-doped Carbon-supported CoCu Bimetallic Catalyst, *ChemSusChem.* (2020). <https://doi.org/10.1002/cssc.202000537>.
- [59] N.F. Dummer, S. Bawaked, J. Hayward, R. Jenkins, G.J. Hutchings, Oxidative dehydrogenation of cyclohexane and cyclohexene over supported gold, palladium and gold-palladium catalysts, *Catal. Today.* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.031>.
- [60] J. Erkelens, C. Kemball, A.K. Galwey, Some reactions of cyclohexene with hydrogen and deuterium on evaporated gold films, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 1181–1191. <https://doi.org/10.1039/tf9635901181>.
- [61] R.P. Chambers, M. Boudart, Selectivity of gold for hydrogenation and dehydrogenation of cyclohexene, *J. Catal.* 5 (1966) 517–528. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(66\)80070-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(66)80070-2).
- [62] G.C. Bond, P.A. Sermon, Gold catalysts for olefin hydrogenation - Transmutation of catalytic properties, *Gold Bull.* 6 (1973) 102–105. <https://doi.org/10.1007/BF03215018>.
- [63] J. Zhao, L. Ge, H. Yuan, Y. Liu, Y. Gui, B. Zhang, L. Zhou, S. Fang, Heterogeneous gold catalysts for selective hydrogenation: From nanoparticles to atomically precise nanoclusters, *Nanoscale.* 11 (2019) 11429–11436. <https://doi.org/10.1039/c9nr03182k>.

- [64] X. Lan, Z. Duan, Y. Wang, J. Xu, Advance in Synthesizing Cu-based Catalysts Applying to Dehydrogenation Process: Review, *Pet. Chem.* 59 (2019) 1169–1176. <https://doi.org/10.1134/S096554411911015X>.
- [65] P. Chladek, Catalytic Separation of Pure Hydrogen from Synthesis Gas by an Ethanol Dehydrogenation/Acetaldehyde Hydrogenation Loop, *Libdspaceuwaterloo.ca.* 85 (2007). <http://libdspace.uwaterloo.ca/handle/10012/3271>.
- [66] Z. Yan, Y. Yao, D. Wayne Goodman, Dehydrogenation of propane to propylene over supported model Ni-Au catalysts, *Catal. Letters.* 142 (2012) 714–717. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0815-3>.
- [67] C.R. DE LACERDA, Síntese direta do acetato de etila a partir do etanol sobre catalisadores de Au , Cu e AuCu suportados Síntese direta do acetato de etila a partir do etanol sobre catalisadores de Au , Cu e AuCu suportados, 2018.
- [68] A. Abad, A. Corma, H. García, Catalyst parameters determining activity and selectivity of supported gold nanoparticles for the aerobic oxidation of alcohols: The molecular reaction mechanism, *Chem. - A Eur. J.* 14 (2008) 212–222. <https://doi.org/10.1002/chem.200701263>.
- [69] H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanoclusters for aerobic alcohol oxidation in water, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9374–9375. <https://doi.org/10.1021/ja052161e>.
- [70] K.Q. Sun, S.W. Luo, N. Xu, B.Q. Xu, Gold nano-size effect in Au/SiO₂ for selective ethanol oxidation in aqueous solution, *Catal. Letters.* 124 (2008) 238–242. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9507-4>.
- [71] C. Wang, G. Garbarino, L.F. Allard, F. Wilson, G. Busca, M. Flytzani-Stephanopoulos, Low-Temperature Dehydrogenation of Ethanol on Atomically Dispersed Gold Supported on ZnZrO_x, *ACS Catal.* 6 (2016) 210–218. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01593>.
- [72] S.M. Tembe, G. Patrick, M.S. Scurrall, Acetic acid production by selective oxidation of ethanol using Au catalysts supported on various metal oxide, *Gold Bull.* 42 (2009) 321–327. <https://doi.org/10.1007/BF03214954>.
- [73] T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, Support effect in the gas phase oxidation of ethanol over nanoparticulate gold catalysts, *New J. Chem.* 35 (2011) 2227–2233. <https://doi.org/10.1039/c1nj20297a>.
- [74] M. Ribeiro Cardoso, Catalisadores Au/m-ZrO₂ aplicados na conversão direta do etanol em acetato de etila: Efeito do grau de recobrimento do suporte nas propriedades catalíticas. Tese (Doutorado em Química)- Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 2018.
- [75] I.C. Freitas, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, C.M.P. Marques, The Effect of Ag in the Cu/ZrO₂ Performance for the Ethanol Conversion, *Top. Catal.* 59 (2016) 357–365. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0439-0>.
- [76] N. Iwasa, N. Takezawa, Reforming of Ethanol –Dehydrogenation to Ethyl Acetate and Steam Reforming to Acetic Acid over Copper-Based Catalysts–, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*

