

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

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DO Cu/ZrO₂
APLICADAS À REAÇÃO DO ETANOL**

André Gustavo Sato

**São Carlos-SP
2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

André Gustavo Sato

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DO Cu/ZrO₂
APLICADAS À REAÇÃO DO ETANOL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientação: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

**São Carlos-SP
2012**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S253pe

Sato, André Gustavo.

Propriedades eletrônicas e estruturais do Cu/ZrO₂
aplicadas à reação do etanol / André Gustavo Sato. -- São
Carlos : UFSCar, 2012.
209 f.

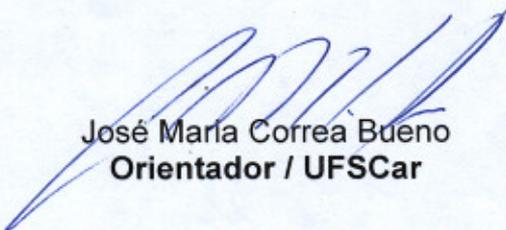
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2012.

1. Catálise. 2. Etanol. 3. Acetato de etila. 4. XAS in situ. 5.
Hidrogênio. 6. XPS. I. Título.

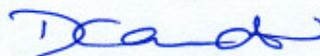
CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ANDRÉ GUSTAVO SATO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 22 DE JUNHO DE 2012.

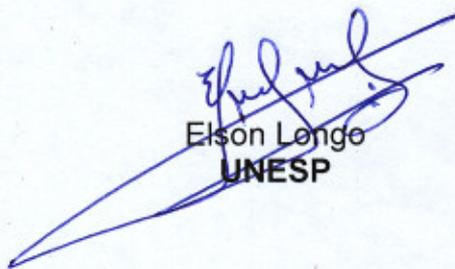
BANCA EXAMINADORA:



José Maria Correa Bueno
Orientador / UFSCar



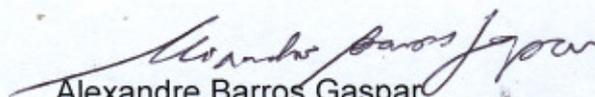
Dilson Cardoso
UFSCar



Elson Longo
UNESP



Daniela Zanchet
UNICAMP



Alexandre Barros Gaspar
INT

Dedico este trabalho à minha família e à minha amada esposa Daniela

Agradecimentos

Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta. (Chico Xavier)

Agradeço a DEUS por mais esta página escrita e a todos que fizeram parte da minha formação: meus pais, Nobumassa e Margarida e, meus irmãos Gláucia e Celso. Agradeço com todo amor minha querida esposa Daniela, pelo incentivo, confiança, carinho, suporte e paciência em todos esses anos de convivência. Agradeço meus sogros José Carlos e Mirian pelo apoio e incentivo. Agradeço em especial meu grande amigo Mario Fumio Aoki que me incentivou e apoio o meu retorno à academia. Agradeço minha tia Alaide Mitico Koike por todo o carinho, incentivo e apoio para a realização deste trabalho.

Agradeço ao meu mestre orientador Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno pela oportunidade, pela orientação acadêmica, paciência, ensinamentos e confiança, sem o qual a realização deste trabalho não seria possível. Agradeço ao Prof. Dr. Elson Longo pelo grande incentivo, ensinamentos, pela disponibilização da infraestrutura de seus laboratórios e suporte para que o presente trabalho pudesse ser realizado. Agradeço à Profa. Clelia Mara de Paula Marques, Profa. Daniela Zanchet, Profa. Sonia Damyanova, Prof. Everaldo Araújo, Prof. Dilson Cardoso pelos preciosos ensinamentos e incentivos à realização deste trabalho. Aos professores do LabCat: Ernesto A. Urquieta-Gonzales e José Mansur Assaf.

Ao meu grande amigo e parceiro de pesquisa Diogo Volanti, ao Mario L. Moreira, aos meus queridos amigos Cícero Naves e Kátia, Diana e Thiago. Ao grupo do Prof. José Maria: Re Bessa, Re Uema, Débora, Isabel, Paula, Adriano, Profa. Adriana e Prof. João Batista. Ao suporte acadêmico de Renata e Raquel (PPG-EQ), Alcione e Evelyn, Daniela e Priscila (LIEC), Madalena (DRX/LIEC), Adriana (BET/LIEC) e Rorivaldo (MEV/LIEC), Rômulo, Guilherme e Espanhol (análises térmicas), Oscar e Adilson (oficina mecânica), Ademir (vidreiro). Ao Fábio Zambello, Daniela Coelho, Cristiane Rodella, Simone Betim, Ana e equipe das linhas de absorção do LNLS. Aos meus amigos e colegas contemporâneos do LabCat:, Tati, Silmara, Janete, Kele, Wellington, Deise, Alano, Cris, Dú, Deise, Cíntia, Fernanda, Ana Flávia, Jailson, Hérica, Alexandre, José Roberto, Tatiana, Letícia, Cris Maciel, Ricardo, Gil, Patrícia, Ivana, Amanda, Diogo, Diego e outros tantos que entram e passam pelo LabCat. Ao LNLS pela disponibilização de seus laboratórios. Ao CNPq pela bolsa de doutorado. E, a todos que direta ou indiretamente participaram do desenvolvimento deste trabalho.

O que mais me surpreende na catálise é o fato de sua qualidade e eficácia serem definidas por suas imperfeições.

VITAE DO AUTOR:

André Gustavo Sato é natural de Osasco-SP, graduou-se engenheiro de materiais com ênfase em polímeros pela Universidade Federal de São Carlos no ano de 2001.

No ano de 2005, concluiu o mestrado em desenvolvimento tecnológico no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos, com tema de dissertação voltado ao estudo de polímeros.

Na “onda” da Química Verde, especificamente na Alcoolquímica, quis estudar a transformação do etanol a polietileno, por influência de seu grande amigo Mario Fumio Aoki. Em 2008, retorna à academia, no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos para cursar o doutorado na área de catálise heterogênea. Durante o cumprimento das disciplinas obrigatórias, no curso de doutorado, é convencido pelo prof. Dr. Dilson Cardoso de que a desidratação do etanol a eteno seria inviável sob o ponto de vista puramente econômico, dada a elevada geração de água atrelada à reação.

Retomando um projeto em Alcoolquímica e, incentivado pelo prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno (orientador de doutorado), propõe um estudo variando a propriedade estrutural do suporte ZrO_2 em catalisadores de Cu/ZrO_2 com o intuito de entender e explicar o seu alto desempenho na transformação direta do etanol a acetato de etila e hidrogênio. E, buscando novas rotas de síntese e de caracterização do Cu/ZrO_2 , alia-se à equipe do prof. Dr. Elson Longo do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia dos Materiais em Nanotecnologia.

A frutífera colaboração entre esses grupos de excelência na área de catálise heterogênea e síntese e caracterização de materiais cerâmicos rendeu-lhe, até o momento, a publicação de 3 artigos científicos em periódico internacional de relevante fator de impacto, 2 pedidos de patente e mais de 12 trabalhos apresentados em Congressos e Simpósios nacionais e internacionais.

PUBLICAÇÕES:

Artigos em revista

1. SATO, A. G., VOLANTI, D. P., FREITAS, I. C., LONGO, E., BUENO, J. M. C., *Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts*. **Catalysis Communications (Print)**. v.26, p.122 - 126, 2012.
2. de SOUZA, V.P., COSTA, D., dos SANTOS, D., SATO, A.G., BUENO, J.M.C., *Pt-promoted α -Al₂O₃-supported Ni catalysts: Effect of preparation conditions on oxi-reduction and catalytic properties for hydrogen production by steam reforming of methane*. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.37, p.9985 - 9993, 2012.
3. VOLANTI, D. P., SATO, A. G., ORLANDI, M. O., BUENO, J. M. C., LONGO, E., ANDRÉS, J., *Insight into Copper-Based Catalysts: Microwave-Assisted Morphosynthesis, In Situ Reduction Studies, and Dehydrogenation of Ethanol*. **ChemCatChem**, v.3, p.839 - 843, 2011.

RESUMO

O cobre é um catalisador típico para desidrogenação do etanol a acetaldeído. Entretanto, o cobre suportado na ZrO_2 revelou ser um catalisador extremamente ativo e seletivo para transformar o etanol diretamente em acetato de etila. Diversos relatos na literatura têm sido feitos na tentativa de explicar a propriedade catalítica do sólido Cu/ZrO_2 . Contudo, a natureza dos sítios ativos, o papel do cobre, da ZrO_2 e de sua interface necessitam de estudos mais aprofundados com o emprego de técnicas mais precisas. Pois, a identificação precisa dos sítios ativos para a ocorrência desta reação é o primeiro passo para a proposição de mecanismos que ajudem a compreendê-la. Neste trabalho estudamos o cobre suportado em três diferentes polimorfos puros da ZrO_2 : monoclinica ($m-ZrO_2$), tetragonal ($t-ZrO_2$) e amorfa ($am-ZrO_2$). Dessa forma, a interação da fase cobre com a ZrO_2 estaria limitada às variações nas propriedades texturais, estruturais e eletrônicas intrínsecas de cada polimorfo, e não de composição química – caso optássemos por outros suportes óxidos. Com uma proposta inovadora e desafiadora, o presente trabalho se desenvolveu pelo uso de técnicas de caracterizações avançadas da estrutura e do estado eletrônico do Cu/ZrO_2 ativado em H_2 . A abordagem analítica adotada para a caracterização do Cu/ZrO_2 foi centrada no monitoramento de sua ativação *in situ* durante redução à temperatura programada em H_2 por meio da técnica Síncrotron - Absorção de raios X. Apesar das reações em catálise heterogênea procederem sobre a superfície do sólido ativo, as propriedades de superfície podem ser influenciadas ou determinadas pelo seu volume mássico interno (*bulk*). Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido foram utilizadas para caracterização superficial dos catalisadores Cu/ZrO_2 ativos. Testes catalíticos mostram que a formação direta e eficiente de acetato de etila a partir do etanol depende de uma interface química entre $Cu-ZrO_2$, contudo constatou-se que não seria qualquer interface que levaria ao alto desempenho ao acetato de etila nesses catalisadores. A propriedade de interface $Cu-ZrO_2$ varia conforme o tipo polimórfico da ZrO_2 , sendo o melhor desempenho na formação do acetato de etila observado no catalisador $Cu/m-ZrO_2$. A perda precoce em seletividade ao acetato de etila observada em temperaturas superiores a $250\text{ }^\circ\text{C}$ no $Cu/m-ZrO_2$ revelou que a origem da propriedade dessa interface pode estar associada com a mobilidade e labilidade do oxigênio do *bulk* do catalisador. Por meio do mecanismo redox promovido pelas vacâncias oxigênio no $am-ZrO_2$ e no $m-ZrO_2$, uma transferência eletrônica entre suporte e Cu superficial seria estabelecida a ponto de formar espécies altamente ativas ao acetato de etila.

ABSTRACT

Copper is a typical catalyst for dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde. However, copper supported on ZrO_2 was found to be extremely active and selective to convert ethanol directly to ethyl acetate. Several reports in the literature have been made attempting to explain the catalytic properties of the solid Cu/ZrO_2 . Nevertheless, the nature of active sites, the role of copper, ZrO_2 and their interface require further study with the use of more accurate techniques. Since the precise identification of the active sites for the occurrence of this reaction is the first step to propose mechanisms that help to understand it. In this work, we conducted a study using copper supported on three different polymorphs of ZrO_2 : monoclinic ($m\text{-ZrO}_2$), tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) and amorphous (am-ZrO_2). Thus, the interaction of copper phase with ZrO_2 would be limited to changes in textural, structural and electronic properties intrinsic to each polymorph, and not to the chemical composition – in the case of we chose other support oxide. With an innovative and challenging proposal, this thesis developed by itself conducting in advanced characterizations of the structure and electronic state of the Cu/ZrO_2 activated in H_2 . The analytical approach adopted for the characterization of the Cu/ZrO_2 was performed by monitoring its *in situ* activation by the temperature programmed reduction in H_2 with technique using synchrotron radiation like X-ray Absorption spectroscopy. Although reactions in heterogeneous catalysis proceed on the surface of an active catalyst, the properties of the surface can be influenced or determined by the bulk of the catalyst. X-ray photoelectron spectroscopy and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy of adsorbed CO were used for Cu/ZrO_2 active surface characterization. Catalytic tests show that the direct and efficient formation of ethyl acetate from ethanol depends on the chemical interface between Cu-ZrO_2 . However, it was found that higher performance of these catalysts to ethyl acetate does not occur at any interface. The property of Cu-ZrO_2 interface varies according to the ZrO_2 polymorphism, with the best performance in the ethyl acetate formation observed in the catalyst $\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$. The premature loss in ethyl acetate selectivity observed at temperatures above $250\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$ revealed that the origin of its interface property can be associated with the oxygen mobility and lability from the bulk of the catalyst. Through the redox mechanism promoted by oxygen vacancies in am-ZrO_2 and in $m\text{-ZrO}_2$, an electron transfer between support and Cu surface would be established as to form highly active species to ethyl acetate.

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2. 1 - Sumário de rotas de obtenção do acetato de etila.....	23
Figura 2. 2 - Transformação de fase da Zircônia.....	28
Figura 2. 3 - Entalpia dos polimorfos da Zircônia em função da área específica. *em relação a m-ZrO ₂ mássica. Adaptado de Navrotsky. ^{52; 53}	29
Figura 2. 4 - Síntese solvotermal da Zircônia: rota de obtenção da m-ZrO ₂ e da t-ZrO ₂ . Adaptado de Li et al. ³¹	31
Figura 2. 5 - Diagrama esquemático da absorção de raios X por um átomo. Representação de um elemento 3d hipotético. Fonte: Cezar. ⁶⁸	33
Figura 2. 6 - Espectro de absorção de raios X do cobre metálico. Detalhe ampliado na borda K com transição do elétron 1s→ 4p em 8979 eV. Adaptado de Boita. ⁶⁹	34
Figura 2. 7 - Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro. Em detalhe as informações resumidas que cada região do espectro pode fornecer. Adaptado de Mazali. ⁷⁰	36
Figura 2. 8 - Possíveis espécies superficiais intermediárias na transformação do etanol em acetato de etila.	39
Figura 2. 9 - Esquema reacional simplificado sugerido para a reação de desidrogenação dimerização do etanol. Adaptado de Inui et al. ²⁵	41

Capítulo 3

Figura 3. 1 – Detalhes da estrutura da linha de luz D10B-XPD (LNLS) em que foram realizados os experimentos de DRX <i>in situ</i> . (a) visão geral do goniômetro, (b) detalhe da entrada de gases e porta-amostras e (c) detalhe do forno usado no experimento. Fonte: Volanti. ⁷⁵	47
Figura 3. 2 - Detalhes da estrutura da linha de luz D06A-DXAS (LNLS) em que foram realizados os experimentos de XANES <i>in situ</i> . (a) visão geral da linha de absorção de raios X e (b) visão detalhada do forno, com as entradas de gases e posicionamento da amostra. Fonte: Volanti. ⁷⁵	52
Figura 3. 3 - Linha reacional simplificada para a reação de desidrogenação do etanol.	55
Figura 3. 4 - Cromatograma obtido em coluna Chromosorb 102 do efluente gasoso da reação do etanol. Efluente gasoso da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO ₂	57
Figura 3. 5 - Transferência de massa em uma partícula porosa de catalisador.	67

Capítulo 4

- Figura 4. 1** - Difratoograma de raios X das amostras 10Cu₂O-SiO₂, 10Cu/m-ZrO₂, m-ZrO₂ e 10Cu/SiO₂ calcinadas frescas. 79
- Figura 4. 2** – DRX *in situ* resolvidos no tempo da amostra 10Cu/m-ZrO₂ durante RTP-H₂. . 80
- Figura 4. 3** - Perfis de RTP-H₂ das amostras 10Cu/m-ZrO₂, 10Cu/SiO₂ e 10Cu₂O-SiO₂..... 81
- Figura 4. 4** – XANES *in situ* na borda K do cobre resolvidos no tempo sob RTP-H₂ para as amostras 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/SiO₂ (A-B); e correspondente evolução das espécies de cobre (C-D)..... 83
- Figura 4. 5** - Espectros de FT-IR do CO adsorvido nos catalisadores (A) 10Cu/SiO₂ e (B) 10Cu/m-ZrO₂. Região espectral do cobre. Linha grossa vermelha: adsorção a 50 °C; demais linhas (em azul) dessorção a temperatura programada..... 85
- Figura 4. 6** - DRIFTS do CO adsorvido no catalisador 10Cu/m-ZrO₂. Região espectral da zircônia. 86
- Figura 4. 7** - Ilustração comparativa dos sítios ativos de cobre formados sobre catalisadores 10Cu/SiO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ e possíveis espécies adsorvidas na formação do acetato de etila a partir do etanol..... 90
- Figura 4. 8** - Amostras calcinadas frescas de Cu/ZrO₂ ao teor de 10% Cu em massa. 93
- Figura 4. 9** - DRX dos suportes calcinados puros e impregnados ao teor de 10% Cu em massa. 93
- Figura 4. 10** – Imagem de MEV da amostra 10Cu/am-ZrO₂ calcinada fresca (A), MET-AR com resolução de 100 nm (B), MET-AR com resolução de 10 nm (C) e padrão de SAD (D). 94
- Figura 4. 11** - Imagem de MEV da amostra 10Cu/m-ZrO₂ calcinada fresca (A), MET-AR com resolução de 100 nm (B), MET-AR com resolução de 20 nm (C) e padrão de SAD (D). 95
- Figura 4. 12** - Imagem de MEV da amostra 10Cu/t-ZrO₂ calcinada fresca (A), MET-AR com resolução de 200 nm (B), MET-AR com resolução de 10 nm (C) e padrão de SAD (D)..... 96
- Figura 4. 13** - Perfis de RTP-H₂ das amostras 10Cu/ZrO₂ polimorfos..... 97
- Figura 4. 14** - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C para as amostras 10Cu/ZrO₂ polimorfos calcinadas. 99
- Figura 4. 15** - Espectros de XANES na borda K do cobre para as amostras 10Cu/ZrO₂ polimorfos calcinadas ao lado dos padrões Cu(OH)₂ e CuO. Detalhe da pré-borda no gráfico (A). O gráfico (B) apresenta a derivada dos espectros de XANES..... 101
- Figura 4. 16** - Descrição esquemática da transição 1s → 4p_z simultânea com a transferência de carga de ligante para metal. Adaptado de Choy et al. ¹¹⁵ 103
- Figura 4. 17** - Espectros de XANES na borda K do cobre para as amostras 10Cu/ZrO₂ polimorfos reduzidas ao lado dos padrões Cu₂O e folha de Cu metálico..... 103
- Figura 4. 18** – XANES *in situ* na borda K do cobre resolvidos no tempo coletados durante RTP-H₂ para as amostras Cu/ZrO₂ (A-C); e correspondente evolução das espécies de cobre (D-F). 105

- Figura 4. 19** - Espectros de FT-IR do CO adsorvido nas amostras reduzidas de Cu/ZrO₂, na região espectral do cobre (A-C). E, na região espectral da zircônia (D-F). Linha grossa vermelha: adsorção a 50 °C; demais linhas (em azul): dessorção a temperatura programada. 107
- Figura 4. 20** - Efeito da fase polimórfica do suporte na conversão do etanol (A) e na seletividade ao acetato de etila (B) nos catalisadores (★) 10Cu/am-ZrO₂, (■) 10Cu/m-ZrO₂, (▲) 10Cu/t-ZrO₂. ($P_{EtOH} = 58,5$ kPa; W/F=3,8 min). 111
- Figura 4. 21** – Cores dos padrões de CuO e Cu(OH)₂ e respectivas coordenações geométricas ao lado das amostras frescas calcinadas de Cu/ZrO₂..... 113
- Figura 4. 22** - Ilustração dos sítios cobre e propriedades ácido-base superficiais formadas nos Cu/ZrO₂ polimorfos após redução em hidrogênio com respectivas espécies adsorvidas do etanol. 116
- Figura 4. 23** - Espectros experimentais na região de EXAFS com transformada de Fourier dos padrões de CuO, Cu₂O e folha de cobre metálico com peso de k^1 , no espaço em R (A), e no espaço em k (B). Espectros obtidos da linha D06A-DXAS para efeito de comparação com as Figs. 4.24..... 120
- Figura 4. 24** - Evolução dos espectros experimentais na região de EXAFS com transformada de Fourier das amostras de 10Cu/am-ZrO₂, 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ com peso de k^1 , no espaço em R durante RTP-H₂. Espectros obtidos na linha D06A-DXAS durante RTP-H₂. .. 121
- Figura 4. 25** - Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS: no espaço em R (A-C), e no espaço em k (canto superior direito) obtidos na borda K do cobre para os padrões CuO; Cu₂O e cobre metálico (A -C) e amostras Cu/ZrO₂ reduzidas a 250 °C (D-F). Todos os espectros obtidos a T_{amb} na linha DB04-XAFS..... 123
- Figura 4. 26** – XANES *in situ* na borda K do cobre resolvidos no tempo coletados durante RTP-EtOH para as amostras Cu/ZrO₂ (A-C); e correspondente evolução das espécies de cobre (D-F). 127
- Figura 4. 27** - Espectros de XPS na região do Cu 2p para as amostras calcinadas (A); amostras reduzidas (B) e espectros de XPS do Cu Auger para as amostras reduzidas (C) de 10Cu/ZrO₂. 128
- Figura 4. 28** - Espectros de XPS na região da Zr 3d para as amostras calcinadas (A); amostras reduzidas (B) e espectros de XPS na região O 1s para as amostras reduzidas (C) de 10Cu/ZrO₂. 130
- Figura 4. 29** - Efeito da pressão parcial do etanol reagente na conversão do etanol. Teste catalítico isotérmico a 200 °C. (W/F=38 min)..... 133
- Figura 4. 30** - Efeito da Pressão parcial do etanol reagente na seletividade a Acetato de etila (A) e ao crotonaldeído (B). Teste catalítico isotérmico a 200 °C. (W/F=38 min)..... 133
- Figura 4. 31** - Efeito do tempo de contato na conversão do etanol nos catalisadores Cu/ZrO₂. ($P_{EtOH} = 37,4$ kPa)..... 136
- Figura 4. 32** - Efeito do tempo de contato na seletividade ao Acetato de etila e Acetaldeído. Alto tempo de contato (A) e Baixo tempo de contato (B) nos catalisadores (★) 10Cu/am-ZrO₂, (■) 10Cu/m-ZrO₂, (▲) 10Cu/t-ZrO₂. ($P_{EtOH} = 37,4$ kPa)..... 137
- Figura 4. 33** - Velocidade de formação do acetaldeído (A) e do acetato de etila (B) nos catalisadores Cu/ZrO₂. (W/F=1,2 min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa). 138