- 64 (1991) 2619–2623. <https://doi.org/10.1246/bcsj.64.2619>.
- [77] D.P. Volanti, A.G.A.G. Sato, M.O. Orlandi, J.M.C.J.M.C. Bueno, E. Longo, J. Andrés, Insight into Copper-Based Catalysts: Microwave-Assisted Morphosynthesis, In Situ Reduction Studies, and Dehydrogenation of Ethanol, *ChemCatChem*. 3 (2011) 839–843. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000462>.
- [78] I.C. Freitas, S. Damyanova, D.C. Oliveira, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno, Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 381 (2014) 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.038>.
- [79] K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 237 (2002) 53–61. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00320-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00320-4).
- [80] P.H. Finger, T.A. Osmari, M.S. Costa, J.M.C. Bueno, J.M.R. Gallo, The role of the interface between Cu and metal oxides in the ethanol dehydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 589 (2020) 117236. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117236>.
- [81] A.G. Sato, D.P. Volanti, I.C. De Freitas, E. Longo, J.M.C. Bueno, Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts, *Catal. Commun.* 26 (2012) 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.05.008>.
- [82] A.G. Sato, D.P. Volanti, D.M. Meira, S. Damyanova, E. Longo, J.M.C. Bueno, Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion, *J. Catal.* 307 (2013) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.022>.
- [83] P.C.P. Caldas, J.M.R. Gallo, A. Lopez-Castillo, D. Zanchet, J.M. C. Bueno, The Structure of the Cu–CuO Sites Determines the Catalytic Activity of Cu Nanoparticles, *ACS Catal.* 7 (2017) 2419–2424. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03642>.
- [84] P.H. Finger, T.A. Osmari, N.M. Cabral, J.M.C. Bueno, J.M.R. Gallo, Direct synthesis of Cu supported on mesoporous silica: Tailoring the Cu loading and the activity for ethanol dehydrogenation, *Catal. Today.* 381 (2021) 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.019>.
- [85] R. Ohnishi, T. Akimoto, K. Tanabe, Pronounced catalytic activity and selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for synthesis of buta-1,3-diene from ethanol, *J. Chem. Soc. - Ser. Chem. Commun.* 70 (1985) 1613–1614. <https://doi.org/10.1039/C39850001613>.
- [86] S. Kvisle, A. Aguero, R.P.A. Sneed, Transformation of ethanol into 1,3-butadiene over magnesium oxide/silica catalysts, *Appl. Catal.* 43 (1988) 117–131. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80905-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80905-7).
- [87] A.G.A. Sato, D.P. Volanti, I.C. Freitas, E. Longo, J.M. J.M.C. Bueno, I.C. De Freitas, E. Longo, J.M. J.M.C. Bueno, Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts, *Catal. Commun.* 26 (2012) 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.05.008>.
- [88] A.G. Sato, D.P. Volanti, D.M. Meira, S. Damyanova, E. Longo, J.M.C. Bueno, Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion, *J. Catal.* 307 (2013) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.022>.

- [89] N.N. Pandhare, S.M. Pudi, S. Mondal, K. Pareta, M. Kumar, P. Biswas, Development of Kinetic Model for Hydrogenolysis of Glycerol over Cu/MgO Catalyst in a Slurry Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 101–110. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03684>.
- [90] F. Dong, G. Ding, H. Zheng, X. Xiang, L. Chen, Y. Zhu, Y. Li, Highly dispersed Cu nanoparticles as an efficient catalyst for the synthesis of the biofuel 2-methylfuran, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 767–779. <https://doi.org/10.1039/c5cy00857c>.
- [91] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today.* 36 (1997) 153–166. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8).
- [92] J. Sun, S.I. Fujita, F. Zhao, M. Hasegawa, M. Arai, A direct synthesis of styrene carbonate from styrene with the Au/SiO₂-ZnBr₂/Bu₄NBr catalyst system, *J. Catal.* 230 (2005) 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.015>.
- [93] M.D. Rhodes, A.T. Bell, The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts: Part I. Steady-state studies, *J. Catal.* 233 (2005) 198–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.04.026>.
- [94] I.C. Freitas, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, C.M.P. Marques, The Effect of Ag in the Cu/ZrO₂ Performance for the Ethanol Conversion, *Top. Catal.* 59 (2016) 357–365. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0439-0>.
- [95] M. Haruta, Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides, *Cattech.* 6 (2002) 102–115. <https://doi.org/10.1023/A:1020181423055>.
- [96] F. Moreau, G.C. Bond, A.O. Taylor, Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: Control of pH during preparation with various gold contents, *J. Catal.* 231 (2005) 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.030>.
- [97] M. Haruta, Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications, *Gold Bull.* 37 (2004) 27–36. <https://doi.org/10.1007/BF03215514>.
- [98] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea, *Appl. Catal. A Gen.* 291 (2005) 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.02.045>.
- [99] B. Beverley, THE ISOELECTRIC POINTS OF SOLID OXIDES, SOLID HYDROXIDES, AND AQUEOUS HYDROXO COMPLEX SYSTEMS, *New Zeal. Entomol.* 9 (1987) 34–37. <https://doi.org/10.1080/00779962.1987.9722490>.
- [100] S. Ivanova, V. Pitchon, C. Petit, Application of the direct exchange method in the preparation of gold catalysts supported on different oxide materials, *J. Mol. Catal. A Chem.* 256 (2006) 278–283. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.006>.
- [101] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1983) 227–235.
- [102] T. Toupance, M. Kermarec, C. Louis, Metal Particle Size in Silica-Supported Copper Catalysts. Influence of the Conditions of Preparation and of Thermal Pretreatments, *J.*

- Phys. Chem. B. 104 (2000) 965–972. <https://doi.org/10.1021/jp993399q>.
- [103] L. Trouillet, T. Toupance, F. Villain, C. Louis, In situ characterization of the coordination sphere of Cu(II) complexes supported on silica during the preparation of Cu/SiO₂ catalysts by cation exchange, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2005–2014. <https://doi.org/10.1039/a909427j>.
- [104] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts, *Catal. Today.* 77 (2003) 299–314. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00375-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00375-9).
- [105] C. Perego, P. Villa, Catalyst preparation methods, *Catal. Today.* 34 (1997) 281–305. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7).
- [106] X. Meng, Y. Zhang, Z. Li, H. Wang, S. Zhang, Selective Oxidation of Amino Alcohols to Amino Acids over Au Supported on Monoclinic ZrO₂: Dominant Active Sites and Kinetic Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 8506–8516. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00442>.
- [107] W. Yan, B. Chen, S.M. Mahurin, V. Schwartz, D.R. Mullins, A.R. Lupini, S.J. Pennycook, S. Dai, S.H. Overbury, Preparation and comparison of supported gold nanocatalysts on anatase, brookite, rutile, and P25 polymorphs of TiO₂ for catalytic oxidation of CO, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 10676–10685. <https://doi.org/10.1021/jp044091o>.
- [108] C.N. Jia, Y. Liu, H. Bongard, F. Schüth, Very low temperature CO oxidation over colloiddally deposited gold nanoparticles on Mg(OH)₂ and MgO, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1520–1522. <https://doi.org/10.1021/ja909351e>.
- [109] W. Di, J. Cheng, S. Tian, J. Li, J. Chen, Q. Sun, Synthesis and characterization of supported copper phyllosilicate catalysts for acetic ester hydrogenation to ethanol, *Appl. Catal. A Gen.* 510 (2016) 244–259. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.026>.
- [110] J. Pike, S.W. Chan, F. Zhang, X. Wang, J. Hanson, Formation of stable Cu₂O from reduction of CuO nanoparticles, *Appl. Catal. A Gen.* 303 (2006) 273–277. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.008>.
- [111] Saint-Gobain NorPro, (2021). <https://www.norpro.saint-gobain.com/catalyst-carrier/materials>.
- [112] X. Dong, X. Ma, H. Xu, Q. Ge, Comparative study of silica-supported copper catalysts prepared by different methods: Formation and transition of copper phyllosilicate, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4151–4158. <https://doi.org/10.1039/c5cy01965f>.
- [113] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, W. Fan, J. Wang, Y. Li, A highly efficient and robust Cu/SiO₂ catalyst prepared by the ammonia evaporation hydrothermal method for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1169–1180. <https://doi.org/10.1039/c4cy01148a>.
- [114] C.J.G. Van Der Grift, P.A. Elberse, A. Mulder, J.W. Geus, Preparation of silica-supported copper catalysts by means of deposition-precipitation, *Appl. Catal.* 59 (1990) 275–289. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82204-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82204-6).