- Figura 4. 34** - Seletividade ao MEC/BOL. (A) e ao CROT (B) nos catalisadores (★) 10Cu/am-ZrO₂, (■) 10Cu/m-ZrO₂, (▲) 10Cu/t-ZrO₂. (W/F=38 min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa)... 139
- Figura 4. 35** - Gráfico de Arrhenius para formação do Acetaldeído (A) e Acetato de etila (B). (★) 10Cu/am-ZrO₂, (■) 10Cu/m-ZrO₂, (▲) 10Cu/t-ZrO₂. Obtidos em (W/F=1,2 min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa). 140
- Figura 4. 36** - Estabilidade térmica dos catalisadores na reação do etanol durante um ciclo de 12h, 10Cu/am-ZrO₂ (A), 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ (B). (W/F=38 min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa). 141
- Figura 4. 37** - Aumento da seletividade à acetona (PROP) em função da perda de especificidade ao acetato de etila. (★) 10Cu/am-ZrO₂, (■) 10Cu/m-ZrO₂, (▲) 10Cu/t-ZrO₂. (W/F=38 min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa). 142
- Figura 4. 38** - Ilustração das distâncias de ligação do Cu-O e Cu-Cu nos padrões Cu metálico e Cu₂O comparado às amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂. 146
- Figura 4. 39** - Ilustração esquemática da fotoredução do cobre suportado na t-ZrO₂ submetido aos experimentos de XPS. 148
- Figura 4. 40** - Ilustração esquemática dos mecanismos preferenciais de geração de oxigênio atômico pela reação da hidroxila sobre o cobre e sobre a superfície disponível da m-ZrO₂. 154
- Figura 4. 41** - Ilustração dos sítios ativos nos Cu/ZrO₂ polimorfos. 157
- Figura 4. 42** - Efeito do teor da fase cobre na conversão do etanol e seletividade ao acetato de etila nos catalisadores 5Cu/ZrO₂ (A), 10Cu/ZrO₂ (B) e 20Cu/ZrO₂ (C). (★) Cu/am-ZrO₂, (□) Cu/m-ZrO₂ sint., (▲) Cu/t-ZrO₂. Experimentos com baixo tempo de contato (W/F = 1,2 min). 160
- Figura 4. 43** - Efeito da área superficial do suporte m-ZrO₂ na conversão do etanol (A), seletividade ao Acetato de etila e Acetaldeído (B), ao MEC/BOL (C) e ao CROT (D).. (□) Cu/m-ZrO₂ sint., (■) 10Cu/m-ZrO₂. Experimentos com baixo tempo de contato (W/F = 1,2 min). 162

Apêndice A

- Figura A. 1** - Curvas ATG/ATD dos suportes comerciais, linha cheia (m-ZrO₂) e linha tracejada (t-ZrO₂)..... 183
- Figura A. 2** - Difratoformas de raios X das amostras calcinadas frescas de Cu/ZrO₂ polimorfos variação do teor de Cu em massa de 5% (A); 10% (B), 20% (C) e 10% em CeO₂. 184
- Figura A. 3** - Perfis de RTP-H₂ das amostras Cu/ZrO₂ e Cu/SiO₂ com diferentes teores de cobre 5% (a); 10% (b) e 20% (c) suportado nos polimorfos puros da ZrO₂. 185
- Figura A. 4** - Evolução das espécies cobre obtida por tratamento semi-quantitativo dos espectros de XANES na borda K do cobre resolvidos no tempo sob RTP-H₂ para as amostras 5Cu/ZrO₂ (A-C)..... 186
- Figura A. 5** - Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS: no espaço em *R* (A-C), e no espaço em *k* (D-F) obtidos na borda K do cobre para os padrões CuO; Cu₂O e cobre metálico. 187
- Figura A. 6** - Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS: no espaço em *R* (A-C), e no espaço em *k* (D-F) obtidos na borda K do cobre para amostra 10Cu/am-ZrO₂; reduzidas em H₂ a 230 °C, 250 °C e 275 °C. 188
- Figura A. 7** - Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS: no espaço em *R* (A-C), e no espaço em *k* (D-F) obtidos na borda K do cobre para amostra 10Cu/m-ZrO₂; reduzidas em H₂ a 230 °C, 250 °C e 275 °C. 189
- Figura A. 8** - Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS: no espaço em *R* (A-C), e no espaço em *k* (D-F) obtidos na borda K do cobre para amostra 10Cu/t-ZrO₂; reduzidas em H₂ a 230 °C, 250 °C e 275 °C. 190

Apêndice B

- Figura B. 1** - Variação da constante de equilíbrio em função da temperatura na reação de etanol e acetaldeído para acetato de etila e hidrogênio. 209

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1. 1 - Cotação de metais não ferrosos negociadas na Bolsa de Londres.....	19
---	----

Capítulo 3

Tabela 3. 1 - Coeficientes para o etanol na equação de Antoine.....	56
Tabela 3. 2 - Cálculo para a temperatura do banho e do fluxo de gás de arraste (He) para estudo do efeito da P_{EtOH} na conversão e seletividade ao produto na reação do etanol.	56
Tabela 3. 3 - Fatores de resposta térmica relativa e tempos de retenção para os componentes de interesse. (DIETZ, A.W. (1967) apud ⁷⁹)	57
Tabela 3. 4 - Parâmetros de operação do cromatógrafo a gás.	58

Capítulo 4

Tabela 4. 1 – Reação do etanol sobre 10Cu/m-ZrO ₂ , 10Cu/SiO ₂ e 10Cu ₂ O-SiO ₂	87
Tabela 4. 2 - Área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p), raio médio de poro, dispersão aparente do Cu (D_{Cu}) e área superficial do Cu (SA_{Cu}) para os suportes puros e impregnados.	100
Tabela 4. 3 - Posição das bandas de infravermelho do CO adsorvido para as amostras reduzidas de Cu/ZrO ₂ (região de bandas espectrais da ZrO ₂).	109
Tabela 4. 4 - Efeito da fase polimórfica do suporte na velocidade de formação de acetaldeído e do acetato de etila nos catalisadores Cu/ZrO ₂	110
Tabela 4. 5 - Parâmetros do ajuste de dados experimentais relativo aos espectros de EXAFS dos padrões de cobre e dos Cu/ZrO ₂ polimorfos reduzidos a 250 °C em 5% H ₂ /He.	124
Tabela 4. 6 - Dados espectroscópicos de XPS para as amostras reduzidas de Cu/ZrO ₂ . Nível eletrônico do Cu 2p e do Cu Auger.	129
Tabela 4. 7 - Dados espectroscópicos de XPS para as amostras ativadas de Cu/ZrO ₂ polimórficas. Nível eletrônico do Zr 3d e do O 1s.	131
Tabela 4. 8 - Efeito da pressão parcial do etanol na atividade e seletividade dos catalisadores Cu/ZrO ₂ . Teste catalítico isotérmico a 200 °C.	132
Tabela 4. 9 - Efeito do tempo de contato na atividade e seletividade dos catalisadores Cu/ZrO ₂	135
Tabela 4. 10 - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial da constante cinética.	140
Tabela 4. 11 – Reação do etanol sobre catalisador 10Cu/CeO ₂	142
Tabela 4. 12 - Efeito da pressão parcial de etanol na quantidade de produtos de condensação aldólica, de desidratação do etanol e da água sobre catalisadores Cu/ZrO ₂ , encontrados no efluente de reação.	143
Tabela 4. 13 - Efeito da temperatura na quantidade de produtos de condensação aldólica, desidratação do etanol e da água sobre catalisadores Cu/ZrO ₂ e Cu/CeO ₂ , encontrados no efluente de reação.	144
Tabela 4. 14 - Efeito do teor da fase cobre na velocidade de formação de acetaldeído e do acetato de etila.	161
Tabela 4. 15 - Parâmetros para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.	165
Tabela 4. 16 - Parâmetros para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.	166
Tabela 4. 17 - Parâmetros para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.	167

APÊNDICE A

Tabela A. 1 - Área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p), raio médio de poro para os catalisadores Cu/ZrO ₂	183
Tabela A. 2 - Parâmetros do ajuste de dados experimentais dos espectros de EXAFS dos padrões de cobre.	191
Tabela A. 3 - Parâmetros do ajuste de dados experimentais dos espectros de EXAFS do catalisador 10Cu/am-ZrO ₂	192
Tabela A. 4 - Parâmetros do ajuste de dados experimentais dos espectros de EXAFS do catalisador 10Cu/m-ZrO ₂	193
Tabela A. 5 - Parâmetros do ajuste de dados experimentais dos espectros de EXAFS do catalisador 10Cu/t-ZrO ₂	194
Tabela A. 6 - Tamanho de partícula considerando modelo esférico.	195
Tabela A. 7 - Teste catalítico sobre 10Cu/SiO ₂ , 10Cu ₂ O-SiO ₂ , m-ZrO ₂ pura, mistura física de leitos entre 10Cu/SiO ₂ e m-ZrO ₂ , 10Cu/SiO ₂ e m-ZrO ₂ em leitos separados, e etanol co-alimentado com acetaldeído sobre 10Cu/m-ZrO ₂	196
Tabela A. 8 - Efeito do teor da fase cobre nos polimorfos da ZrO ₂ na conversão do etanol e seletividade ao produto.	197

APÊNDICE B

Tabela B. 1 - Dados experimentais comum a todos catalisadores.....	198
Tabela B. 2 - Constantes críticas dos componentes puros gasosos, variação de entalpia e entropia de vaporização e condutividade térmica (λ).....	198
Tabela B. 3 - Dados de reação comum aos catalisadores para o ensaio analisando o efeito da variação da pressão parcial de etanol reagente.....	199
Tabela B. 4 - Energia de ativação aparente.....	199
Tabela B. 5 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/am-ZrO ₂	200
Tabela B. 6 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO ₂	200
Tabela B. 7 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/t-ZrO ₂	200
Tabela B. 8 - Dados de reação comum aos catalisadores para o ensaio analisando o efeito da variação da pressão parcial de etanol reagente.....	201
Tabela B. 9 - Energia de ativação aparente.....	201
Tabela B. 10 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/am-ZrO ₂	202
Tabela B. 11 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO ₂	202
Tabela B. 12 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/t-ZrO ₂	202
Tabela B. 13 - Dados de reação comum aos catalisadores para o ensaio analisando o efeito da variação da pressão parcial de etanol reagente.....	203
Tabela B. 14 - Energia de ativação aparente.....	203
Tabela B. 15 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO ₂ sint.....	203
Tabela B. 16 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/am-ZrO ₂	204
Tabela B. 17 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO ₂	204
Tabela B. 18 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/t-ZrO ₂	204
Tabela B. 19 - Dados de reação comum aos catalisadores para o ensaio analisando o efeito da variação da pressão parcial de etanol reagente.....	205
Tabela B. 20 - Energia de ativação aparente.....	205
Tabela B. 21 - Parâmetros para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.....	205
Tabela B. 22 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 5Cu/am-ZrO ₂	206
Tabela B. 23 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 5Cu/m-ZrO ₂ sint.....	206
Tabela B. 24 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 5Cu/t-ZrO ₂	206
Tabela B. 25 - Dados de reação comum aos catalisadores para o ensaio analisando o efeito da variação da pressão parcial de etanol reagente.....	207
Tabela B. 26 - Energia de ativação aparente.....	207
Tabela B. 27 - Parâmetros para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.....	207

Tabela B. 28 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 20Cu/am-ZrO ₂	208
Tabela B. 29 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 20Cu/m-ZrO ₂ sint.	208
Tabela B. 30 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 20Cu/t-ZrO ₂	208
Tabela B. 31 - Velocidade de consumo de etanol observada e direta para 10Cu/am-ZrO ₂ . .	209
Tabela B. 32 - Velocidade de consumo de etanol observada e direta para 10Cu/m-ZrO ₂	209
Tabela B. 33 - Velocidade de consumo de etanol observada e direta para 10Cu/t-ZrO ₂	209

ABREVIATURAS

AcH	Acetaldeído
AcOEt	Acetato de etila
am-ZrO ₂	Zircônia amorfa
ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise termogravimétrica
BE	Energia de ligação
BET	Brunnauer, Emmet, Teller - método para cálculo de area específica de sólidos porosos
BOL	Butanol
CROT	Crotonaldeído
<i>cus</i>	Sítios coordenados não saturados
DEE	Éter dietílico
DFT	Teoria do funcional da densidade
DRIFTS	Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
DTP-CO	Dessorção a temperatura programada de monóxido de carbono
ETE	Eteno
EtOH	Etanol
EXAFS	Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	Largura a meia altura
IV	Infravermelho
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KE	Energia cinética
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MEC	Metil etil cetona
MET-AR	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m-ZrO ₂	Zircônia monoclinica
PCD	Produtos de condensação aldólica e de desidratação do etanol
P _{EiOH}	Pressão parcial de etanol
PROP	Acetona
RTP-H ₂	Redução a temperatura programada em hidrogênio
S	Seletividade ao produto
SAD	Difração de área selecionada
t-ZrO ₂	Zircônia tetragonal
W/F	Tempo de contato (min) – W, massa de catalisador (g _{cat}) por F, fluxo de reagente (g _{EiOH} /min)
X	Conversão de etanol
XANES	Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios X
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT.....	2
ÍNDICE DE FIGURAS	3
ÍNDICE DE TABELAS	8
ABREVIATURAS.....	13
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	16
1.1 – Motivação sócio-econômico-ambiental	16
1.2 – Motivação científica.....	19
1.3 – Objetivo.....	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 – Processos de síntese de acetato de etila.....	22
2.2 – Catalisadores à base de cobre aplicados na desidrogenação do etanol	25
2.3 – Natureza do suporte nas propriedades de catalisadores Cu/ZrO ₂	28
2.4 – Síntese dos polimorfos puros da ZrO ₂	31
2.5 – Natureza dos sítios ativos dos catalisadores Cu/ZrO ₂ para a reação do etanol	32
2.5.1 – Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	33
2.6 – Aspectos mecânicos da síntese de acetato de etila	39
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	43
3.1 – Reagentes e gases utilizados.....	43
3.2 – Preparação dos catalisadores	44
3.2.1 – Obtenção dos suportes polimorfos puros de ZrO ₂	44
3.2.2 – Impregnação via úmida dos suportes.....	45
3.3 – Métodos de caracterização	46
3.3.1 – Difração de raios X (DRX).....	46
3.3.2 - Análise termogravimétrica / Análise térmica diferencial (ATG/ATD)	47
3.3.3 – Fisissorção de N ₂	48
3.3.4 – Redução a temperatura programada em H ₂ (RTP-H ₂).....	48
3.3.5 - Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)	49
3.3.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	50
3.3.7 – Medidas de XAS.....	51
3.3.7.1 – Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção (XANES)	51

3.3.7.2 – Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS) ..	53
3.3.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
3.3.9 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR).....	54
3.3.10 – Testes catalíticos.....	55
3.3.10.1 – Análise por cromatografia gasosa (CG)	57
3.3.10.2 – Processamento dos dados	59
3.4 – Cálculo dos efeitos difusivos.....	67
3.4.1 – Variação de pressão parcial e de temperatura entre o fluido mássico e a superfície da partícula de catalisador	69
3.4.2 – Estimativa da variação de pressão parcial sobre o filme	70
3.4.3 – Estimativa da variação de temperatura sobre o filme.....	73
3.4.4 – Difusão interna de massa.....	75
3.4.5 – Difusão interna de massa e calor	77
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
4.1 – Natureza dos sítios ativos de cobre do catalisador Cu/m-ZrO ₂	78
4.2 – Sítios dos Cu/ZrO ₂ polimorfos.....	91
4.3 – Origem dos sítios ativos dos Cu/ZrO ₂ polimorfos para a reação do etanol	118
4.4 – Efeito da dispersão das espécies ativas de cobre nos Cu/ZrO ₂ polimorfos para a reação do etanol	159
4.5 – Avaliação dos efeitos difusivos nos catalisadores 10Cu/ZrO ₂	164
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	168
6. REFERÊNCIAS.....	171
APÊNDICE A – Caracterização dos suportes puros e amostras em teores de 5, 10 e 20% de Cu/ZrO ₂	182
APÊNDICE B – Efeitos difusivos.....	198

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 – Motivação sócio-econômico-ambiental

Acredita-se que as reservas mundiais de petróleo, xisto, areia betuminosa sejam suficiente para atender nossas necessidades energéticas para as próximas décadas nas atuais taxas de consumo, mas com um alto custo sócio-econômico-ambiental.

Os combustíveis fósseis são misturas de hidrocarbonetos, que sob combustão completa são convertidos em dióxido de carbono (CO_2) e água, portanto, usados de forma irreversível quando queimados. As emissões resultantes dessa queima causaram um significativo aumento da concentração de CO_2 na atmosfera mundial durante as últimas décadas a partir de 1975 de (~15.000 Ton) para (~30.000 Ton) em 2009.¹ Há fortes evidências de que o crescimento da concentração de CO_2 na atmosfera seja a origem do aumento da temperatura média global observado durante o último século, o chamado "efeito estufa". A utilização mais eficiente de fontes de energia renováveis como a luz solar, a biomassa, eólica e geotérmica levaria a uma diminuição das emissões de CO_2 .

O etanol é um dos principais produtos da biomassa, na qual pode ser obtido por processo fermentativo de açúcares. No Brasil, as ações governamentais dirigidas ao etanol orientaram-se inicialmente por preocupações na área de energia e combustíveis. Nesse sentido, as ações do governo brasileiro de meados dos anos 1970, quando da crise do petróleo, levou a incorporação do etanol em nossa matriz energética, tornando-o uma alternativa efetiva à gasolina. Atualmente, o crescente interesse mundial pelo uso de bicombustíveis – motivado de um lado pela tentativa de diminuir a dependência no consumo de petróleo e do outro pela crescente preocupação com a emissão de gases de efeito estufa – criou a expectativa de aumento intenso na produção do bioetanol a partir da cana-de-açúcar.

Comparado aos outros países produtores, só o Brasil conseguiu substituir o uso de gasolina em grande escala produzindo praticamente metade da energia que consome a partir de fontes renováveis. Dessa metade, 16% vêm do etanol. No Estado de São Paulo: 56% da energia consumida vêm de fontes renováveis, sendo 38% da cana-de-açúcar. O uso do etanol de cana permitiu que São Paulo reduzisse a participação do petróleo na matriz energética estadual de 60% para 33% nas últimas três décadas.² A partir dessa trajetória virtuosa de trinta anos do etanol combustível brasileiro, as atenções também se voltam para o etanol químico e a alcoolquímica, como caminho alternativo para a ampliação da produção química do país utilizando-se de uma rota da química verde no que tange à utilização de recursos renováveis.³

A alcoolquímica é o segmento da indústria química que utiliza o álcool etílico como matéria-prima para fabricação de diversos produtos químicos. Com efeito, boa parte dos produtos químicos derivados do petróleo pode ser obtida também do etanol, tais como os acetatos, alcoóis de cadeia carbônica mais longa, éter dietílico, os polietilenos, cetonas, etc. Butanol, e a biogolina pode ser obtida através do emprego de catalisadores heterogêneos a partir do etanol.⁴ No futuro, com o crescimento da demanda por energia e por razões econômicas e ambientais, a alcoolquímica poderá vir a substituir e/ou complementar a petroquímica e o etanol poderá assumir o lugar do petróleo como fonte renovável de hidrocarbonetos.

Os catalisadores à base de Cu/ZrO_2 desenvolvido neste presente trabalho são capazes de transformar etanol diretamente em acetato de etila e H_2 .

Numa planta industrial o hidrogênio pode ser utilizado para processos integrados de hidrogenação. E, como recurso energético representa uma das melhores opções quer seja ele utilizado em motores à combustão interna quer seja em célula a combustível eletroquímica, pois em ambas apresenta como produto de reação: energia e água. Representando, portanto, uma das tecnologias mais promissoras para a geração limpa de energia no futuro.

O acetato de etila ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) é um éster simples, que possui alta aplicação industrial. É um solvente oxigenado relativamente pouco volátil, possui calor de combustão ($\Delta H_c^0 = -2235 \text{ kJ/mol}$)⁵ muito próximo ao butanol ($\Delta H_c^0 = -2670 \text{ kJ/mol}$).⁶ E, como aditivo oxigenado⁷ para gasolina e para o óleo diesel, o acetato de etila apresenta a vantagem, comparado ao etanol, de não ser higroscópico. Possui um baixo ponto de fulgor de $-4 \text{ }^\circ\text{C}$ (medida de inflamabilidade de um líquido), que é a menor temperatura na qual um combustível libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte

externa de calor, o que o torna fácil para inflamá-lo. O ponto de congelamento do acetato de etila é de $-83,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, que o torna um aditivo ou combustível aceitável para regiões em condições de inverno rigoroso.

Entretanto, cerca de 60% da produção do acetato de etila está voltada para indústria de tintas, vernizes, adesivos e recobrimentos, encontrando uso também na indústria de: - fármacos: como componente extrator na purificação e concentração de antibióticos. É usado como intermediário na manufatura de várias drogas; - essências e aromatizantes: usado na preparação de essências sintéticas de frutas, aromas e perfumes; - outros: descafeinizante de chá e café, filmes fotográficos, recobrimento de papéis, explosivos, laminação do alumínio, etc. Apesar das restrições no uso de *volatile organic compounds* (VOC's), ou compostos orgânicos voláteis, o acetato de etila pode substituir os solventes cetônicos como metil-etil-cetona (MEC) e a metil-isobutil-cetona (MIBK), o xileno e principalmente o tolueno, que é um solvente aromático⁸ e potencialmente mais tóxicos e mais agressivos ao meio ambiente. O vapor de acetato de etila, após sua utilização como solvente é facilmente decomposto pela radiação ultravioleta da atmosfera em CO_2 e água.

Embora tenha um rendimento a hidrogênio muito menor comparado às reações de reforma do etanol, a reação de desidrogenação do etanol opera em temperaturas menores, e pode utilizar catalisadores à base de cobre (relativamente com menor custo aos comumente utilizados em reações de reforma catalítica do etanol). Além disso, a reforma do etanol operada a temperaturas brandas ($< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) gera uma quantidade muito elevada de monóxido de carbono,⁹ que causa perda de eficiência e envenenamento precoce de células a combustível.

Dessa forma, a desidrogenação do etanol é uma reação de interesse, sobretudo quando ocorre com acoplamento desidrogenativo gerando produtos de dimerização do etanol tais como: butanol,⁴ crotonaldeído,¹⁰ metil-etil-cetona e acetato de etila.^{11; 12; 13; 14} A reação evolui a temperaturas em torno de ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) apresentando a vantagem de geração do acetato de etila e H_2 .

1.2 – Motivação científica

Diferentes tipos de catalisadores têm sido estudados para a desidrogenação do etanol, indo de peneiras moleculares ¹⁵ e zeólitos ¹⁶ à catalisadores mais complexos tais como zinco modificado. ¹⁷ Contudo, por manter intacta a ligação C-C, ¹⁸ catalisadores à base de cobre apresentam alta seletividade e atividade na desidrogenação do etanol a um relativo baixo custo. O níquel, um metal amplamente utilizado como catalisador para reações de reforma do metano na obtenção de hidrogênio é mais de 150% mais caro do que o cobre. Para se ter uma idéia a platina é quase 7000 vezes mais cara do que o cobre (vide Tab. 1.1).

Tabela 1. 1 - Cotação de metais não ferrosos negociadas na Bolsa de Londres.

Metal	Preço médio USD/kg
Platina	55.200,00
Ródio	52.500,00
Paládio	23.800,00
Cobalto	32,00
Níquel	21,30
Cobre	8,35

Fonte: London Metal Exchange ¹⁹ e Kitco Metals Inc. ²⁰ (Fev/2012).

No entanto, a aplicação de catalisadores de cobre está confinada a uma rápida desativação resultante predominantemente de sinterização do cobre metálico mássico, devido ao seu inerente baixo ponto de fusão. Uma das origens da desativação de catalisadores impregnados à base de cobre resulta da perda no número de sítios ativos devido ao decréscimo na área superficial de cobre. ²¹ Portanto, um suporte adequado é particularmente necessário para distribuir as partículas de cobre de modo a evitar ou retardar a ocorrência dessa sinterização. A ZrO₂ tem sido descrita como elemento preventivo na sinterização de cristalitos de Cu em condições reacionais e por isso pode ser considerada um promotor estrutural, ²² um promotor alternativo que pode substituir o ZnO, por exemplo. ²³

Embora se tenha um número razoável de publicações envolvendo a síntese direta do acetato de etila a partir do etanol em catalisadores à base de cobre ^{8; 11; 12; 13; 24; 25; 26; 27}, a natureza dos sítios ativos, o mecanismo de reação, o papel do cobre, da ZrO₂ e de sua interface continuam temas controversos.

Atualmente a pesquisa na área da catálise heterogênea é dedicada a estabelecer as relações entre estrutura/efeito eletrônico com a atividade/especificidade dos catalisadores em

tempo real de uma dada reação. Estas descobertas são necessárias a fim de se chegar a uma abordagem racional que eventualmente permita o controle e a previsão do comportamento do catalisador significando em processos reacionais mais eficientes.

A compreensão na área da catálise foi beneficiada grandemente pelos estudos em ciência de superfície.²⁸ No entanto, a riqueza dos conceitos obtidos pelos trabalhos e pesquisas na ciência de superfície não poderia ser diretamente transferida para sistemas catalíticos reais devido à inerente complexidade de operação desses experimentos ocorrendo sob ambientes de baixa pressão ou ultra alto vácuo.

A melhor abordagem para o entendimento de um sólido catalítico parte do princípio do estabelecimento de um modelo adequado e da utilização de dados obtidos de técnicas analíticas do tipo “*in situ*”, que mais se aproximem das condições reais de reação para a aplicação no modelo escolhido. Neste sentido a difração de raios X (DRX) e a espectroscopia de absorção de raios X (XAS) são métodos particularmente úteis pois permitem efetuar a sondagem da estrutura geométrica e eletrônica do catalisador em condições reais (isto é, em elevada temperatura e pressão). O caráter complementar de ambos os métodos mássicos (*bulk*) oferece informação estrutural na escala de longo e curto alcance. Além disso, essas técnicas permitem o acompanhamento das transformações do sólido que ocorrem durante sua ativação bem como da própria reação catalítica.

Apesar das reações em catálise heterogênea procederem sobre a superfície de um catalisador ativo, as propriedades de superfície podem ser influenciadas ou determinadas pelo volume mássico interno (*bulk*) do catalisador. O *bulk* da prata, por exemplo, pode servir de reservatório de oxigênio dissolvido em camadas abaixo de sua superfície metálica.²⁹ Certos defeitos no *bulk* podem modificar as propriedades de adsorção dos reagentes na superfície do catalisador influenciando sua atividade.³⁰ Tais defeitos podem modificar as propriedades de superfície (p.ex., degraus monoatômicos podem levar a defeitos do tipo deslocamento), induzindo alterações na coordenação dos átomos de superfície. Além disso, a morfologia e o tamanho das partículas do catalisador são importantes parâmetros a considerar já que a área específica e o número de átomos ativos expostos são determinados pela forma e tamanho das partículas.

1.3 – Objetivo

“If you want to understand function, study structure”

(Francis Crick / Prêmio NOBEL de FISILOGIA/MEDICINA de 1962)

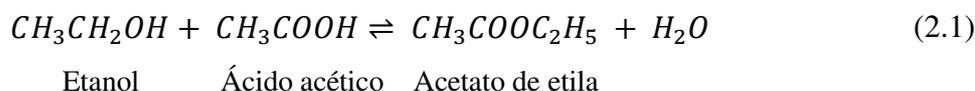
O objetivo do presente trabalho foi, portanto, compreender a alta atividade e seletividade ao acetato de etila nos catalisadores Cu/ZrO₂ através do estudo e caracterização de suas propriedades eletrônicas e estruturais aplicadas à reação do etanol visando controle e previsão do comportamento do catalisador significando em processos reacionais mais eficientes.

Capítulo 2

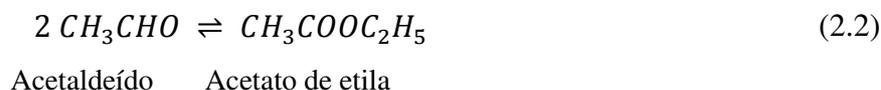
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Processos de síntese de acetato de etila

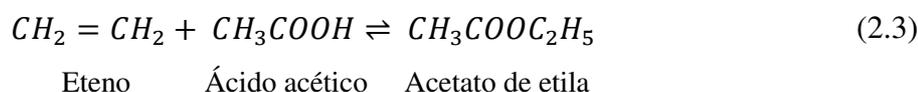
O acetato de etila pode ser recuperado como subproduto da oxidação em fase líquida do n-butano, ou obtido por síntese química. A produção industrial do acetato de etila é realizada através de três processos. O primeiro é o processo clássico Fischer de esterificação do etanol com ácido acético [Eq. (2.1)].



Este processo necessita de um catalisador ácido tal como o ácido sulfúrico. O segundo é o processo Tischenko [Eq. (2.2)] de reação do acetaldeído, utilizando o trióxido de alumínio como catalisador.



O terceiro, recentemente comercializado, é o processo de adição de ácido acético a eteno [Eq. (2.3)] usando heteropoliácido como catalisador⁸.



Todos esses processos envolvem mais de uma etapa, necessitando catalisadores e reatores distintos. Tanto o processo de esterificação como o de adição de ácido acético a eteno necessitam de reatores e equipamentos distintos para armazenamento e reação. Embora a reação de Tischenko utilizar apenas uma única e não corrosiva fonte – o acetaldeído, seu manuseio é dificultado pelo fato de apresentar toxicidade e não estar disponível fora da área industrial. Os catalisadores de $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ normalmente utilizados para a oxidação do etileno via processo Wacker na obtenção do acetaldeído também geram resíduos contendo cloro, prejudiciais ao meio ambiente. A figura 1 ilustra esquematicamente as diversas rotas de obtenção do acetato de etila.

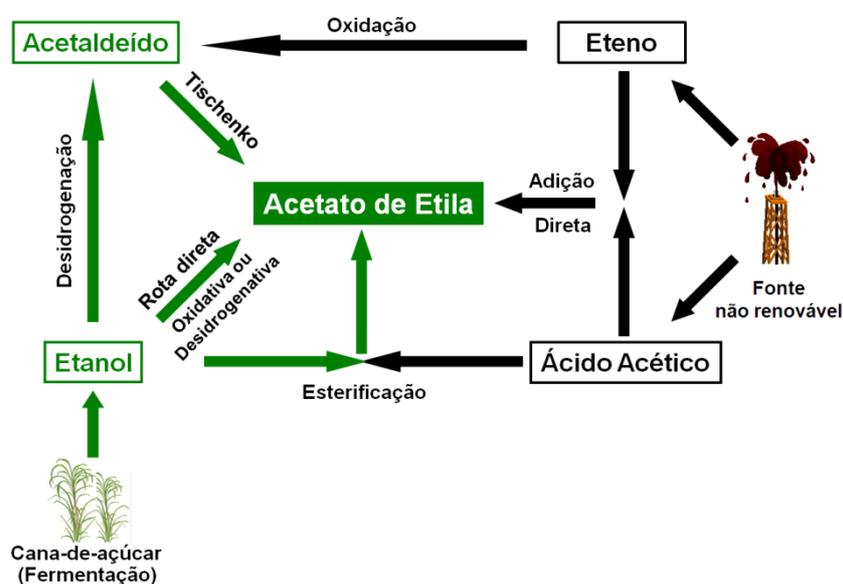
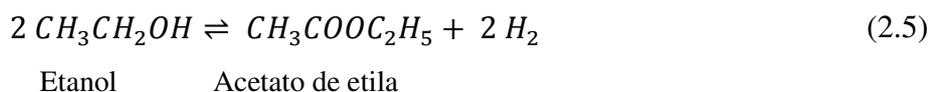
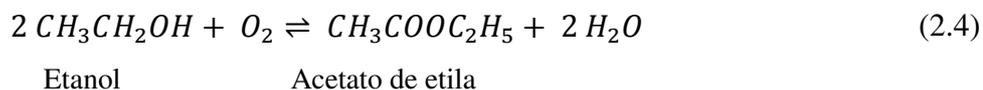


Figura 2. 1 - Sumário de rotas de obtenção do acetato de etila.

A esterificação é uma das mais fundamentais e importantes reações em síntese orgânica. Embora muitos métodos tenham sido explorados e desenvolvidos, a busca por métodos novos, mais eficientes e ambientalmente melhores, que evitem o uso de grande quantidade de reagentes tem atraído muito interesse. Um avanço nesse sentido é a transformação catalítica direta de álcoois em ésteres sem a utilização do correspondente ácido ou derivado ácido. Em particular a acoplagem desidrogenativa de álcoois em ésteres com geração de hidrogênio.

Existem diversos estudos pioneiros na transformação direta do etanol a acetato de etila. Esta rota direta pode ser dividida em: processos oxidativo Eq. (2.4) e desidrogenativo Eq. (2.5):



No processo oxidativo, existe o risco de explosão devido à mistura gasosa de O_2 e etanol dentro do reator aliado a um menor rendimento ao acetato de etila quando comparado ao processo desidrogenativo, além da formação de ácido acético e água como subproduto. O processo oxidativo utiliza catalisadores à base de PdO.²⁷ Já o processo desidrogenativo utiliza catalisadores à base de cobre ou paládio.^{31; 32}

A separação de produtos é a principal desvantagem da rota desidrogenativa. Entretanto, a síntese direta de acetato de etila pelo processo desidrogenativo apresenta a vantagem de evitar o risco de explosão bem como apresentar H_2 como subproduto que pode ser utilizado para processos integrados de hidrogenação.⁸ Dessa forma a síntese direta do acetato de etila a partir do etanol por rota desidrogenativa é um processo atrativo por ser simples, não-corrosivo e menos tóxico, e necessitar de uma única fonte: o etanol com um único reator e catalisador.

2.2 – Catalisadores à base de cobre aplicados na desidrogenação do etanol

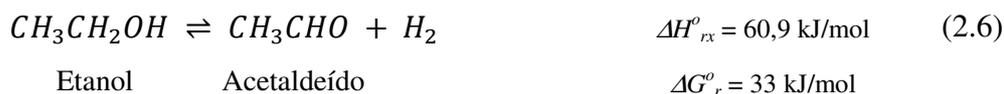
Catalisadores à base de cobre têm sido estudados desde o início do século XX. Os primeiros experimentos usando o cobre reduzido para a desidrogenação do etanol foram realizados por Sabatier e Senderens, verificados também por Palmer, Rideal e Neish (apud RAICH et Al. ³³). Em 1951 Church and Joshi, ³⁴ propuseram um processo industrial para a produção de acetaldeído baseado na reação de desidrogenação de etanol utilizando catalisadores de cobre suportado em fibras de asbestos com 5% de óxido de cobalto e 2% de Cr_2O_3 como promotores. Além do acetaldeído como produto de reação do etanol, acetona, ³⁵ éter dietílico, óxido de etileno, ³⁶ e acetato de etila podem ser obtidos empregando-se catalisadores à base de cobre.

A ocupação eletrônica dos orbitais atômicos segue a ordem $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, \dots$. Orbitais degenerados são primeiramente ocupados unicamente antes de serem duplamente preenchidos; certas modificações na ordem de ocupação ocorrem para orbitais d e f . O requisito de spins paralelos para elétrons que ocupam diferentes orbitais é uma consequência de um efeito da mecânica quântica chamado de correlação de spin, que significa a tendência de dois elétrons com spins paralelos permanecerem afastados um do outro e deste modo repelirem-se menos. Uma consequência deste efeito é que, em alguns casos, uma energia total menor pode ser obtida formando uma subcamada d preenchida ou semipreenchida, mesmo que para isto um elétron s tenha que ser deslocado para uma subcamada d . Deste modo, próximo à extrema direita do bloco d , na tabela periódica, é mais provável que a configuração seja $d^{10}s^1$ do que d^9s^2 , tal como é o caso do cobre. E, pelo fato de apresentar uma configuração eletrônica do tipo $d^{10}s^1$, apresentando, portanto, a subcamada d completa, uma menor reatividade se torna característica de interesse do cobre metálico como catalisador. Nas reações do etanol, os catalisadores à base de cobre são tidos como excelentes para a desidrogenação do etanol pela propriedade em manter a ligação C-C enquanto abstrai o hidrogênio ligado à hidroxila da função álcool RHC-O-H. ¹⁸

O Cobre reduzido ³⁷ e suportado tal como no sistema Cu/SiO_2 ²⁴ apresentam propriedade para catalisar a desidrogenação do etanol, mas com baixa seletividade ao acetato de etila. Investigando o efeito do suporte na seletividade de produtos secundários em catalisadores à base de cobre, Iwasa e Takezawa ²⁴ encontraram que a etapa de desidrogenação para acetaldeído [Eq. (2.6)], embora termodinamicamente não-espontânea, era muito mais rápida que a etapa espontânea para acetato de etila [Eq. (2.7)]. Etanol era

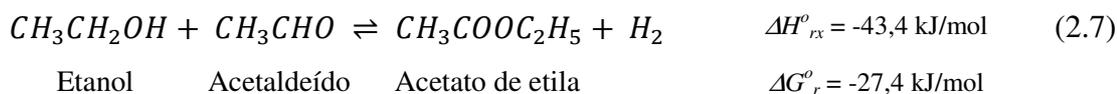
rapidamente desidrogenado a acetaldeído e alcançava o equilíbrio dentro do tempo de residência examinado, mas a reação para a formação de acetato de etila era muito mais lenta e não alcançava equilíbrio nas mesmas condições.³³

1) Desidrogenação do etanol para acetaldeído:



Adicionalmente a esta simples desidrogenação do etanol, um acoplamento desidrogenativo entre acetaldeído e etanol deve ocorrer para a produção de acetato de etila e hidrogênio.

2) Desidrogenação do etanol com acetaldeído:



Ao contrário da primeira reação, esta segunda reação de desidrogenação é exotérmica e termodinamicamente espontânea. A natureza exotérmica da reação entre etanol e acetaldeído para acetato de etila [Eq.(2.7)], favoreceria, portanto, a formação de pontos quentes no reator que resultariam na aglomeração das partículas de Cu, tendendo a diminuir sua atividade catalítica, conseqüentemente.³⁸ A utilização apropriada de suporte e/ou a adição de um promotor pode ser considerada como alternativa para melhorar a dispersão do cobre evitando ou limitando sua sinterização. Embora o óxido de cromo atue como promotor em catalisadores de cobre suportados, sua substituição por componentes mais benignos são altamente desejados devido às questões ambientais relacionadas com o cromo.

A ZrO_2 além de atuar como promotor estrutural prevenindo a sinterização das partículas de cobre é descrita como um material de elevada resistência térmica, e possuidora de propriedades de superfície com sítios ácidos, básicos e função redox,²² De fato, tem sido bem documentado em alguns sistemas reacionais que o suporte de um catalisador tem o papel não somente de aumentar o grau de dispersão do metal, promovendo estabilidade térmica e modificando propriedades mecânicas, mas também com o papel de espécie ativa em alguns sistemas reacionais.³⁹

Da combinação do cobre com a ZrO_2 observou-se a propriedade de transformar o etanol diretamente em acetato de etila com elevado rendimento além da co-produção de hidrogênio.²⁴ Inui et. al.⁸ observaram um elevado incremento tanto na conversão do etanol como na seletividade ao acetato de etila incorporando a ZrO_2 ao sistema $Cu/ZnO/Al_3O_2$. Em 2004, uma patente⁴⁰ descreveu um processo direto de obtenção de acetato de etila a partir da desidrogenação do etanol sobre catalisadores Cu/ZrO_2 . O processo podia chegar a ~70% em rendimento na produção de acetato de etila. Gaspar et al.¹² verificaram que mesmo uma mistura física entre ZrO_2 e catalisadores $Cu/ZnO/Al_3O_2$ também resultava em aumento na seletividade ao acetato de etila. Chen et al.⁴¹ atribuíram a alta reatividade dos catalisadores Cu/ZrO_2 à transferência eletrônica entre Cu e zircônia.

2.3 – Natureza do suporte nas propriedades de catalisadores Cu/ZrO₂

Alguns trabalhos estudando interfaces entre Cu/(suportes óxidos) têm estabelecido que o suporte não possa ser considerado completamente como “quimicamente inertes”. A orientação é de que se conheça as propriedades eletrônicas e estruturais dessas interfaces com o intuito de elucidar a forma como os adsorbatos nela se comportariam,^{42; 43} bem como para se determinar a estrutura eletrônica dos clusteres metálicos^{44; 45} e os possíveis estados de oxidação do cobre (Cu⁰, Cu¹⁺ e Cu²⁺).^{43; 46; 47}

A ZrO₂ pode formar estruturas polimórficas: amórfica (am-ZrO₂), tetragonal (t-ZrO₂), monoclinica (m-ZrO₂), cúbica (c-ZrO₂) ou a elevadas pressões ortorrômbica (o-ZrO₂).⁴⁸ Comumente abaixo de 1000 °C a ZrO₂ monoclinica é a fase estável, enquanto acima de 1170 °C a fase tetragonal resiste até 2370 °C, onde há a transformação para a fase cúbica (Fig. 2.2).⁴⁹ A temperatura de cristalização da zircônia puramente amórfica pode iniciar-se por volta de 440 °C, formando uma fase tetragonal metaestável. Um aumento de temperatura resultaria na transformação da fase metaestável tetragonal da ZrO₂ para a fase monoclinica. A adição de dopantes (íons metálicos) tais como: Y²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, é conhecida por estabilizar os polimorfos: tetragonal e cúbico e, portanto exercendo influência em suas temperaturas de cristalização. As três estruturas cristalinas polimórficas da ZrO₂ possuem estreita relação com a estrutura do tipo fluorita como pode ser acompanhada na figura 2.2.