- [115] R.K. Marella, C.K. Prasad Neeli, S.R. Rao Kamaraju, D.R. Burri, Highly active Cu/MgO catalysts for selective dehydrogenation of benzyl alcohol into benzaldehyde using neither O₂ nor H₂ acceptor, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 1833–1838. <https://doi.org/10.1039/c2cy20222k>.
- [116] H. Yin, C. Zhang, H. Yin, D. Gao, L. Shen, A. Wang, Hydrothermal conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by Cu/hydroxyapatite, Cu/MgO, and Cu/ZrO₂ and reaction kinetics, *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 332–343. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.010>.
- [117] H.H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis (Studies in Surface Science and Catalysis)*, Elsevier Science, New York, 1989.
- [118] Y.H. Ke, X.X. Qin, C.L. Liu, R.Z. Yang, W.S. Dong, Oxidative esterification of ethylene glycol in methanol to form methyl glycolate over supported Au catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3141–3150. <https://doi.org/10.1039/c4cy00556b>.
- [119] J.A.D. Gualteros, M.A.S. Garcia, A.G.M. da Silva, T.S. Rodrigues, E.G. Cândido, F.A. e Silva, F.C. Fonseca, J. Quiroz, D.C. de Oliveira, S.I.C. de Torresi, C.V.R. de Moura, P.H.C. Camargo, E.M. de Moura, Synthesis of highly dispersed gold nanoparticles on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the solvent-free oxidation of benzyl alcohol under low metal loadings, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 238–251. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2827-x>.
- [120] Y. Kotolevich, E. Kolobova, G. Mamontov, E. Khramov, J.E. Cabrera Ortega, H. Tiznado, M.H. Farías, N. Bogdanchikova, Y. Zubavichus, J.D. Mota-Morales, V. Cortés Corberán, R. Zanella, A. Pestryakov, Au/TiO₂ catalysts promoted with Fe and Mg for n-octanol oxidation under mild conditions, *Catal. Today.* 278 (2016) 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.002>.
- [121] X. Zhang, H. Shi, B.Q. Xu, Vital roles of hydroxyl groups and gold oxidation states in Au/ZrO₂ catalysts for 1,3-butadiene hydrogenation, *J. Catal.* 279 (2011) 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.002>.
- [122] P.A. Sermon, G.C. Bond, P.B. Wells, Hydrogenation of alkenes over supported gold, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 75 (1979) 385–394. <https://doi.org/10.1039/F19797500385>.
- [123] L. Ilieva, J.W. Sobczak, M. Manzoli, B.L. Su, D. Andreeva, Reduction behavior of nanostructured gold catalysts supported on mesoporous titania and zirconia, 291 (2005) 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.043>.
- [124] X. Zhang, H. Shi, B. Xu, Catalysis by Gold: Isolated Surface Au³⁺ Ions are Active Sites for Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene over Au/ZrO₂ Catalysts, *Angew. Chemie Int. Ed.* 44 (2005) 7132–7135. <https://doi.org/10.1002/anie.200502101>.
- [125] J.L. Margitfalvi, M. Hegedus, Á. Szegedi, I. Sajó, Modification of Au/MgO catalysts used in low temperature CO oxidation with Mn and Fe, *Appl. Catal. A Gen.* 272 (2004) 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.035>.
- [126] C. Milone, M. Trapani, R. Zanella, E. Piperopolulos, S. Galvagno, Deposition-precipitation with Urea to prepare Au/Mg(OH)₂ catalysts: Influence of the preparation conditions on metal size and load, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 1925–1933. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.08.014>.

- [127] P. Emayavaramban, S. Ganesh Babu, R. Karvembu, K. Kadirvelu, N. Dharmaraj, Gold nanoparticles supported on magnesium oxide nanorods for oxidation of alcohols, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 2517–2526. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10778>.
- [128] L. Wang, N.J. Briot, P.D. Swartzentruber, T.J. Balk, Magnesium alloy precursor thin films for efficient, practical fabrication of nanoporous metals, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-2127-7>.
- [129] V.S. Cvetković, N. Jovičević, J.S. Stevanović, M.G. Pavlović, N.M. Vukičević, Z. Stevanović, J.N. Jovičević, Magnesium-Gold alloy formation by underpotential deposition of magnesium onto gold from nitrate melts, *Metals (Basel)*. 7 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.3390/met7030095>.
- [130] M. Grimwade, The metallurgy of gold, *Interdiscip. Sci. Rev.* 17 (1992) 371–381. <https://doi.org/10.1179/isr.1992.17.4.371>.
- [131] K.V.R. Chary, G.V. Sagar, C.S. Srikanth, V.V. Rao, Characterization and catalytic functionalities of copper oxide catalysts supported on zirconia, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 543–550. <https://doi.org/10.1021/jp063335x>.
- [132] J.Y. Kim, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, P.L. Lee, Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10684–10692. <https://doi.org/10.1021/ja0301673>.
- [133] F. Yang, Y. Choi, P. Liu, J. Hrbek, J.A. Rodriguez, Autocatalytic reduction of a Cu₂O/Cu(111) surface by CO: STM, XPS, and DFT studies, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 17042–17050. <https://doi.org/10.1021/jp1029079>.
- [134] J. Liu, J. Shi, D. He, Q. Zhang, X. Wu, Y. Liang, Q. Zhu, Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO₂ catalysts used for the CO₂+H₂ to methanol reaction, *Appl. Catal. A Gen.* 218 (2001) 113–119. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00625-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00625-1).
- [135] S.A. Mock, E.T. Zell, S.T. Hossain, R. Wang, Effect of Reduction Treatment on CO Oxidation with CeO₂ Nanorod-Supported CuO_x Catalysts, *ChemCatChem.* 10 (2018) 311–319. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700972>.
- [136] A. Wöllner, F. Lange, H. Schmelz, H. Knözinger, Characterization of mixed copper-manganese oxides supported on titania catalysts for selective oxidation of ammonia, *Appl. Catal. A, Gen.* 94 (1993) 181–203. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85007-C](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85007-C).
- [137] J. Gong, H. Yue, Y. Zhao, S. Zhao, L. Zhao, J. Lv, S. Wang, X. Ma, Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 13922–13925. <https://doi.org/10.1021/ja3034153>.
- [138] A.J. Marchi, J.L.G. Fierro, J. Santamaría, A. Monzón, Dehydrogenation of isopropyl alcohol on a Cu/SiO₂ catalyst: A study of the activity evolution and reactivation of the catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 142 (1996) 375–386. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00087-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00087-7).
- [139] H. Yue, Y. Zhao, S. Zhao, B. Wang, X. Ma, J. Gong, A copper-phyllsilicate core-sheath nanoreactor for carbon-oxygen hydrogenolysis reactions., *Nat. Commun.* 4 (2013) 2339. <https://doi.org/10.1038/ncomms3339>.