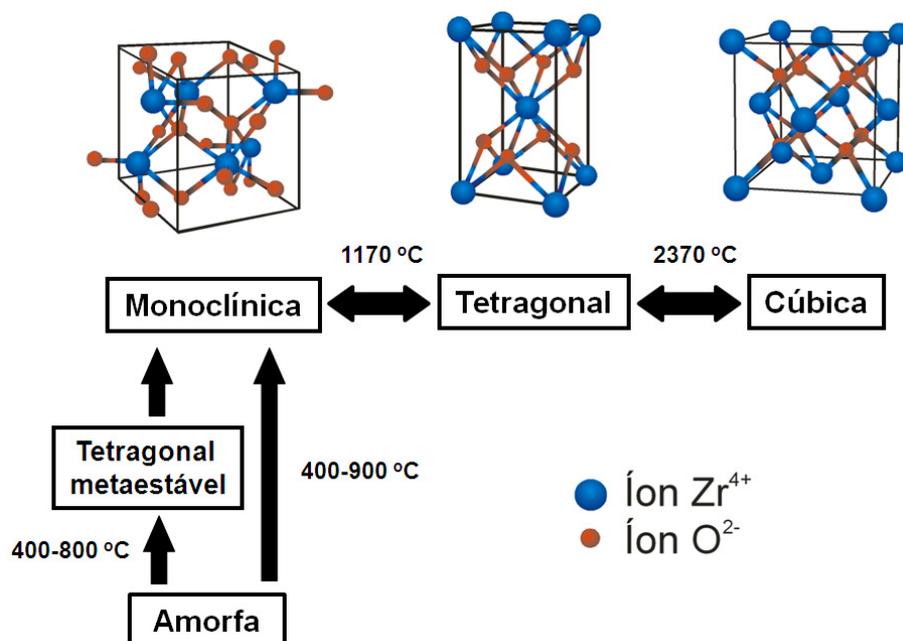


Figura 2. 2 - Transformação de fase da Zircônia.

A ZrO_2 cúbica idealizada se cristaliza com os íons Zr ocupando os sítios de uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), coordenado por oitos íons de oxigênio formando os vértices de um cubo. A princípio o mesmo número de coordenação oxigênio é encontrada na estrutura cristalina esticada da ZrO_2 tetragonal. Na fase monoclinica da ZrO_2 , conhecida também como badeleita (“*badddeleyite*”) o cátion Zr^{4+} está heptacoordenado com ânions O^{2-} , portanto esta estrutura é uma distorção da estrutura do tipo fluorita.

Tais particularidades estruturais levam a diferentes propriedades físicas e químicas intrínsecas para cada tipo polimórfico da ZrO_2 . Navrotsky et al.⁵⁰ correlacionou diferença na entalpia de superfície dos polimorfos da ZrO_2 em função de suas áreas específicas com o controle morfológico e na velocidade de crescimento de biominerais (Fig. 2.3).

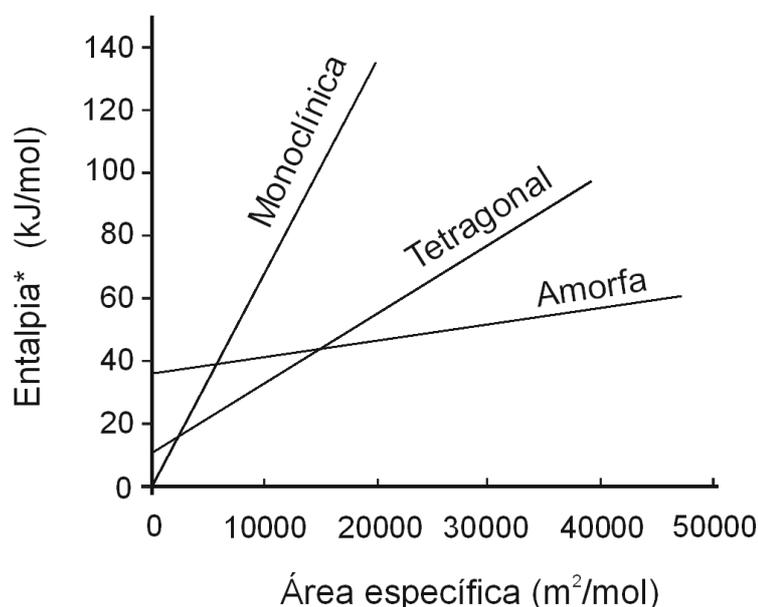


Figura 2.3 - Entalpia dos polimorfos da Zircônia em função da área específica. *em relação a m- ZrO_2 mássica. Adaptado de Navrotsky.^{50; 51}

A fase cristalina da ZrO_2 (monoclínica e tetragonal) influencia fortemente a atividade e seletividade de catalisadores devido as suas propriedades de superfície com sítios ácidos, básicos e função redox.^{22; 52; 53; 54}

Ma et al.⁵⁵ demonstraram que o desempenho de redução de catalisadores Cu/ZrO_2 está relacionado às propriedades de superfície dos polimorfos da ZrO_2 , influenciando fortemente a natureza do óxido de Cu bem como sua interação com o suporte. A influência na formação de diferentes espécies Cu foi evidenciada pelo desempenho diferenciado em redução dos três catalisadores de Cu/ZrO_2 : (am- ZrO_2 , m- ZrO_2 e t- ZrO_2). Hertl⁵⁶ sugere que os polimorfos da

ZrO₂ apresentem diferentes propriedades ácido base: a t-ZrO₂ possuiria maior basicidade enquanto a m-ZrO₂ bem como am-ZrO₂ teriam relativamente maior acidez.

Li et al.⁵⁷ encontraram a fase monoclínica da ZrO₂ (m-ZrO₂) mais favorável à síntese de isobuteno a partir de hidrogenação de CO, enquanto etileno e propileno foram os principais produtos da ZrO₂ tetragonal (t-ZrO₂). Rhodes et al.⁵⁸ reportaram que catalisadores de Cu/m-ZrO₂ comparada à t-ZrO₂, são dez vezes mais ativos para a síntese de metanol a partir de CO e H₂ exibindo também maior seletividade a metanol.

Bianchi et al.⁵⁹ encontraram que Cu é mais ativo para a dissociação de H₂ do que a ZrO₂, disponibilizando hidrogênio atômico para a superfície da ZrO₂ via *spillover*. Este processo difusivo seria facilitado pelos grupos hidroxilas da superfície da ZrO₂. Diferenças na densidade de sítios ácidos de Lewis – sítios coordenados não saturados, “*coordinately unsaturated sites*”- *cus*-Zr⁴⁺ adjacentes à sítios ácidos de Brønsted dos grupos hidroxilas Zr-OH relatada por Jung et al.⁶⁰ auxiliaria na explanação da diferença encontrada das propriedades catalíticas dos polimorfos da ZrO₂ em catalisadores Cu/ZrO₂.

2.4 – Síntese dos polimorfos puros da ZrO_2

A $m-ZrO_2$ é frequentemente preparada por hidrólise de um precursor inorgânico de sais de zircônio (cloreto ou nitrato de zircônio) sob refluxo ou em condições hidrotermais.^{53; 61} Jung e Bell obtiveram a $m-ZrO_2$ com esses precursores em solução ácida com pH 1,5 sob refluxo por 240 h.⁶¹ Ao contrário da $m-ZrO_2$, a $t-ZrO_2$ é metaestável a temperatura ambiente e tende a se transformar em $m-ZrO_2$ sob tratamento térmico e em contato com vapor d'água,⁵⁴ dificultando a síntese de $t-ZrO_2$ pura estável e na ausência de qualquer estabilizante dopante (Y^{2+} , Mg^{2+}). A síntese de $t-ZrO_2$ pura tem sido alcançada com o uso de precursores do tipo alcóxido de zircônio via método sol-gel.⁴⁹ Jung e Bell obtiveram a $t-ZrO_2$ com precursor cloreto de zircônio em solução básica com pH 10 sob refluxo por 240 h digerida em pressão atmosférica seguida de calcinação do sólido seco a 700 °C. Contudo, em temperatura de calcinação abaixo de 600 °C, os pesquisadores observaram a preservação de uma estrutura ordem a longo alcance. Como se pode observar as rotas de síntese de $m-ZrO_2$ e $t-ZrO_2$ puros sem adição de estabilizantes são complicadas e requerem procedimentos demorados necessitando de um controle rígido de parâmetros de síntese (pH, temperatura, tempo).

Li et al.⁵⁷ propuseram uma rota mais fácil, rápida e simples de obtenção de ambos os polimorfos puros: $m-ZrO_2$ e a $t-ZrO_2$ a partir de sais inorgânicos da zircônio (cloreto ou nitrato de zircônio). O método solvotermal (Fig. 2.4) proposto por eles envolvia a síntese desses materiais em autoclave a pressão autógena, em temperatura ao redor de 120 °C, sem a utilização de estabilizantes iônicos e num período de 24 h.

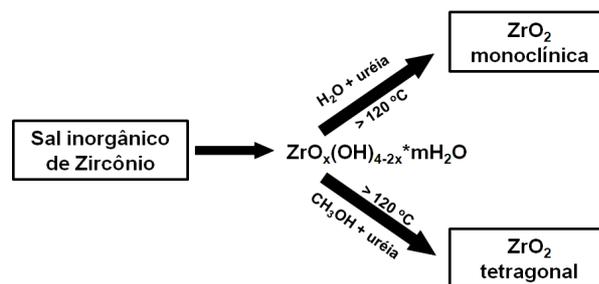


Figura 2. 4 - Síntese solvotermal da Zircônia: rota de obtenção da $m-ZrO_2$ e da $t-ZrO_2$. Adaptado de Li et al.⁵⁷

Para a obtenção de uma fase em detrimento de outra, trocava-se o solvente, apenas. Em condição hidrotermal obtinha-se a fase monoclinica da ZrO_2 , enquanto em condição metanólica-termal, a fase tetragonal pura e estável.

2.5 – Natureza dos sítios ativos dos catalisadores Cu/ZrO₂ para a reação do etanol

Especula-se que em diversos processos catalíticos o CuO se reduza completamente, sendo o Cu⁰ o real sítio ativo ⁶² Rodriguez et al. ⁶³ estudando a redução em H₂ do CuO através da técnica de DRX *in situ* encontrou a transformação direta do CuO→Cu⁰. Caballero et al. ⁶⁴ estudando catalisadores de Cu suportado em condições reacionais pela técnica de XANES *in situ* observou variação nos estados de oxidação do Cu, encontrando os três estados de oxidação do Cu altamente dependentes da atmosfera a que estavam submetidos.

Técnicas espectroscópicas e cristalográficas “*in situ*” com resolução temporal estão entre os métodos mais comuns de caracterização estrutural dos estados intermediários de óxidos cerâmicos durante sua redução/oxidação em tempo real. Por exemplo, ambos DRX e XAS *in situ* tem sido aplicados para monitorar a redução do CuO mássico e suportado e em condições reacionais. ^{63; 64; 65; 66}

Técnicas cristalográficas são superiores em quantificar e determinar diretamente a estrutura de uma amostra. As aplicações dessas técnicas, contudo, estão limitadas às fases cristalinas ou ao limite de detecção inerente à técnica. As técnicas cristalográficas não abrangeriam a detecção de intermediários diluídos, desordenados ou dispersos.

A utilização de XAS e o desenvolvimento de novos métodos quantitativos de determinação desses estados intermediários vieram para cobrir essa lacuna. Em seguida uma breve revisão sobre a teoria de XAS será apresentada.

2.5.1 – Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Dos diversos processos de absorção ou espalhamento de fótons por átomos o efeito foto-elétrico é o mais provável, na região dos raios X. Em tal processo quando o átomo possuir energia suficiente para promover seus elétrons para níveis superiores desocupados ou para o contínuo de energias, o fóton é absorvido, conforme figura 2.5.

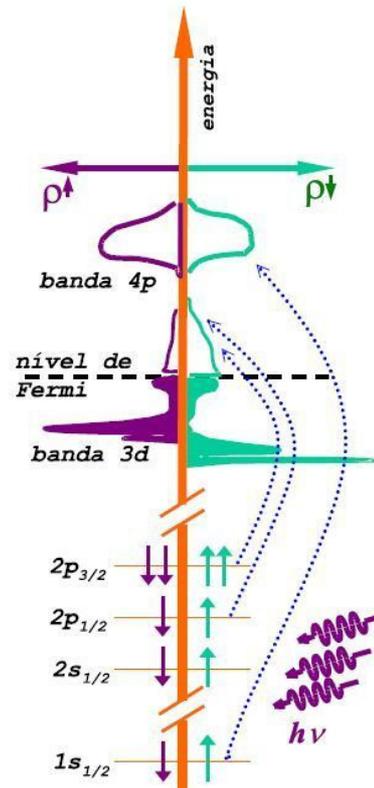
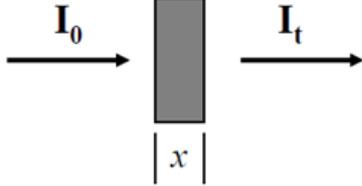


Figura 2. 5 - Diagrama esquemático da absorção de raios X por um átomo. Representação de um elemento 3d hipotético. Fonte: Cezar.⁶⁷

Na figura 2.5 a densidade de estados é representada em função da energia e está dividida na densidade de estados de elétrons com spin majoritário (à direita) e minoritário (à esquerda). A excitação de elétrons de diferentes níveis dá origem às diferentes denominações das bordas de absorção. Absorbância é uma medida que se tem dos experimentos de XAS, e pode ser definida como o produto da espessura da amostra (x), pelo coeficiente linear de absorção μ . A absorbância é medida indiretamente através dos valores de intensidade do feixe de raios X incidente (I_0) e transmitido (I_T), que atravessa a amostra.

O coeficiente de absorção depende do material e é uma função da energia, de acordo com a [Eq.(2.8)], conhecida como a Lei de Beer-Lambert:



$$I_T = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.8)$$

O gráfico que relaciona a absorbância de uma amostra com a energia é chamado de espectro de absorção. No caso da borda de absorção K do cobre metálico (detalhe da Fig. 2.6) ocorre uma transição do elétron de nível 1s para o estado desocupado 4p.

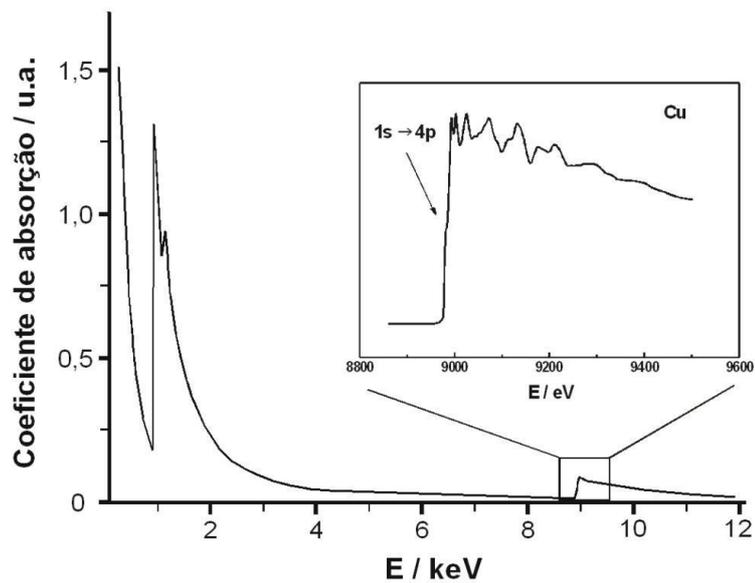


Figura 2. 6 - Espectro de absorção de raios X do cobre metálico. Detalhe ampliado na borda K com transição do elétron 1s→ 4p em 8979 eV. Adaptado de Boita.⁶⁸

O espectro de absorção de raios X pode ser dividido basicamente em duas regiões principais, conforme (Fig. 2.7):

I. A região de XANES (X-ray absorption near edge structure), que compreende:

(i) a região de pré-borda (pré-edge): refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm pouca probabilidade produzindo, portanto, pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza. É uma forma de se identificar a coordenação geométrica local do material analisado;

(ii) a borda de absorção (edge): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;

(iii) pós borda: está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

II. E, a região de EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure): na qual a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis.

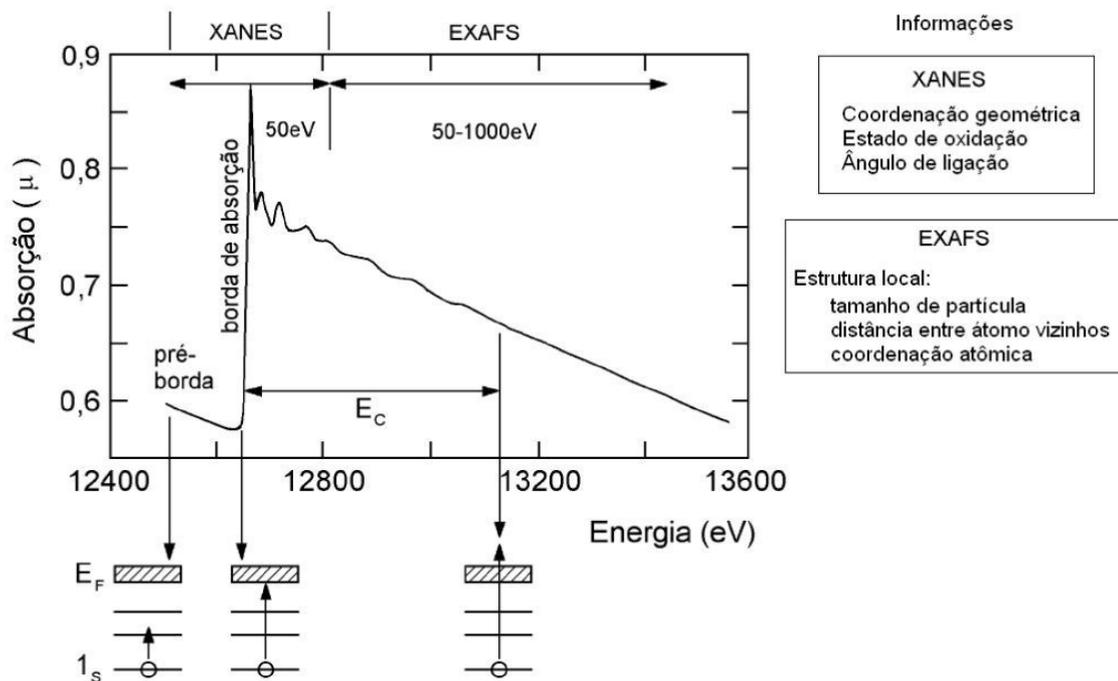


Figura 2. 7 - Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro. Em detalhe as informações resumidas que cada região do espectro pode fornecer. Adaptado de Mazali.⁶⁹

As oscilações observadas no espectro de absorção resultam da interferência (construtiva e destrutiva) entre a onda emitida e a onda retroespalhada, medida na posição do átomo emissor. As oscilações $\chi(k)$ produzidas pelas diferentes camadas atômicas em torno do átomo absorvedor somam-se para produzir o sinal total de EXAFS.

De acordo com a aproximação de ondas planas, a expressão geral, válida para a excitação de estados de simetria s (isto é, borda K de absorção) e para sistemas orientados aleatoriamente no espaço, é a seguinte:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = - \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} |f_i(\pi, k)| \sin(2kR_i + \Psi) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda_i(k)}} \quad (2.9)$$

onde:

μ_0 : absorção do átomo absorvedor isolado;

μ : coeficiente de absorção atômico para uma energia E ;

k : módulo do vetor de onda do fotoelétron, dado por: $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}(E - E_0)$, sendo m a massa do elétron, \hbar é a constante de Planck. O valor E_0 corresponde à origem da energia cinética do elétron, a qual é próxima da borda de absorção, mas não necessariamente coincide com este valor. E é a energia do fóton incidente;

Ψ : defasagem total produzida no processo de retroespalhamento: $\Psi = 2\delta(k) + \theta(k)$, sendo δ a defasagem devida ao átomo absorvedor e θ a defasagem devida ao átomo vizinho;

R : é a distância do átomo absorvedor ao átomo retroespalhador;

$f_i(\pi, k)$: amplitude do retroespalhamento;

N : número de átomos vizinhos

Nesta equação estão incluídos dois termos de amortecimento:

$-\frac{2R_i}{\lambda_i(k)}$: fator que leva em conta a limitação do livre caminho médio do fotoelétron na matéria (λ);

$-2\sigma_i^2 k^2$: fator de Debye-Waller, no qual σ^2 é a variação média quadrática da posição relativa entre o átomo absorvedor e o átomo retroespalhador. Essa variação pode ser estática (desordem estrutural) ou dinâmica (vibrações térmicas):

$$\sigma_{total}^2 = \sigma_{desordem\ térmica}^2 + \sigma_{desordem\ estrutural}^2$$

As oscilações $\chi(k)$ carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo absorvedor, como o número de coordenação (N) e distância aos vizinhos (R) nas camadas mais próximas. A equação (2.9) está baseada em duas hipóteses principais: *i*) o raio do átomo absorvedor é pequeno o suficiente para que a curvatura da onda emitida seja desprezível e, assim, tenha validade a aproximação por ondas planas e *ii*) o fotoelétron sofre um único retroespalhamento por átomos vizinhos. A partir do espectro EXAFS não é possível diferenciar, por exemplo, um arranjo tetraédrico de um quadrado planar (a menos que exista uma diferença significativa nas distâncias de ligação). O espectro XANES, em contrapartida, pode fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor através da comparação direta com espectros de referência. Nesse sentido, o espectro XANES é considerado uma impressão digital da estrutura tridimensional local.