- [140] A. Dandekar, M.A. Vannice, Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts, *J. Catal.* 178 (1998) 621–639. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2190>.
- [141] P.H. Finger, T.A. Osmari, M.S. Costa, J.M.C. Bueno, J.M.R. Gallo, The role of the interface between Cu and metal oxides in the ethanol dehydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 589 (2020) 117236. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117236>.
- [142] J. Schumann, J. Kröhnert, E. Frei, R. Schlögl, A. Trunschke, IR-Spectroscopic Study on the Interface of Cu-Based Methanol Synthesis Catalysts: Evidence for the Formation of a ZnO Overlayer, *Top. Catal.* 60 (2017) 1735–1743. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0850-9>.
- [143] J. Grunwaldt, M. Maciejewski, O.S. Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, Comparative Study of Au / TiO₂ and Au / ZrO₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation, 469 (1999) 458–469.
- [144] R. Meyer, C. Lemire, S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund, Surface chemistry of catalysis by gold, *Gold Bull.* 37 (2004) 72–124. <https://doi.org/10.1007/BF03215519>.
- [145] M. Mihaylov, H. Knözinger, K. Hadjiivanov, B.C. Gates, Characterization of the oxidation states of supported gold species by IR spectroscopy of adsorbed CO, *Chemie-Ingenieur-Technik.* 79 (2007) 795–806. <https://doi.org/10.1002/cite.200700029>.
- [146] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M.A. Centeno, K. Hadjiivanov, Well-Defined Negatively Charged Gold Carbonyls on Au / SiO₂, (2011) 21273–21282.
- [147] F. Menegazzo, M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, T. Tabakova, M. Signoretto, F. Pinna, N. Pernicone, Quantitative determination of gold active sites by chemisorption and by infrared measurements of adsorbed CO, *J. Catal.* 237 (2006) 431–434. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.026>.
- [148] E. Roze, E. Quinet, V. Caps, D. Bianchi, 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 (2009) 8194–8200. <https://doi.org/10.1021/jp811194b>.
- [149] M.S. Costa, Estudo espectroscópico por FTIR da conversão de etanol em catalisadores de Au suportados. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química- UFSCar, 2020. Dissertação de Mestrado, 98p, n.d.
- [150] C.D. Feldt, R. Moreira, E. Meyer, P. Clawin, W. Riedel, T. Risse, L. Moskaleva, W. Dononelli, T. Klüner, CO Adsorption on Au(332): Combined Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 8187–8197. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08406>.
- [151] F. Liguori, P. Barbaro, N. Calisi, Continuous-Flow Oxidation of HMF to FDCA by Resin-Supported Platinum Catalysts in Neat Water, *ChemSusChem.* 12 (2019) 2558–2563. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900833>.
- [152] J. Zhang, T. Wang, X. Tang, L. Peng, J. Wei, L. Lin, Methods in the synthesis and conversion of 2,5-Bis-(hydroxymethyl)furan from bio-derived 5-hydroxymethylfurfural and its great potential in polymerization, *BioResources.* 13 (2018) 7137–7154.

<https://doi.org/10.15376/biores.13.3.Zhang>.

- [153] M. Haruta, When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles, *Chem. Rec.* 3 (2003) 75–87. <https://doi.org/10.1002/tcr.10053>.
- [154] A. Villa, N. Dimitratos, C.E. Chan-Thaw, C. Hammond, G.M. Veith, D. Wang, M. Manzoli, L. Prati, G.J. Hutchings, Characterisation of gold catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 4953–4994. <https://doi.org/10.1039/c5cs00350d>.