2.6 – Aspectos mecanísticos da síntese de acetato de etila

O aspecto mecanístico da síntese direta de acetato de etila a partir do etanol pode ser direcionada de diferentes perspectivas. Um ponto de vista se relaciona ao estudo do produto químico obtido e as reações que o levaram.²⁵ Outra abordagem é a caracterização do catalisador em condições reais "*in situ reaction*" e a natureza de seus sítios ativos durante a reação de transformação do etanol em acetato de etila. Um terceiro aspecto mecanístico é a análise cinética detalhada dos caminhos de reação elementares, baseada na estimativa ou através de cálculos de modelos em micro cinética ou que se utilizem da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory-DFT*).⁷⁰

Estudos da adsorção de acetaldeído e acetato de etila em catalisadores suportados em sílica com técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microcalorimetria, dessorção a temperatura programada (DTP) combinado à técnica DFT, têm trazido contribuições ao estudo para a compreensão dessa reação.^{71;72;73}

As principais espécies relatadas estão apresentadas na Fig. 2.8. O acetil e o grupo acetato são formados quando se tem a presença de água,⁷² portanto, pouco prováveis de serem formados em processo não oxidativo e anidro da reação do etanol.

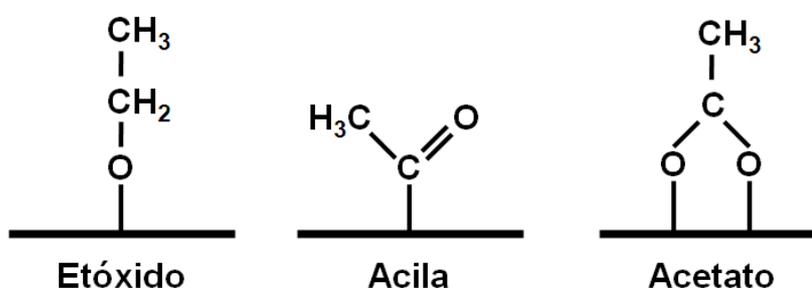
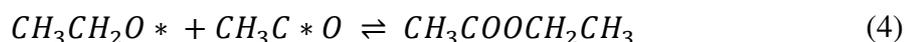
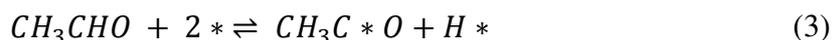
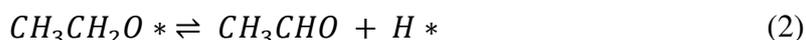
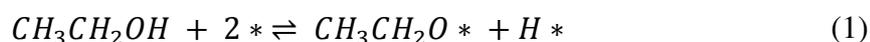


Figura 2. 8 - Possíveis espécies superficiais intermediárias na transformação do etanol em acetato de etila.

Baseado nos estudos em ciência de superfície realizados pelo grupo de Dumesic,^{71; 72;}
⁷³ as espécies apresentadas na Fig. 2.8 podem ser descritas pelas reações elementares da tabela 2.1. Neste mecanismo o grupo etóxido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$) é formado pela adsorção do etanol na superfície do catalisador. O acetaldeído é formado pela dessorção da espécie etóxido, assim como o grupo acila ($\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}$) seria formado pela adsorção do acetaldeído. Então, a combinação dessas duas espécies adsorvidas, etóxido e acila, levariam a dessorção e formação do acetato de etila.

Tabela 2.1: Reações elementares em modelo microcinético para a transformação de etanol em acetato de etila. * representa a espécie adsorvida.



Iwasa e Takezawa,²⁴ estudaram a desidrogenação do etanol sobre catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/ZrO₂. Eles propuseram que, pelo baixo rendimento ao acetato de etila obtido em catalisadores Cu/SiO₂, sua reação deveria ocorrer sobre a superfície do cobre metálico, sugerindo que o alto rendimento da reação ao acetato de etila ocorreria no suporte dos catalisadores Cu/ZrO₂.

Para catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂, Inui et al.²⁵ sugeriram que o etanol era primeiramente desidrogenado a acetaldeído e então reagiria com uma espécie etóxido ou outra molécula de etanol formando o hemiacetal. O hemiacetal então seria desidrogenado a acetato de etila. Os autores sugeriram que o sítio ativo para o acoplamento das espécies intermediárias de etanol e acetaldeído ocorreriam sobre a superfície mista do metal-óxido e não sobre a superfície do cobre metálico. Um estudo detalhado do esquema reacional sugerido para a reação do etanol ao acetato de etila assim como alguns subprodutos inerentes obtidos no processo pode ser observado na figura 2.9.

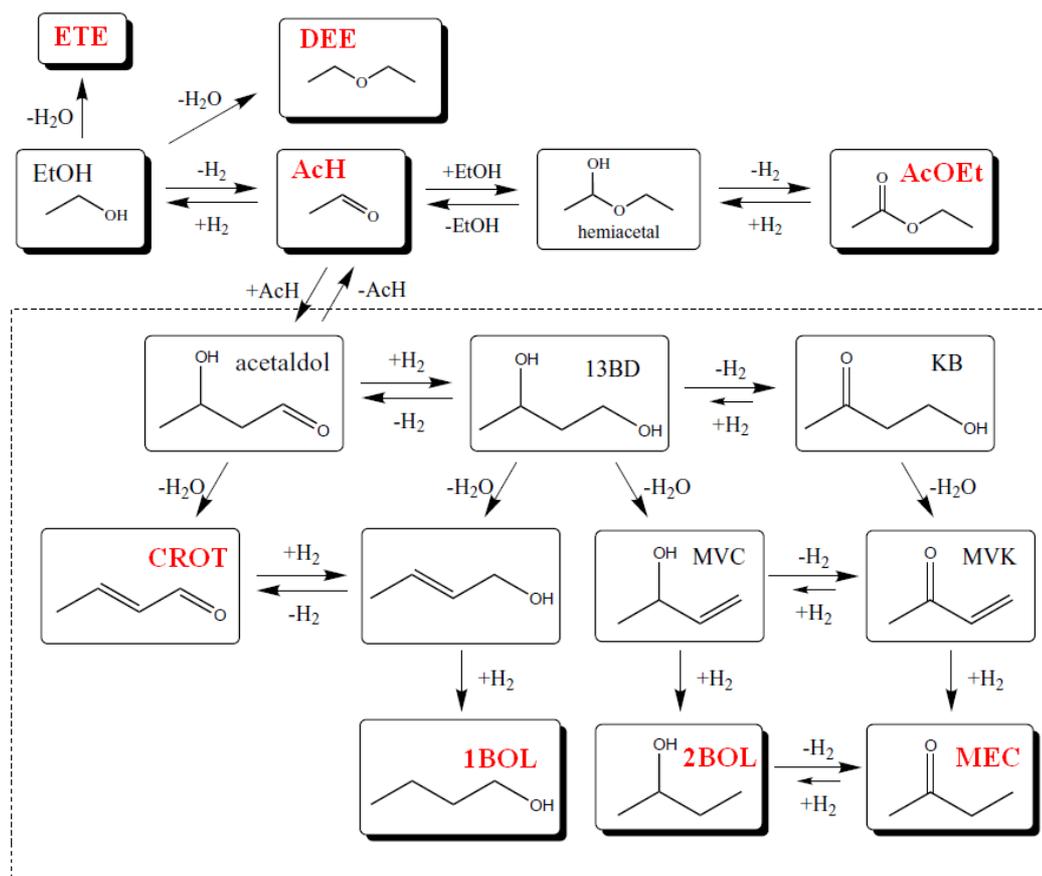


Figura 2. 9 - Esquema reacional simplificado sugerido para a reação de desidrogenação dimerização do etanol. Adaptado de Inui et al.²⁵

Abreviação dos compostos

13BD	1,3-Butanodiol
1BOL	1-Butanol
2BOL	2-Butanol
AcH	Acetaldeído
AcOEt	Acetato de etila
CROT	Crotonaldeído
DEE	Éter dietílico
ETE	Eteno
EtOH	Etanol
KB	4-Hidroxi-2-Butanona
MEC	Metil-etil-cetona
MVC	3-Buten-2-ol
MVK	3-Buten-2-nona

De acordo com Colley et al.¹⁴ o cobre metálico seria a principal espécie ativa dos catalisadores Cu/Cr₂O₃ com as características de sítios ácidos de Brønsted da superfície da Cr₂O₃ agindo positivamente e associada com a atividade do catalisador.

Embora Wang et al.¹³ não tenha identificado diretamente a presença de Cu¹⁺ sobre o catalisador Cu/ZrO₂, eles sugeriram que a co-existência de Cu⁰ e Cu¹⁺ sobre Cu/ZrO₂, poderia gerar um efeito sinérgico na conversão seletiva do etanol ao acetato de etila.

Gaspar et al.¹² sugeriu que o fenômeno do tipo “*spillover*“ poderia ocorrer durante a síntese do acetato de etila a partir do etanol através do transporte de acetaldeído a partir de sítios de desidrogenação do Cu/ZnO/Al₂O₃ para a superfície da ZrO₂ por onde a reação de condensação ocorreria de fato. Utilizando mistura física de Cu/ZnO/Al₂O₃ e polimorfos puros da ZrO₂, eles não encontraram diferenças no comportamento catalítico entre m-ZrO₂ e t-ZrO₂, embora tenham encontrado diferenças na densidade de sítios básicos entre os mesmos. Zonetti et al.²⁶ estudando catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ fisicamente misturados à ZrO₂ propuseram a necessidade de uma interface entre ambos: na qual acetaldeído seria produzido sobre Cu/Zn/Al₂O₃ e, então reagiria, via mecanismo difusional, em direção à superfície da ZrO₂, com uma espécie do tipo etóxido sobre ela adsorvida.

Inúmeros trabalhos tem sido realizado para o sistema Cu/ZrO₂, mas a natureza de seus sítios ativos e os mecanismos de reação continuam ainda substancialmente controversos.

Nos próximos capítulos apresentaremos a síntese dos catalisadores, suas caracterizações *ex situ* e *in situ*, e as medidas de atividade catalítica na reação do etanol com o intuito de desvendar os sítios ativos dos catalisadores Cu/ZrO₂ responsáveis por essa elevada especificidade ao acetato de etila.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 – Reagentes e gases utilizados

Reagente	Fórmula química	Marca
Zircônio (IV) propóxido em solução de 70% de 1-propanol	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	Aldrich
Oxinitrato de zircônio (99%)	$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	Aldrich
Uréia	$CO(NH_2)_2$	Mallinckrodt
Nitrato de cobre hidratado (98%)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$	Aldrich
Ar sintético super seco	SS	Linde
Hélio (99,997%)	He	Linde
Hidrogênio (99,997%)	H_2	Linde
Nitreto de Boro (99%)	NB	Merck
Etanol Absoluto (99,99%)	C_2H_5OH	J.T.Baker
Óxido nitroso (99,9%)	N_2O	Linde
Zircônia monoclínica	m- ZrO_2	Saint Gobain NORPRO
Zircônia tetragonal	t- ZrO_2	Saint Gobain NORPRO
Sílica amorfa	SiO_2	Degussa AEROSIL 380
Óxido de cobre II	CuO	Aldrich
Óxido de cobre I	Cu_2O	Aldrich
Hidróxido de cobre II	$Cu(OH)_2$	Aldrich

3.2 – Preparação dos catalisadores

3.2.1 – Obtenção dos suportes polimorfos puros de ZrO_2

ZrO_2 amorfa (am- ZrO_2), ZrO_2 monoclinica (m- ZrO_2) e ZrO_2 tetragonal (t- ZrO_2), foram obtidos como suporte para os catalisadores à base de cobre.

ZrO_2 amorfa foi preparada pelo método sol-gel adaptado de Jaenicke et al.⁴⁹ utilizando-se como precursor Zircônio (IV) propóxido ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) em solução de 70% em 1-propanol (Aldrich). Um volume do precursor foi dissolvido em etanol anidro de modo a se obter 0,1 M de solução do alcóxido. A solução foi agitada por 1h a temperatura ambiente. Em seguida, água desionizada foi adicionada à solução de forma a obter uma razão molar de água / alcóxido de 32. É observado um esbranquiçamento da solução até a adição completa da água desionizada. A solução foi agitada por um período de 24h a temperatura ambiente, seguida de rotoevaporação do solvente para obtenção de um sólido branco úmido. Este sólido branco foi suspenso em água desionizada com pH ajustado para 10 através de solução aquosa com hidróxido de amônio (NH_4OH , 30% em volume), e mantido à temperatura de 100 °C em refluxo sob agitação magnética. O pH foi mantido constante durante todo o período de digestão que foi de 240 h. Após o período de digestão o sólido foi lavado com água desionizada e centrifugado até neutralização do pH do efluente de lavagem para 7. O sólido branco foi colocado em estufa, permanecendo em 80 °C por 12 h. O precipitado seco foi calcinado à temperatura de 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo em 400 °C durante 5 horas em fluxo de ar seco sintético (100 mL/min).

ZrO_2 monoclinica foi preparada pelo método hidrotermal adaptado de Li et al.⁵⁷ Uma solução de oxinitrato de zircônio ($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, 99% Aldrich) e uréia ($CO(NH_2)_2$, Mallinckrodt) foi sintetizada em uma autoclave de aço inox com recipiente Teflon (300 mL) à temperatura de 150 °C sobre pressão autógena durante 24 h. Água desionizada foi utilizada como solvente. A concentração de Zr^{4+} da solução foi de 0,6 M, e a razão uréia / Zr^{4+} igual a 10. O precipitado foi lavado em água desionizada até atingir pH igual a 7. O sólido branco úmido foi colocado em estufa, permanecendo a 80 °C por 12 h e calcinado a 400 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, durante 3 h em fluxo de ar seco (100 mL/min). Foi utilizada também ZrO_2 monoclinica de grau comercial (Saint-Gobain NorPro) de código SZ31164.

ZrO₂ tetragonal utilizada como suporte foi fornecida pela empresa Saint-Gobain NorPro de código SZ61152.

3.2.2 – Impregnação via úmida dos suportes

Os catalisadores de Cu/ZrO₂ foram preparados por impregnação via úmida utilizando-se como precursor solução de (Cu(NO₃)₂•2,5 H₂O, 98% Aldrich) dissolvida em metanol (10 mL/g_{suporte}). Para uma melhor dispersão do precursor metálico, foi montado um sistema utilizando-se o rotoevaporador em conjunto com um banho ultra-sônico. O solvente foi extraído por aplicação de vácuo no sistema em associação a um leve aquecimento proporcionado por uma lâmpada incandescente de 150 W de potência.

O sólido impregnado foi seco em estufa (80 °C) por 12 h, seguido de calcinação de T ambiente até 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, por um período de 3 h em fluxo de ar seco sintético (100 mL/min).

O percentual teórico de cobre metálico foi de 5, 10 e 20% de cobre metálico em massa de catalisador para cada ZrO₂ polimorfa. O cobre suportado na am-ZrO₂, m-ZrO₂ e t-ZrO₂ foram designadas para cada suporte polimorfo da ZrO₂ como xCu/am-ZrO₂, xCu/m-ZrO₂ e xCu/t-ZrO₂, respectivamente. Com sub-índice x indicando o percentual de cobre em massa.

Para efeitos comparativos foi sintetizada uma amostra de Cu/SiO₂, com teor de 10% de cobre em massa de catalisador utilizando o mesmo procedimento de impregnação via úmida e de calcinação realizada nos catalisadores Cu/ZrO₂. A fim de verificar o comportamento da reação com o cobre (I), Cu₂O (padrão ALDRICH) foi disperso por sonicação (ultrassom) em sílica amorfa (AEROSIL 380) ao teor de 10% de cobre em massa.

O catalisador 10Cu/CeO₂ foi preparado por co-precipitação utilizando-se como precursor 0,5M de (Cu(NO₃)₂•2,5 H₂O, 98% Aldrich) e 0,5 M de (Ce(NO₃)₃•6H₂O, 99%, Aldrich). NH₄OH (solução) foi adicionado aos precursores sob agitação em temperatura de 60°C. O precipitado úmido com teor calculado de 10% em massa de Cu na CeO₂ foi seco em estufa (80°C) por 12 horas, seguido de calcinação de T ambiente até 300°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, por um período de 3 horas em fluxo de ar seco (100 ml/min).

3.3 – Métodos de caracterização

3.3.1 – Difração de raios X (DRX)

DRX ex situ

Todas as amostras sob a forma de pó foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) a temperatura ambiente e sob ar atmosférico. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de obter informações sobre a estrutura cristalina dos suportes polimorfos puros da ZrO_2 bem como de suas respectivas amostras impregnadas com cobre. Os difratogramas foram coletados em um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2500PC, utilizando radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operado a 40 kV e 150 mA com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ na faixa de 20° a 45° . Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com os dados das fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) obtidas por método computacional.

DRX in situ

A amostra Cu/m- ZrO_2 foi analisada por DRX *in situ* por monitoramento de seu processo de ativação durante RTP- H_2 . A medida foi realizada na linha de luz D10B-XPD do LNLS. A Fig 3.1 mostra os detalhes da linha de Luz XPD. A amostra foi posicionada dentro de um forno com uma abertura selada por fita adesiva de filme KAPTON, um substrato transparente a raios-X. O sistema de detecção utilizado foi do tipo Dectris Mythen 1K. Os difratogramas foram coletados durante RTP- H_2 a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de 200 mL/min de uma mistura de 2,5% H_2/He , partindo-se da temperatura ambiente até 250°C , mantendo-se nesta temperatura por 1 h. No experimento utilizou-se energia de 8,00002 keV ($\lambda = 1,5498 \text{ \AA}$) e a faixa do difratograma medida foi de 25 a 45° .

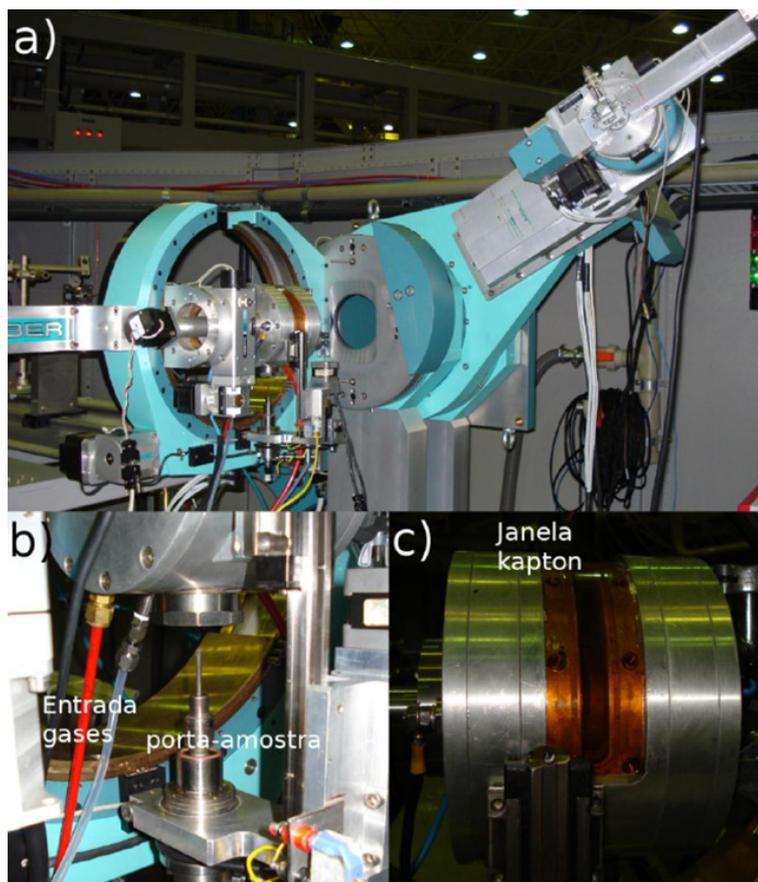


Figura 3. 1 – Detalhes da estrutura da linha de luz D10B-XPD (LNLS) em que foram realizados os experimentos de DRX *in situ*. (a) visão geral do goniômetro, (b) detalhe da entrada de gases e porta-amostras e (c) detalhe do forno usado no experimento. Fonte: Volanti.⁷⁴

3.3.2 - Análise termogravimétrica / Análise térmica diferencial (ATG/ATD)

A análise termogravimétrica / Análise térmica diferencial (ATG/ATD) envolve o monitoramento da perda de massa de uma amostra em uma determinada atmosfera (N_2 ou ar) em função da temperatura. Com a técnica ATD a diferença de temperatura entre a amostra em análise e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantém iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Mudanças na amostra tais como decomposição do precursor, desidratação, mudança de fase cristalina são então registradas sob a forma de picos (endo ou exotérmico), sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base. As análises ATG/ATD foram obtidas em um equipamento TA Instruments,

modelo 2050, pela qual as amostras (~ 20 mg) foram aquecidas sob fluxo de ar sintético até 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.3.3 – Fisissorção de N₂

A análise empregando-se a fisissorção de Nitrogênio foi usada para caracterização da área específica e da porosidade (distribuição de poros e volume de poros) das amostras. A área específica das amostras foi calculada pelas isotermas de adsorção-dessorção de N₂ medidas a -196 °C a 1 atm de pressão (10% N₂/He). As amostras foram previamente tratadas sob vácuo a 200 °C durante 2 h, com o intuito de se remover água ou gases adsorvidos. A área específica das amostras foi calculada de acordo com o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).⁷⁵ O equipamento utilizado foi um Micromeritics, Norcross, modelo ASAP2010.

3.3.4 – Redução a temperatura programada em H₂ (RTP-H₂)

Um dos métodos frequentemente utilizados para a preparação de catalisadores óxidos ativos consiste na redução parcial sob fluxo de hidrogênio a elevadas temperaturas. Neste processo, é importante a identificação de subóxidos que podem ter atividade catalítica sendo estáveis a elevadas temperaturas, típicas de muitas reações catalíticas.⁷⁶ A redução a temperatura programada em H₂ (RTP-H₂) é um método utilizado para a caracterização da reducibilidade e do grau de interação entre suporte e fase oxidada do metal a ser ativado. Os perfis de RTP-H₂ foram obtidos em um Micromeritics Pulse Chemisorb 2705, operado a pressão atmosférica sob fluxo de 5% H₂/N₂. O consumo de hidrogênio foi monitorado através de um detector de condutividade térmica (DCT).

No mesmo equipamento foi obtida a dispersão aparente bem como a área superficial do Cu estimada por decomposição de N₂O seguida de RTP-H₂. Este método consiste de duas etapas, após a primeira redução da amostra calcinada em H₂:

- (i) Oxidação de Cu⁰ a Cu₂O através de tratamento em N₂O e;
- (ii) RTP-H₂ das espécies formadas superficialmente de Cu₂O.

A amostra (30 mg) foi reduzida em fluxo de 5% H₂/N₂, seguida de resfriamento até temperatura de 30 °C, então exposta a um fluxo de N₂O (30 mL/min) por 10 (dez) minutos. Uma nova RTP-H₂ foi realizada nesta amostra oxidada com N₂O. A quantidade de H₂ consumida foi utilizada para calcular por comparação a dispersão superficial do Cu ⁵² utilizando-se da seguinte estequiometria: 2 Cu/H₂ com um total de 1,46x10¹⁹ átomos de Cu/m². Foi deduzida a seguinte [Eq. (3.1)] para o cálculo da área metálica:

$$SA_{Cu} = 6,4955 \times 10^{-2} * C * D \left[\frac{m^2}{g_{cat}} \right] \quad (3.1)$$

onde:

C = teor de Cu no catalisador (%);

D = dispersão metálica (%).

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

Os espectros de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT) do monóxido de carbono (CO) adsorvido foram obtidos em um equipamento Thermo Nicolet 4700 Nexus FT-IR espectrofotômetro com detector MCT-B (Telureto de mercúrio e Cádmio) e um reator célula (DRIFTS) Spectra Tech com janela de CaF₂ (célula DRIFT HTHV). Os espectros foram coletados com 64 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. Antes da redução as amostras passaram por processo de secagem sob fluxo de He durante 1h a temperatura de 200 °C. Em seguida as amostras foram reduzidas a 230 °C em fluxo de 34% H₂/He por 2 h. Então, o sistema foi resfriado sob fluxo de N₂ até a temperatura de adsorção do CO, que foi introduzido por 1 s na temperatura de 50 °C a uma pressão de 20 Torr. A DTP-CO foi realizada fluindo He a 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min nas temperaturas de 50, 75, 100, 125, 150, 175 e 200 °C. Após cada patamar térmico, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente para a coleta dos espectros respectivos.

3.3.6 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas junto ao LNLS - Campinas. Os espectros foram obtidos em um equipamento SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 channeltrons) SPECS spectrometer, com fonte Al $K\alpha$ ($E = 1486,6$ eV) operando a 15 kV, $E_{\text{pass}} = 40$ eV, 0,05 eV passo de energia e tempo de aquisição de 1s por ponto. As amostras sob a forma de pastilhas (~120 mg) foram transferidas sob atmosfera inerte a uma pré-câmara do equipamento permanecendo sob vácuo por 12 h. A pressão residual dentro da câmara de análise foi menor do que 1×10^{-9} Torr. As energias de ligação (BE) para o Cu 2p, O 1s e Zr 3d foram referenciadas a partir do pico 1s do carbono, a 284,6 eV, proporcionando uma precisão de $\pm 0,2$ eV. Todas as amostras foram reduzidas em um forno acoplado ao equipamento partindo-se da temperatura ambiente a taxa de 10 °C/min até 230 °C por 30 min sob fluxo de 60 mL/min em 5% H_2/He , e então resfriadas a temperatura ambiente para subsequente análise. Os espectros coletados foram tratados com o programa de processamento de dados Casa XPS versão 2.3.13, com background subtraído por função do tipo Shirley. Foram estabelecidas as seguintes condições para os ajustes dos espectros: (1) Área do Cu $2p_{3/2} = 2$ vezes a área do Cu $2p_{1/2}$; (2) A largura entre os picos decompostos dentro da mesma região obedecem a seguinte relação: Cu $2p_{1/2}$ ($FWHM B = FWHM A$); (3) As áreas dos picos satélites foram incluídas no percentual de concentração para os cálculos das razões atômicas.

3.3.7 – Medidas de XAS

3.3.7.1 – Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção (XANES)

XANES in situ

As medidas de XANES *in situ* foram obtidas durante RTP- H₂ sob fluxo de 5% H₂/He resolvidos no tempo, partindo-se de temperatura ambiente até 550 °C com taxa de aquecimento de 10 °C /min (designados de XANES-RTP-H₂). Espectros XANES foram também adquiridos sob fluxo de etanol/He usando um saturador de etanol a 15 °C com fluxo arraste de He a 100 mL/min, partindo de temperatura ambiente até 275 °C com taxa de aquecimento de 10 °C /min (designado XANES-RTP-EtOH). Os espectros coletados na borda K do Cu (8979 eV) foram obtidos na linha D06A-DXAS no LNLS em Campinas-SP, Brasil.

A Fig. 3.2 mostra detalhes da linha de luz DXAS. A linha de luz D06A-DXAS está equipada com um monocromador de Si curvo focalizante com faixa de energia: Si(111) = 5 – 14 keV, operando em modo da Lei de Bragg para a seleção do intervalo desejado de comprimento de onda de raios X (8900–9400 eV).

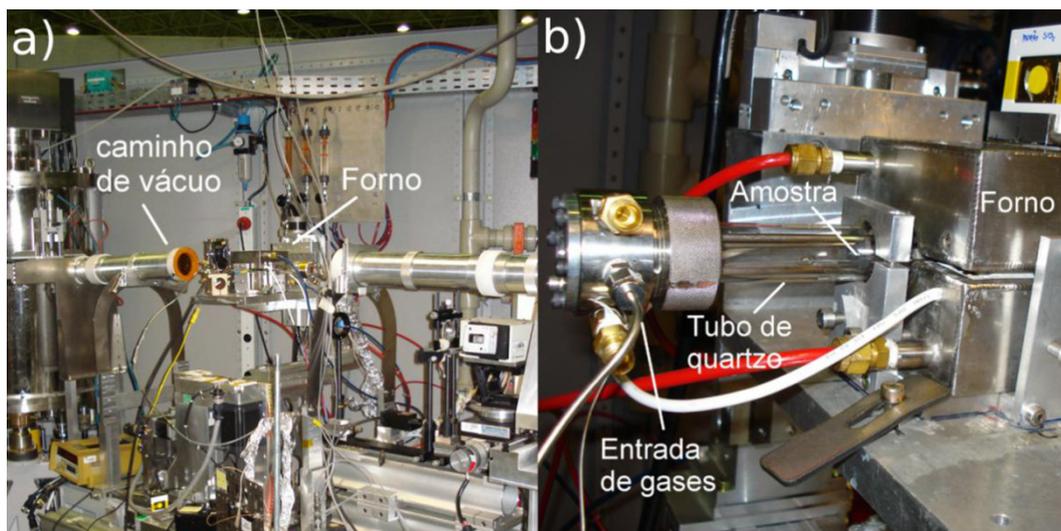


Figura 3. 2 - Detalhes da estrutura da linha de luz D06A-DXAS (LNLS) em que foram realiza-dos os experimentos de XANES *in situ*. (a) visão geral da linha de absorção de raios X e (b) visão detalhada do forno, com as entradas de gases e posicionamento da amostra. Fonte: Volanti.⁷⁴

Esta é uma linha de absorção de raios X que opera com uma ótica dispersiva na qual o monocromador de silício curvo seleciona uma banda passante de energia suficiente para realizar todo um espectro simultaneamente. Desse modo, o feixe é focalizado na amostra, divergindo após atravessá-la, e a intensidade de cada energia é medida por um detector sensível à posição. A grande vantagem da ótica dispersiva é o tempo curto de medida para se obter cada espectro de absorção, e a ausência de quaisquer movimentos da ótica durante a aquisição dos espectros. Como cada espectro pode ser obtido em segundos ou fração de segundos, esta linha de luz é altamente recomendada para experimentos que necessitem de acompanhamento e monitoramento de reações *in situ*. Os corpos de prova foram preparados sob a forma de pastilhas (massa total de 120 mg) contendo 25 mg da amostra diluída em Nitreto de Boro e colocados em um forno tubular de quartz selados com janelas refrigeradas de KAPTON para as medidas em modo transmissão.

3.3.7.2 – Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS)

EXAFS in situ

As medidas de EXAFS *in situ* foram obtidas pelo tratamento dos espectros adquiridos durante RTP-H₂ na linha de luz D06A-DXAS, tal como foram obtidos os espectros de XANES.

EXAFS ex situ

O modo experimental utilizado para a obtenção dos dados de XANES/EXAFS na linha de luz DB04-XAFS1 do LNLS é o de varredura (diferente dos espectros obtidos na linha de ótica de raios X dispersivos apresentada no item 3.3.7.1), neste caso significa que para cada ponto do espectro o monocromador deve ser posicionado, seguido pela leitura das intensidades, e isso se repete para cada ponto do espectro.

Esta linha de luz esta equipada para cobrir a faixa do espectro que vai de 4 – 24 keV (utilizando a reflexão nos planos (111) do silício para energias até 15 keV, e nos planos (220) para energias mais altas). Os espectros de XANES/EXAFS foram coletados na borda K do Cu (8979 eV) utilizando um monocromador (Tipo Channel Cut) de Si(111): 4 – 15 keV. Os corpos de prova foram preparados sob a forma de pastilhas (massa total de 120 mg) contendo 25 mg da amostra diluída em Nitreto de Boro e colocados em um forno tubular de quartzo selados com janelas refrigeradas de KAPTON para as medidas em modo transmissão.

Os espectros na região de XANES foram coletados durante redução RTP- H₂ sob fluxo de 5% H₂/He, partindo de temperatura ambiente até patamares de temperatura de 230, 250 e 275 °C com taxa de aquecimento de 10 °C /min. As amostras foram resfriadas em H₂ até temperatura ambiente para a aquisição dos espectros na região de EXAFS. O software Artemis (de código FEFF6) foi utilizado para ajuste e tratamento dos espectros de EXAFS, tal procedimento foi realizado pela Msc. Eng^a. Química Débora Motta Meira.

3.3.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura marca FEI modelo INSPECT F50 junto ao Laboratório de Nanocaracterização do Departamento de Química da UFSCar operando numa tensão de aceleração de 10-20 kV. As amostras foram dispersas em acetona e depositadas em substratos de Si, estes substratos cobertos com as amostras foram fixados em porta amostra com uma fita de carbono condutora. Os experimentos foram executados por Rorivaldo de Camargo.

3.3.9 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR)

As imagens de MET-AR e a difração de área selecionada (SAD) foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão marca PHILIPS modelo CM200 junto ao Instituto de Química da UNESP-Araraquara/SP operando numa tensão de aceleração de 200 kV. Os experimentos foram executados e tratados pelo prof. Dr. Diogo Pachoalini Volanti.

As amostras foram preparadas dispersando-as em etanol, as quais foram previamente sonificadas por 5 minutos, em uma grade de Cu de 300 mesh recoberta com filme de C. A indexação da difração de elétrons ou a associação dos pontos difratados à distância interplanar (d_{hkl}) foi efetuada com auxílio de um software computacional usando o conceito de constante de câmara pela equação:

$$d_{hkl} = L \lambda / R \quad (3.2)$$

onde:

$L \lambda$ = constante de câmara (Å x pixels)

R = distância entre feixe central e ponto de difração (pixels)

3.3.10 – Testes catalíticos

As medidas de conversão e seletividade ao produto na reação do etanol foram realizadas em um micro-reator tubular de leito fixo em vidro (10 mm) com temperatura de reação variando entre 200 e 275 °C com alimentação de etanol anidro (99,9%) em fase gasosa arrastado por He puro (99,997%) em um frasco saturador a pressão atmosférica, conforme ilustração da Fig. 3.3.

A alimentação do etanol em fase gás ao reator foi realizada através da utilização de um frasco saturador. O fluxo de etanol gasoso é conseguido através de um controlador de fluxo (marca MKS, modelo Type 247) que ajusta o fluxo de He puro (gás de arraste) direcionado ao saturador contendo o etanol líquido e, que arrasta o vapor em equilíbrio com o líquido em determinada temperatura. A temperatura do etanol em fase líquida permanece constante através de um banho termostatizado de água aquecida, onde o saturador se encontra imerso, garantindo que o fluxo de etanol em fase gás seja constante.

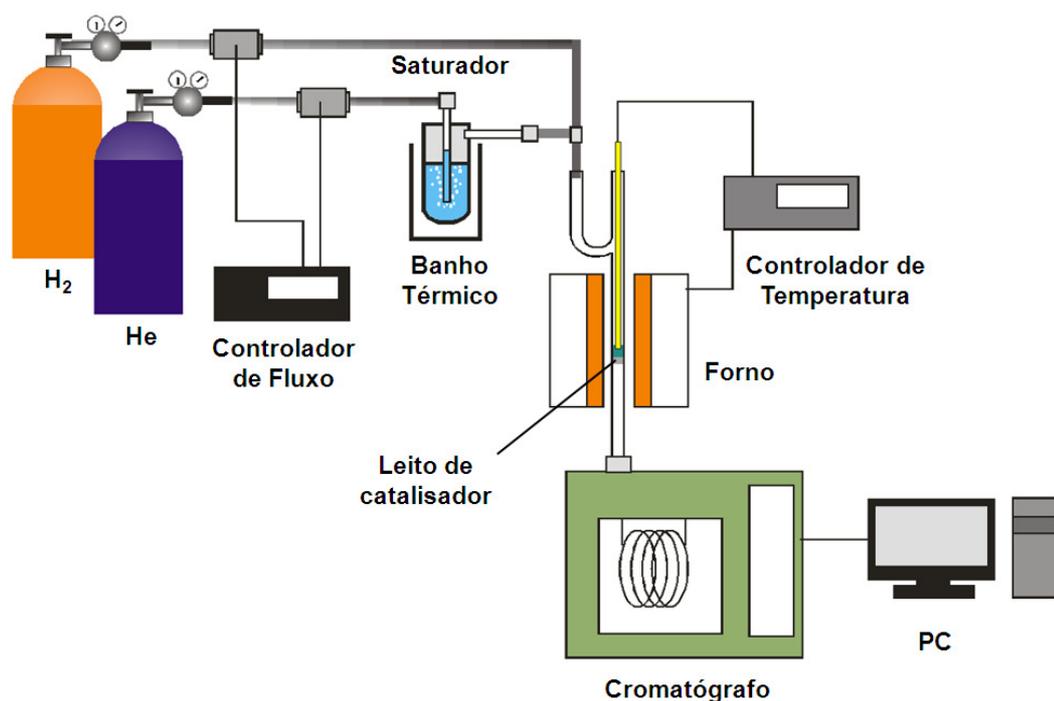


Figura 3.3 - Linha reacional simplificada para a reação de desidrogenação do etanol.

A pressão parcial de etanol - P_{EtOH} (calculado com base na temperatura na qual o saturador está imerso e em equilíbrio com este) pode ser calculada a partir da equação de Antoine [Eq.(3.3)].

$$\ln P_{EtOH} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.3)$$

Os parâmetros utilizados na equação 3.2 está apresentada na tabela 3.1.

Tabela 3. 1 - Coeficientes para o etanol na equação de Antoine.

Temperatura (°C)	A	B	C
3-96	16,8958	3795,17	230,918

Fonte: Smith et al.⁷⁷

Para o estudo do efeito da P_{EtOH} na conversão e seletividade ao produto foi utilizada a temperatura do banho-maria em que o frasco saturador esteve submerso foi variado de 23 a 65 °C, permitindo pressões parciais de etanol em fase gasosa entre 7,02 kPa a 58,60 kPa, conforme tabela 3.2.

Tabela 3. 2 - Cálculo para a temperatura do banho e do fluxo de gás de arraste (He) para estudo do efeito da P_{EtOH} na conversão e seletividade ao produto na reação do etanol.

Temperatura (°C)	P_{EtOH} (kPa)	F_{He} (mL/min)	$F_{EtOH(g)}$ (mL/min)
23	7,02	37,00	2,75
40	17,94	12,80	2,75
55	37,42	4,70	2,75
65	58,60	2,0	2,75

O reator contendo uma massa de catalisador de 40, 100 e 200 mg foi ativado com fluxo de 100 ml/min de H₂ puro e aquecimento programado com taxa de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente até 230 °C (amostras com 5 e 10% de cobre) e 250 °C (amostras com 20% de cobre), e mantendo-se nesta temperatura por 90 minutos para todas as amostras. Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia a gás (Varian GC-3400 CX), utilizando-se uma coluna (Chromosorb 102, Varian). A conversão e seletividade ao produto foram determinadas utilizando-se base carbono.

3.3.10.1 – Análise por cromatografia gasosa (CG)

É um processo no qual o efluente gasoso da reação de transformação do etanol pode ser analisado devido à sua passagem sobre uma fase estacionária (coluna cromatográfica). Para tanto, cada componente da mistura gasosa do efluente de reação é identificado pelo seu correspondente tempo de retenção. Através da integral de cada pico do cromatograma e conhecendo os fatores de resposta térmica relativa correspondente, podemos quantificar cada componente da mistura gasosa. A figura 3.4 é um exemplo de cromatograma obtido do efluente gasoso da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO₂.

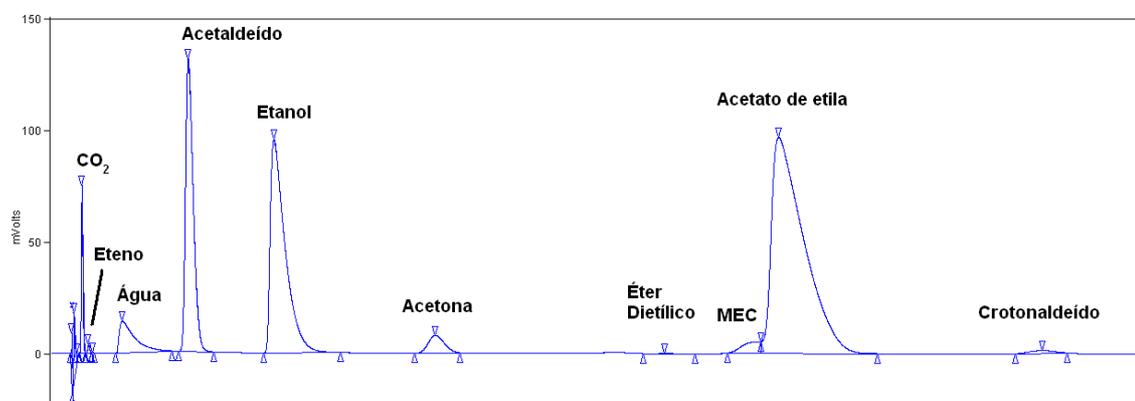


Figura 3. 4 - Cromatograma obtido em coluna Chromosorb 102 do efluente gasoso da reação do etanol. Efluente gasoso da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO₂.

Os fatores de resposta térmica relativa e os tempos de retenção dos componentes analisados estão apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3. 3 - Fatores de resposta térmica relativa e tempos de retenção para os componentes de interesse. (DIETZ, A.W. (1967) apud ⁷⁸)

Componente	RTR (mol ⁻¹)	TR (min)
Nitrogênio	42	0,4
CO ₂	48	0,5
Eteno	48	0,6
Água	33	1,0
Acetaldeído	65	1,6
Etanol	72	2,4
Acetona	86	4,0
Éter dietílico	110	5,3
Metil-etil-cetona	98	10,1
Acetato de etila	111	11,5
Crotonaldeído	100	12,5

Segundo condições de operação do cromatógrafo, apresentado na tabela 3.4.

Tabela 3. 4 - Parâmetros de operação do cromatógrafo a gás.

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	He puro (99,997%)
Vazão de He: coluna frontal e posterior	30 mL/min
Temperatura da coluna	120 °C: 6 minutos
Tx aquecimento: 10 °C/min	130 °C: 4 minutos
Tx aquecimento: 30 °C/min	160 °C: 8 minutos
Temperatura do injetor	150 °C
Temperatura do detector	150 °C

Temperatura do injetor e do detector (TCD): 150 °C.