APÊNDICE

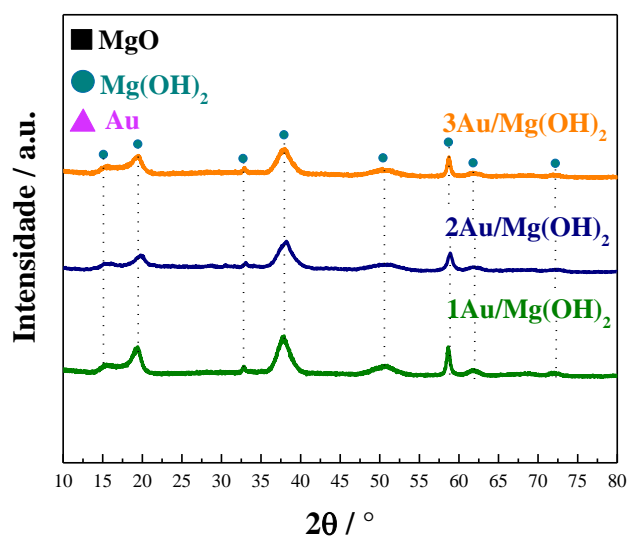


Figura A1. Difratoformas de Raios-X para as amostras de Au/Mg(OH)₂ com teor nominal de Au de 1, 2 e 3 %

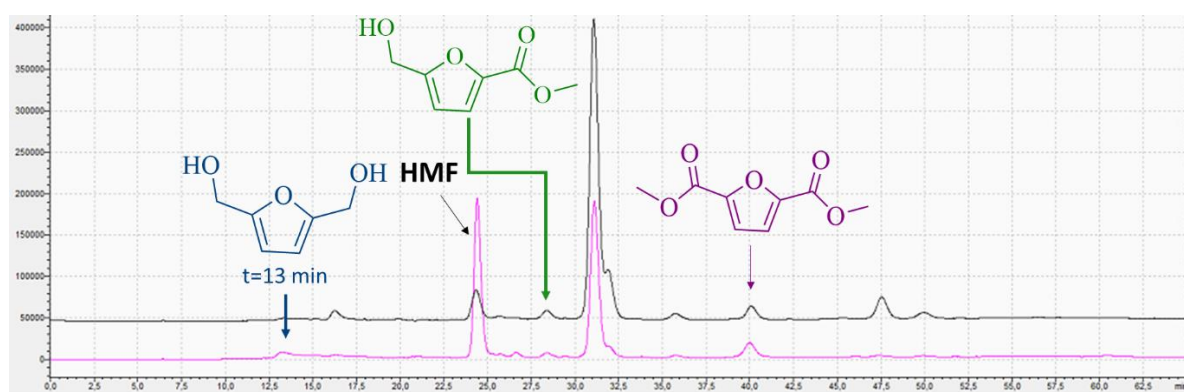


Figura A2. cromatograma mostrando o tempo de retenção e as moléculas formadas na reação de desidrogenação do HMF

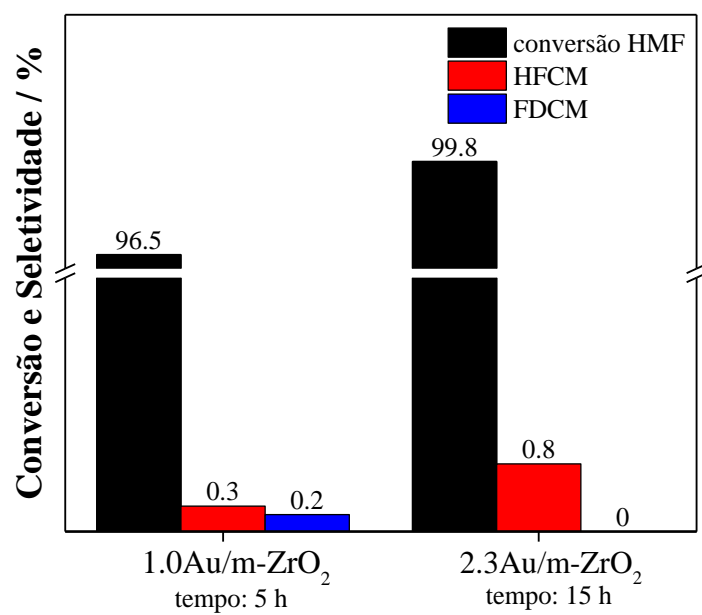


Figura A3. Desidrogenação do HMF em reator em batelada: massa cat: 200 mg, T=230°C, [HMF]=0,05 mol L⁻¹ e P=85 kg f cm⁻².