3.3.10.2 – Processamento dos dados

Os resultados obtidos dos experimentos de atividade catalítica foram expressos em termos das seguintes variáveis:

a) Número de mols

O número de mols de cada componente da mistura gasosa foi obtido usando-se a expressão 3.4:

$$Moles_i = \frac{A_i}{RTR_i} \quad (3.4)$$

onde:

$Moles_i$ = número de mols da espécie i ;

A_i = área do pico correspondente à espécie i no cromatograma;

RTR_i = fator de resposta térmica relativa da espécie i .

b) Conversão do etanol

O grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j foi calculado mediante a relação apresentada em 3.5:

$$X_{EtOH} = \frac{\sum_j (v_j * Moles_j)}{\sum_i (v_i * Moles_i)} \quad (3.5)$$

onde:

X_{EtOH} = grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j ;

j = refere-se a todos os produtos da reação, excluindo o etanol e o H_2 ;

i = refere-se a todas as espécies presentes na corrente de saída, exceto o H_2 ;

v_j = n° de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie j ;

v_i = n° de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie i .

c) Rendimento para os diferentes produtos

O rendimento da reação para os diferentes produtos (Y_j) foi determinada pela equação 3.6:

$$Y_j = X_{EtOH} * S_j \quad (3.6)$$

onde:

Y_j = rendimento da reação para o produto j .

d) Seletividade para os diferentes produtos

A seletividade da reação para os diferentes produtos (S_j) foi determinada pela equação 3.7:

$$S_j = \frac{v_j * Moles_j}{\sum_j (v_j * Moles_j)} \quad (3.7)$$

onde:

S_j = seletividade da reação para o produto j .

e) Velocidade da reação aparente para os diferentes produtos

A velocidade da reação aparente ou observada para os diferentes produtos ($r_{aparente j}$) foi calculada segundo expressão 3.8:

$$r_{aparente j} = \frac{Y_j * F_{EtOH}}{W_{cat}} \quad (3.8)$$

onde:

$r_{aparente j}$ = velocidade da reação aparente ou observada para o produto j ;

Y_j = rendimento da reação para o produto j ;

F_{EtOH} = fluxo de etanol;

W_{cat} = massa de catalisador.

f) Energia de ativação aparente para a formação dos diferentes produtos

As energias de ativação aparente para a formação do acetaldeído, do acetato de etila, do metil-etil-cetona e do crotonaldeído foram obtidas a partir do ajuste da inclinação da curva experimental de Arrhenius, segundo equação 3.9.

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.9)$$

onde:

k = constante cinética da velocidade de reação;

A_0 = fator pré-exponencial;

E_a = energia de ativação aparente;

R = constante universal dos gases = 8,314 J/mol*K;

T = temperatura em kelvin.

Aplicando ln na equação (3.9), saímos que:

$$\underbrace{\ln k}_{y} = \underbrace{\ln A_0}_{a} - \underbrace{\frac{E_a}{R}}_{b} \underbrace{\left(\frac{1}{T}\right)}_{x} \quad (3.10)$$

$$y = a + b x$$

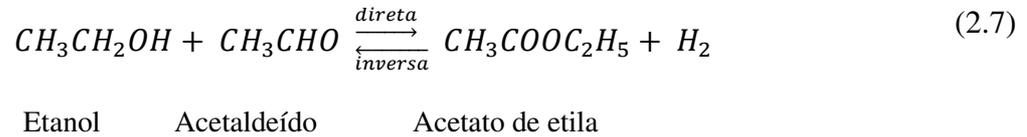
Como pode ser observada, a equação 3.10 tem a forma de uma equação geral para uma reta do tipo $y = a + bx$.

Para efeito dos cálculos, assumiu-se que a reação de desidrogenação do etanol seria de primeira ordem seguindo modelo de reator de fluxo pistonado com equação representativa da velocidade da reação obtida segundo equação (xiv) deduzida segundo equações a seguir:

Velocidade da reação para o reagente A	$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dT}$	(i)
Concentração do reagente A	$C_A = \frac{N_A}{V}$	(ii)
Combinando (i) e (ii), considerando reação de primeira ordem e volume constante	$-r_A = -\frac{dC_A}{dT} = k_1 C_A^1$	(iii)
Grau de conversão em termos da concentração do reagente A	$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$	(iv)
Velocidade em termos do grau de conversão	$-r_A = k_1 C_{A0}(1 - X_A)$	(v)
Balço de massa no elemento de volume do reator	$F'_A - (F'_A + dF'_A) = -r_A dV$	(vi)
Fluxo molar obtido a partir de (iv)	$F_A = F_{A0}(1 - X_A)$	(vii)
Aplicando derivada em (vii)	$dF_A = F_{A0} dX_A$	(viii)
Combinando (vi) e (viii)	$F_{A0} dX_A = -r_A dV$	(ix)
Rearranjando e integrando (ix)	$\int_0^{V_P} \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$	(x)
Fluxo de entrada do reagente A	$F_{A0} = C_{A0} v_0$	(xi)
Substituindo (xii) em (x)	$\frac{V_P}{C_{A0} v_0} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{k_1 C_{A0}(1 - X_A)}$	(xii)
Tempo espacial ou tempo de contato	$\tau = \frac{V_P}{v_0}$	(xiii)
Equação para obtenção da constante cinética	$k_1 \tau = \ln(1 - X_A)$	(xiv)

g) Velocidade da reação direta para os diferentes produtos

A velocidade da reação direta foi calculada segundo o valor de pressão parcial de cada componente, considerando a seguinte reação:



Considerando a reação 2.7, podemos expressar a constante de equilíbrio gasoso em estado de gás ideal através de suas respectivas pressões parciais, como sendo:

$$K_P = \frac{P_{AcOEt} * P_{H_2}}{P_{EtOH} * P_{AcH}} \quad (3.11)$$

Sabendo que:

Pressão parcial do componente j pode ser obtida da seguinte relação:

$$P_T = \frac{P_j}{y_j} \quad (3.12)$$

onde:

P_T = pressão total, no caso pressão atmosférica;

P_j = pressão parcial do componente j ;

y_j = fração molar do componente j .

K_P = constante de equilíbrio da reação em função das pressões parciais dos componentes da reação.

Quando se avalia a velocidade de uma reação a fim de comparar desempenho de diferentes catalisadores, é condição de que a mesma não se encontre no equilíbrio químico. É importante, aliás, que a tomada da velocidade experimental esteja longe deste equilíbrio químico. Uma forma de se comparar velocidade da reação direta com a velocidade da reação aparente é, portanto, através da razão entre as mesmas. E, embutindo este termo “ Ψ ” à esquerda da equação (3.11), temos a seguinte expressão modificada:

$$K_p \underbrace{\left(1 - \frac{r_{aparente}}{r_{direta}}\right)}_{\psi} = \frac{P_{AcOEt} * P_{H_2}}{P_{EtOH} * P_{AcH}} \quad (3.13)$$

onde:

r_{direta} = velocidade da reação direta;

A velocidade aparente pode ser igual ou menor do que a velocidade direta. Se for muito menor do que a velocidade direta, a velocidade da reação inversa pode estar influenciando a velocidade da reação aparente a ponto do termo “ ψ ” adicionado à equação 3.13 ser praticamente igual a 1. Dessa forma estaremos com a reação em condições de equilíbrio químico termodinâmico.

Ao contrário, se a velocidade da reação observada ou aparente se igualar a velocidade da reação direta o termo “ ψ ” se tornará nulo assegurando que a medida da velocidade está fora do equilíbrio termodinâmico.

Da expressão 3.13 podemos sair com a seguinte relação entre as velocidades:

$$r_{direta} \left(P_{EtOH} * P_{AcH} - \frac{P_{AcOEt} * P_{H_2}}{K_p} \right) = r_{aparente} (P_{EtOH} * P_{AcH})$$

onde:

r_{direta} = velocidade da reação direta;

P_T = pressão total, no caso pressão atmosférica;

P_j = pressão parcial do componente j ;

y_j = fração molar do componente j ;

h) Cálculos termodinâmicos para obtenção do valor da constante de equilíbrio da reação

Os cálculos de equilíbrio químico foram realizados segundo metodologia de Smith, Van Ness & Abbott, (2000):⁷⁷

Para o cálculo das constantes de equilíbrio da reação é necessário o conhecimento de todos os coeficientes (A, B, C, D, E) da equação 3.14 para cada espécie química j .

$$C_p = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 + E * T^4 \quad (3.14)$$

onde:

C_p = capacidade calorífica em estado de gás ideal da espécie química j a pressão constante, expressa em [J/mol];

T = temperatura em kelvin [K];

Adicionalmente, é necessário o conhecimento dos seguintes dados termodinâmicos das espécies químicas envolvidas na reação:

$\Delta G_{j,298}^0$ = Energia de Gibbs padrão de formação para a cada espécie química j a 298 K, unidade em J/mol;

$\Delta H_{j,298}^0$ = Entalpia padrão de formação para cada espécie química j a 298 K, unidade em J/mol.

De posse destes dados, as equações 3.15 a 3.21 podem ser calculadas:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_i^n \nu_j \Delta G_{j,298}^0 \quad (3.15)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i^n \nu_j \Delta H_{j,298}^0 \quad (3.16)$$

$$\Delta A = \sum_i^n \nu_j A_j \quad (3.17)$$

$$\Delta B = \sum_i^n \nu_j B_j \quad (3.18)$$

$$\Delta C = \sum_i^n \nu_j C_j \quad (3.19)$$

$$\Delta D = \sum_i^n \nu_j D_j \quad (3.20)$$

$$\Delta E = \sum_i^n \nu_j E_j \quad (3.21)$$

onde:

ΔG_{298}^0 = Energia de Gibbs padrão da reação com dados coletados a 298 K, unidade em J/mol;

ΔH_{298}^0 = Entalpia padrão da reação com dados coletados a 298 K, unidade em J/mol;

$\Delta A, \Delta B, \Delta C, \Delta D$ e ΔE são as constantes características da reação para cada espécie j , a 298 K.

Então as expressões, podem ser calculadas, para se obter os valores de ΔH_0 e $I \cdot R$, através das expressões 3.22 e 3.23:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_0 + \Delta A * (298) + \frac{\Delta B}{2} * 298^2 + \frac{\Delta C}{3} * 298^3 + \frac{\Delta D}{4} * 298^4 + \frac{\Delta E}{5} * 298^5 \quad (3.22)$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_0 - \Delta A * (298) * \ln 298 - \frac{\Delta B}{2} * 298^2 - \frac{\Delta C}{6} * 298^3 - \frac{\Delta D}{12} * 298^4 - I * R * 298 \quad (3.23)$$

Dessa forma originando uma equação geral para $\Delta G_{(T)}^0$ em função de T:

$$\Delta G_{(T)}^0 = \Delta H_0 - \Delta A * T * \ln T - \frac{\Delta B}{2} * T^2 - \frac{\Delta C}{6} * T^3 - \frac{\Delta D}{12} * T^4 - I * R * T \quad (3.24)$$

A equação 3.25, nos fornece os valores da constante de equilíbrio químico (K_{eq}) da reação para cada temperatura T:

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{(T)}^0}{RT}\right) \quad (3.25)$$

Pelo método gráfico, usando a mesma sistemática para a obtenção das energias de ativação aparente para a formação dos diferentes produtos de reação, obteremos o valor de $\Delta G_{(T)}^0$ para uma equação geral de K_{eq} em função da temperatura.

3.4 – Cálculo dos efeitos difusivos

Na catálise heterogênea, a transferência de massa dos reagentes acontece a partir do fluido mássico para a superfície externa do catalisador.

A figura 3.5 apresenta uma representação esquemática do processo de difusão em duas etapas numa partícula porosa de catalisador. O gás reagente de pressão parcial (p_A) e temperatura T flui até (p_{As}^s) com temperatura T_s^s em contato com a partícula do catalisador sólido de raio R , e difunde para a superfície externa do sólido, onde a reação acontece - esta é a chamada difusão externa ou transferência de massa externa. Os reagentes então difundem da superfície externa do sólido para o interior dos poros (difusão interna) da partícula do catalisador, com a reação acontecendo sobre a superfície interna desses poros.⁷⁹

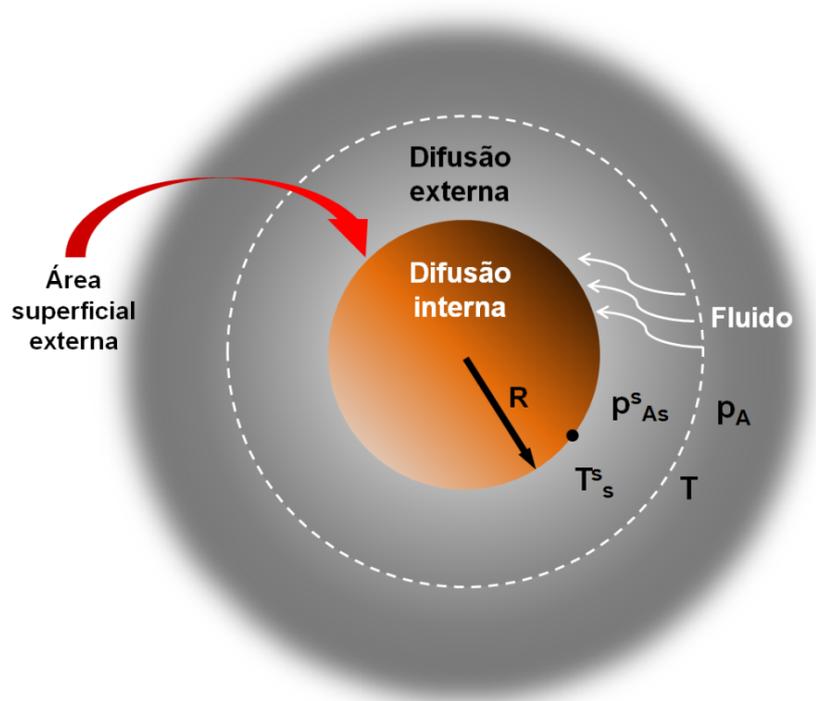


Figura 3. 5 - Transferência de massa em uma partícula porosa de catalisador.

As reações catalíticas heterogêneas ocorrendo sobre um catalisador poroso podem ser descritas por uma série de etapas físicas e químicas como segue:

1. Difusão dos reagentes desde a corrente gasosa até a superfície externa da partícula de catalisador (difusão externa à partícula).
2. Difusão dos reagentes da superfície externa para o interior dos poros do catalisador.
3. Adsorção de pelo menos um dos reagentes nos sítios ativos.
4. Reação superficial entre espécies adsorvidas.
5. Dessorção dos produtos.
6. Difusão dos produtos desde o interior dos poros até a superfície externa do catalisador
7. Difusão dos produtos da superfície externa do catalisador para a fase gasosa.

As etapas 1, 2, 6 e 7 são processo físicos relativos à transferência de massa, enquanto que as etapas 3, 4 e 5 são de natureza química e, portanto, correspondem a reação química propriamente dita. A velocidade global da reação deve ser descrita pela associação de todas estas etapas.

Entretanto, quando o objetivo de estudo é a obtenção da cinética intrínseca da reação, as condições experimentais deverão ser tais que a resistência para as etapas físicas seja menor que as etapas químicas, de tal maneira que a velocidade de transformação observada corresponda unicamente à velocidade de reação. Neste caso, a reação pode ser considerada como ocorrendo nas mesmas condições de composição e temperatura do seio do fluido; se isto não for verdadeiro, a cinética determinada será obscurecida pelos gradientes de concentração e temperatura.⁸⁰

3.4.1 – Variação de pressão parcial e de temperatura entre o fluido mássico e a superfície da partícula de catalisador

Uma das mais importantes relações de variação de massa e calor é a determinação da resistência à transferência de massa (*bulk*) externa e de calor para a superfície da partícula de catalisador. A velocidade de reação do componente A (r_A), expressa em termos de massa de catalisador usando (a_m) como a área superficial por massa de catalisador é dada por:

$$r_A = a_m k_g (p_A - p_{As}^S) \quad (3.26)$$

onde:

a_m = área superficial externa da partícula por unidade de massa de catalisador [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$];

k_g = coeficiente de transferência de massa [$\text{mol} (\text{m}^2 \text{bar s})^{-1}$];

p_A = pressão parcial do reagente A no fluido mássico [bar];

p_{As}^S = pressão parcial do reagente A próximo à superfície externa do catalisador [bar].

Para efeitos de cálculos dos gradientes interfaciais da reação de transformação direta de etanol em acetato de etila consideraremos um efluente gasoso contendo etanol não reagido, acetaldeído, acetato de etila e hidrogênio.

3.4.2 – Estimativa da variação de pressão parcial sobre o filme

Passo 1: estimativa das viscosidades:

μ_{H_2} Detalhes da estimativa da viscosidade do hidrogênio na referência ⁸¹

μ_{AcH} Detalhes da estimativa da viscosidade do acetaldeído na referência ⁸¹

μ_{EtOH} Detalhes da estimativa da viscosidade do etanol na referência ⁸¹

μ_{AcOEt} Detalhes da estimativa da viscosidade do acetato de etila na referência ⁸²

Então a viscosidade da mistura gasosa μ_m , fica:

$$\mu_m = \sum y_j \mu_i \quad (3.27)$$

E, a massa molar da mistura gasosa M_m :

$$M_m = \sum y_j M_i \quad (3.28)$$

A densidade da mistura gasosa ρ_m , fica:

$$\rho_m = \frac{M_m T_0}{V_0 T} \quad (3.29)$$

onde:

μ_m = viscosidade da mistura de gases [Pa s];

M_m = massa molar da mistura de gases [kg kmol¹];

ρ_m = densidade da mistura de gases [kg kmol¹];

y_j = fração molar do componente j da mistura gasosa;

T = Temperatura de reação [K];

T_0 = Temperatura de referência [K];

V_0 = volume molar a T_0 [K];

Passo 2: estimativa dos coeficientes de difusão:

Os coeficientes de difusão foram calculados entre etanol-acetaldeído ($D_{EtOH-AcH}$), etanol-acetato de etila ($D_{EtOH-AcOEt}$) e etanol-hidrogênio ($D_{EtOH-H2}$). De forma a obter a difusividade do etanol na mistura D_{Am} . Detalhes da estimativa da difusividade do etanol com os componentes da mistura podem ser encontrado na referência.⁸¹

Dessa forma que fica possível o cálculo do número de Schmidt:

$$Sc = \frac{\mu_m}{\rho_m D_{Am}} \quad (3.30)$$

onde:

Sc = número de Schmidt [adimensional];

D_{Am} = difusividade do etanol na mistura [$m^2 h^{-1}$].

A velocidade de escoamento mássico superficial, G [adimensional]:

$$G = \frac{F}{SA_{reator}} \quad (3.31)$$

onde:

F = Fluxo mássico de reagente [$g h^{-1}$].

SA_{reator} = área da secção transversal do reator [m^2].

Através dos dados de G , e μ_m podemos calcular o número de Reynolds:

$$Re = \frac{d_p G}{\mu_m} \quad (3.32)$$

onde:

d_p = diâmetro de partícula do catalisador [m^2].

Em nossos cálculos, (resultados tabelados para todos os catalisadores no Apêndice B), o número de Reynolds ficou abaixo de 19, portanto a seguinte relação para o cálculo do fator j_D foi utilizada:

$$j_D = 1,6 (Re)^{-0,51} \quad (3.33)$$

Então, a queda de pressão parcial do reagente A (Δp_A) no filme pode ser calculada pela expressão seguinte:

$$\Delta p_A = \frac{r_A M_m p_{fA}}{a_m G j_D} (Sc)^{2/3} \quad (3.34)$$

o Fator pressão de filme p_{fA} , é calculado pela expressão:

$$p_{fA} = p_t + \delta_A p_A \quad (3.35)$$

assumindo δ_A igual a 1 e pressão atmosférica.

3.4.3 – Estimativa da variação de temperatura sobre o filme

O cálculo de ΔT requer o cálculo de outras duas propriedades da mistura de gases: o calor específico, e a condutividade térmica.

Passo 1: estimativa do calor específico da mistura gasosa, (C_{pm}):

$$c_{pm} = \sum y_j c_{pj} \quad (3.36)$$

A variação de entalpia de vaporização ΔH_{vj} , para cada componente j da mistura gasosa é expressa por:

$$\Delta H_{vj} = \frac{R T_b T_c \ln p_c}{T_c - T_b} \quad (3.37)$$

onde:

T_c, T_b, p_c = constantes críticas na referência ⁸³;

R = constante universal dos gases ideais [J (mol K)⁻¹].

De forma que a variação de entropia de vaporização ΔS_{vj} , para cada componente j da mistura gasosa fica expressa por:

$$\Delta S_{vj} = \frac{\Delta H_{vj}}{T_b} \quad (3.38)$$

A sistemática para a estimativa da condutividade térmica de cada componente j da mistura de gases λ_j pode ser encontrada na referência. ⁸¹

$$\lambda_m = \sum y_j \lambda_i \quad (3.39)$$

O número de Prandtl (Pr) pode então ser calculado segundo a expressão:

$$Pr = \frac{c_{pm} \mu_m / M_m}{\lambda_m} \quad (3.40)$$

A variação de temperatura sobre o filme fica:

$$\Delta T = \frac{r_A M_m (-\Delta H) (Pr)^{2/3}}{a_m j_H c_{pm} G} \quad (3.41)$$

O fator j_H ficaria com valor igual a 1, por análise gráfica na referência,⁸¹ de acordo com os números de Prandtl calculado para todos catalisadores da presente tese (vide Apêndice B).

3.4.4 – Difusão interna de massa

O critério de Weisz-Prater (C_{WP}) demonstra se a difusão interna está controlando a reação. Este critério relaciona dois fatores importantes: Módulo de Thiele (φ) e o fator de efetividade (η). Weisz-Prater demonstrou que no caso de reação de primeira ordem, para que o efeito de transferência de massa interno não seja significativo na reação, Φ deve ser menor igual a 1. O critério de Weisz-Prater (C_{WP}), ou Φ , é um módulo adimensional obtido do produto entre o fator de efetividade e o quadrado do Módulo de Thiele.⁸⁴

$$C_{WP} = \Phi = \eta \varphi^2 \quad (3.42)$$

A magnitude do fator de Efetividade (η) (que varia de 0 a 1) indica a importância relativa das limitações devido à difusão e à reação.⁷⁹

O fator de efetividade interno pode ser definido como:

$$\eta = \frac{\textit{velocidade da reação observada}}{\textit{velocidade da reação com todas condições superficiais}}$$

$$\eta = \frac{r_{obs}}{kC_{As}} \quad (3.43)$$

onde:

r_{obs} = velocidade observada global da reação [mol (g h)^{-1}];

k = constante de velocidade da reação [$\text{m}^3 (\text{g}_{\text{cat}} \text{h})^{-1}$];

C_{As} = concentração do reagente A na superfície do catalisador [mol m^{-3}].

Já, o quadrado do Módulo de Thiele (φ) é uma medida da razão entre a velocidade de reação na superfície e a velocidade de difusão através da partícula:

$$\varphi^2 = \frac{\textit{velocidade da reação}}{\textit{velocidade de difusão}}$$

Considerando reação de primeira ordem em modelo esférico de raio R , o quadrado do Módulo de Thiele fica:

$$\varphi^2 = R^2 \frac{k \rho_s}{D_{eA}} \quad (3.44)$$

onde:

R = raio da partícula [m];

ρ_s = densidade da partícula [g m^{-3}];

D_{eA} = difusividade efetiva do reagente A [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$];

E, da combinação das expressões (3.43) e (3.44) sai que:

$$C_{WP} = R^2 \frac{k \rho_s r_{obs}}{D_{eA} C_{As}} \quad (3.45)$$

Dessa forma, se $C_{WP} \ll 1$, considera-se que não há limitações difusivas e, conseqüentemente, não há gradiente significativo de concentração no interior da partícula. Por outro lado, se $C_{WP} \gg 1$, indica que a difusão interna é a etapa controladora da reação.

O critério de Weisz-Prater é aplicado para o caso de condições isotérmicas. Dessa forma, para casos gerais, outro critério importante a ser considerado é a transferência de massa e calor interno.

3.4.5 – Difusão interna de massa e calor

Para que os efeitos de transferência de massa e calor não sejam limitantes na reação Weisz-Hicks estabeleceram o critério de Weisz-Hicks (C_{WH}).⁸⁴

$$C_{WH} = \Phi \exp \left(\frac{\gamma \beta}{1 + \beta} \right) \quad (3.46)$$

O parâmetro de Weisz-Hickes < 1 define a condição sob a qual a reação está livre de efeitos difusivos significantes de massa e calor.⁸⁴

O número de Arrhenius (γ) pode ser calculado da relação entre energia de ativação (E_a) e temperatura.

$$\gamma = \frac{E_a}{R T_s} \quad (3.47)$$

onde:

R = constante universal dos gases ideais [J (mol K)^{-1}];

E_a = energia de ativação [J mol^{-1}];

T_s = temperatura de reação na superfície do catalisador [K];

O parâmetro (β) representa a diferença máxima de temperatura que poderia existir entre a partícula do catalisador com sua temperatura na superfície:

$$\beta = \frac{C_{As} (-\Delta H) D_{eA}}{\lambda T_s} \quad (3.48)$$

onde:

ΔH = calor de reação [J kmol^{-1}];

λ = condutividade térmica efetiva [J (s m K)^{-1}].

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Natureza dos sítios ativos de cobre do catalisador Cu/m-ZrO₂

Na literatura,^{8; 11; 12; 13; 25; 26; 27; 78} os melhores resultados em termos de conversão e seletividade ao AcOEt foram obtidos em catalisadores cobre contendo ZrO₂. No entanto divergências relacionadas com os reais sítios ativos nos catalisadores à base de cobre têm levado a diferentes abordagens. A principal questão não resolvida, quanto aos catalisadores Cu/ZrO₂, está relacionada com a sua excepcional alta atividade e seletividade na reação direta do etanol para acetato de etila. Nesta primeira investigação comparamos a reação do etanol sobre 10Cu/SiO₂, sobre a m-ZrO₂ pura, sobre 10Cu/m-ZrO₂ e no catalisador 10Cu₂O-SiO₂, com o propósito de comparar as espécies ativas de cobre e como elas desempenhariam seus respectivos papéis na reação do etanol.

A figura 4.1 apresenta os difratogramas das amostras calcinadas de 10Cu/SiO₂, m-ZrO₂ pura e 10Cu/m-ZrO₂ assim como a amostra 10Cu₂O-SiO₂. Observa-se a presença de picos de difração nos ângulos $2\theta = 35,5^\circ$ e $38,7^\circ$ típicos da fase tenorita monoclinica do CuO (JCPDS 48-1548) para a amostra 10Cu/SiO₂. Linhas de difração em $2\theta = 24,2^\circ$, $28,2^\circ$, $31,4^\circ$ e $34,3^\circ$ da ZrO₂ na fase cristalina monoclinica (JCPDS 37-1484) são predominantes para a amostra 10Cu/m-ZrO₂. Adicionalmente a esses picos de difração da zircônia, difração nos ângulos $2\theta = 35,5^\circ$ e $38,7^\circ$ foram detectados na amostra 10Cu/m-ZrO₂, correspondendo ao CuO cristalino segregado do suporte. Não se observa nenhuma nova fase cristalina formada entre o CuO e a m-ZrO₂, na amostra 10Cu/m-ZrO₂. Observa-se a fase cristalina cúbica do Cu₂O (JCPDS 05-0667) com os picos de difração em $2\theta = 36,4^\circ$ e $42,3^\circ$ da amostra 10Cu₂O-SiO₂.

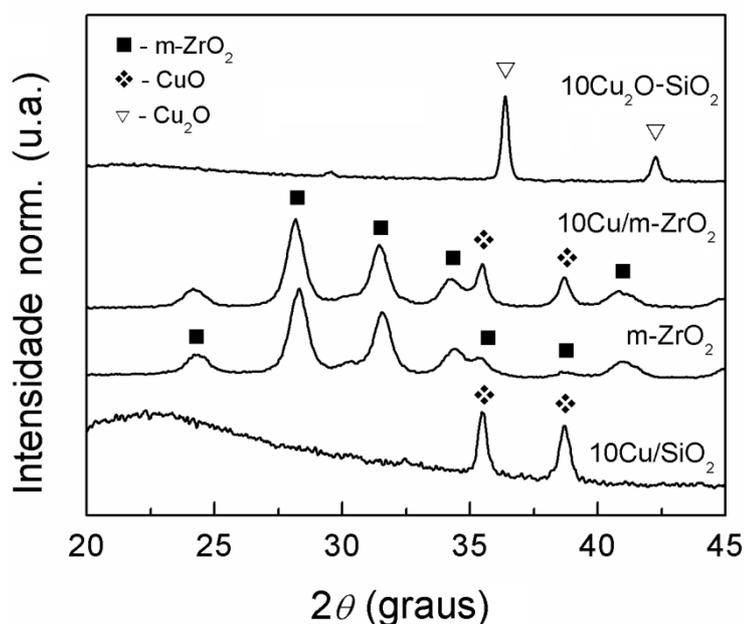


Figura 4. 1 - Difratograma de raios X das amostras 10Cu₂O-SiO₂, 10Cu/m-ZrO₂, m-ZrO₂ e 10Cu/SiO₂ calcinadas frescas.

A observação de fase segregada de CuO mássico sobre a ZrO₂ indicava a possibilidade do monitoramento de sua redução em ambiente de hidrogênio resolvido no tempo / temperatura por técnica cristalográfica *in situ*. Através de DRX *in situ* durante RTP-H₂ foi possível verificar a transição de CuO→Cu₂O→Cu, conforme a figura 4.2. A fase segregada de CuO cristalino cujos picos de difração estão nos ângulos $2\theta = 35,5^\circ$ e $38,7^\circ$, começa sua redução a cerca de 200 °C para cobre metálico na fase cristalina cúbica de face centrada (JCPDS 04-0836) com ângulo 2θ a $43,3^\circ$. O intermediário Cu₂O é observado no curso da RTP-H₂ com picos de difração em $2\theta = 36,4^\circ$ e $42,3^\circ$. O decréscimo na intensidade dos picos

desse intermediário óxido é diretamente proporcional ao aumento de intensidade do pico de cobre metálico cristalino. Apesar da segregação do CuO mássico cristalino suportado na zircônia monoclinica, não se evidenciou a aglomeração ou sinterização do cobre metálico devido ao aumento de temperatura mesmo após 1 hora no patamar máximo de temperatura do experimento. Para todo o intervalo de temperatura do ensaio os picos de difração da fase monoclinica da ZrO_2 se mantiveram inalterados, significando a não ocorrência de sua transformação ou transição de fase. Note que os picos de difração em $2\theta = 34,3^\circ$ (devido à fase m- ZrO_2) e $35,5^\circ$ (devido à fase CuO) da amostra 10Cu/m- ZrO_2 praticamente se sobrepõem, podendo confundir a análise de que o CuO não se reduziria totalmente.

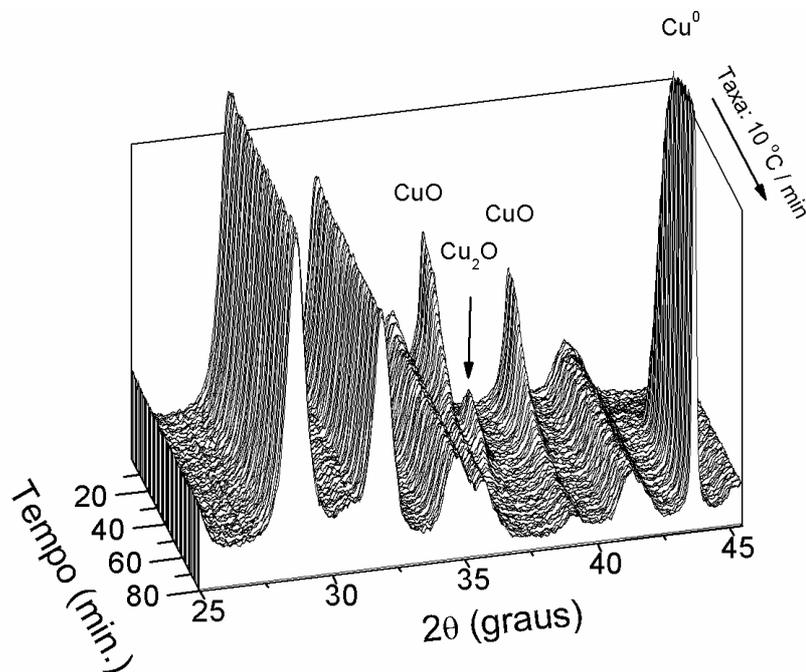


Figura 4. 2 – DRX *in situ* resolvidos no tempo da amostra 10Cu/m- ZrO_2 durante RTP- H_2 .

Dois pontos devem ser considerados a partir destes resultados de DRX *in situ*:

(i) **O primeiro trata do processo de geração do intermediário óxido Cu_2O .** Rodriguez et al.⁶³ reportou a transformação direta do $CuO \rightarrow Cu$ para a redução do CuO puro na inexistência de um suporte óxido. A geração do Cu^{1+} em um processo catalítico pode ocorrer limitando-se o suprimento de hidrogênio ou misturando-o com outras moléculas que podem agir como agentes oxidantes (O_2 , H_2O), ou pela interação do CuO com um suporte óxido. Com a velocidade de redução do CuO dependendo da interação entre CuO e suporte óxido.⁶³ Portanto, nos restaria a dúvida se o processo de surgimento do intermediário Cu_2O seria devido ao uso de um fluxo muito diluído de hidrogênio (2,5% H_2/He), ou se devido ao efeito do suporte.

(ii) O segundo ponto a ser considerado é a de que o intermediário óxido Cu_2O pode formar uma fase amorfa.⁸⁵ Dessa forma, uma quantificação adequada de espécies Cu_2O (considerando fase amorfa e cristalina) não poderia ser obtida pela técnica de DRX.

Uma forma mais simples de se analisar as diferentes interações do óxido metálico com o suporte é através do ensaio de RTP- H_2 monitorado por DCT.

A figura 4.3 mostra os perfis de RTP- H_2 para a série de amostras analisadas. A amostra 10Cu/m- ZrO_2 mostrou uma distribuição heterogênea bimodal de espécies de cobre oxidado reduzindo-se a menores temperaturas do que as espécies de óxido de cobre formada sobre a SiO_2 ou do Cu_2O em interação com a SiO_2 .

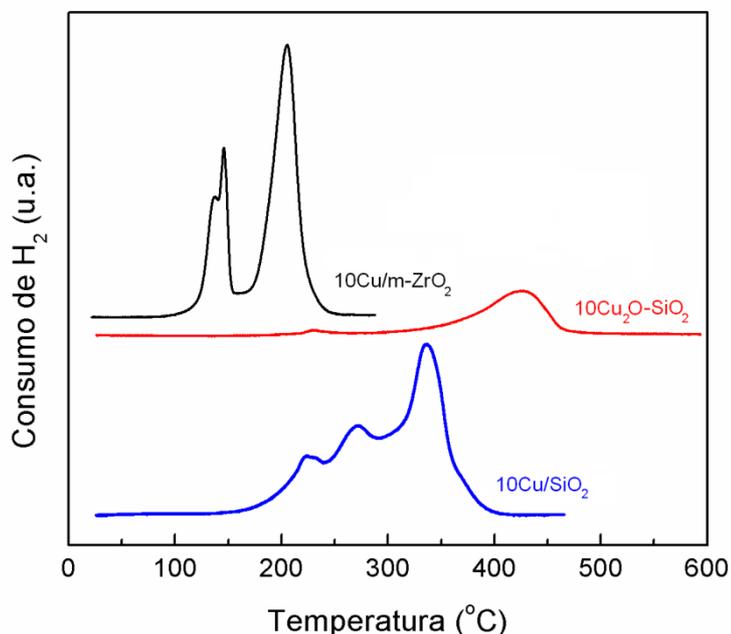


Figura 4.3 - Perfis de RTP- H_2 das amostras 10Cu/m- ZrO_2 , 10Cu/ SiO_2 e 10Cu $_2\text{O}$ - SiO_2 .

Os picos de redução para a amostra 10Cu/m- ZrO_2 pode ser dividida em duas regiões bem definidas:

(i) **uma região a baixa temperatura** (125-160 °C) atribuída a redução das espécies altamente dispersas de espécies oxidadas de cobre, indicando uma boa interação metal-suporte, e;

(ii) **outra região a alta temperatura** (175-250 °C) associado com a redução de espécies de CuO cristalizadas em fraca interação com o suporte.

A presença de “ombros” a 140 °C nas amostras 10Cu/m- ZrO_2 e, a 225 °C e 270 °C para 10Cu/ SiO_2 demonstra a presença de espécies de cobre oxidado em diferentes interações

com o suporte. O pico de redução a 340 °C da amostra 10Cu/SiO₂ pode ser atribuído ao CuO mássico cristalino de fraca interação com o suporte.⁸⁶

A redução do Cu₂O ocorrendo a 425 °C está de acordo com o reportado na literatura, já que o processo de redução do CuO é mais facilitado do que a redução do Cu₂O. A energia de ativação aparente da redução do CuO é de 14,5 kcal/mol, enquanto para o Cu₂O é de 27,4 kcal/mol.⁸⁷

Yang et al.⁸⁸ propuseram a necessidade da existência de um período inicial indutivo e de um processo auto-catalítico para a redução de espécies intermediárias do cobre oxidado. O período de indução implicaria a necessidade de vacâncias oxigênio e defeitos na superfície do óxido os quais facilitariam a adsorção do agente redutor. A ZrO₂ de fase cristalina monoclinica, possuindo abundância em defeitos oxigênio poderia provocar um decréscimo neste tempo de indução promovendo a formação de espécies de cobre oxidado não estequiométrico e metaestáveis. De forma que o contato entre cobre e a ZrO₂ facilitaria a ativação do H₂ a hidrogênio atômico. Tem sido reportado diferentes interações do CuO com a ZrO₂.^{52; 86} A ocorrência dos dois picos de redução de cobre depende de uma série de fatores tais como: teor e tamanho de partícula do cobre nos suportes, dispersão da fase de cobre oxidado, cristalinidade do óxido de cobre e da morfologia da ZrO₂.^{89; 90}

A técnica espectroscópica (XAS), e cristalográfica (DRX) aplicados a experimentos *in situ* resolvidos no tempo são métodos que nos fornecem relevantes informações a respeito de composição eletrônica (estado de oxidação), de fase e de estrutura (distâncias interatômicas) em tempo real no curso de uma reação, as quais não podem ser cobertas por técnicas estáticas.⁹¹

A sensibilidade da técnica XAS é estruturalmente local, portanto, não necessita que a amostra apresente cristalinidade.⁹¹ Além disso, a técnica é específica para cada elemento químico permitindo a análise de amostras com baixas concentrações do elemento a ser investigado. Dessa forma uma visão mais detalhada com relação ao processo de redução dos catalisadores Cu/m-ZrO₂ e Cu/SiO₂ pode ser acompanhada pelos espectros de XAS na região de XANES, tipicamente bastante sensível ao estado de oxidação e coordenação geométrica local.

As Figuras 4.4 (A) e 4.4 (B) apresentam a evolução dos espectros de XANES na borda K do Cu, coletados durante RTP-H₂ para as amostras Cu/SiO₂ e Cu/m-ZrO₂, respectivamente. Os perfis dos estados de oxidação do Cu em função da temperatura foram obtidas através de

um tratamento matemático de cada espectro experimental utilizando combinação linear dos espectros padrão de CuO, Cu₂O, e folha de cobre metálico.

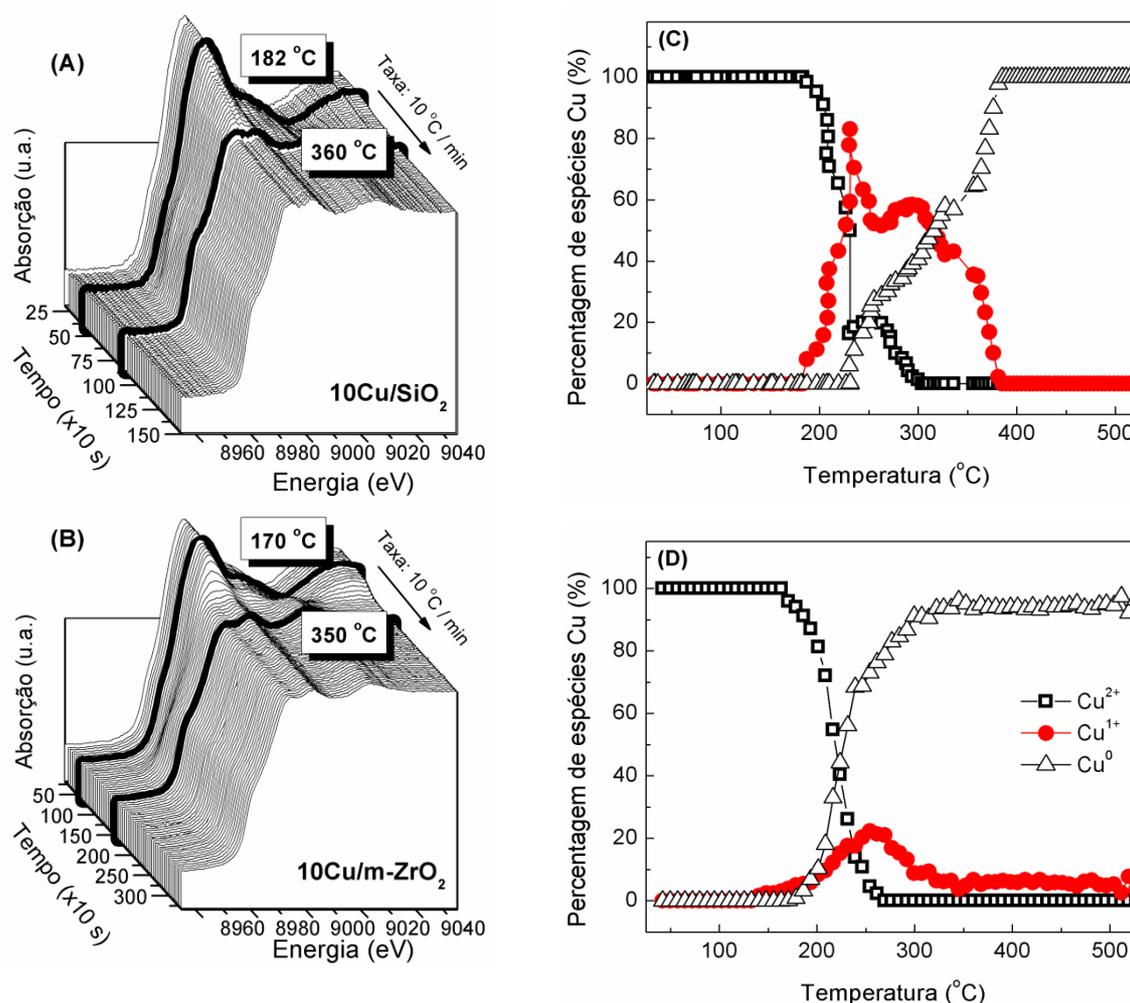


Figura 4. 4 – XANES *in situ* na borda K do cobre resolvidos no tempo sob RTP-H₂ para as amostras 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/SiO₂ (A-B); e correspondente evolução das espécies de cobre (C-D).

O início da redução das espécies de cobre oxidado suportado na SiO₂ e na m-ZrO₂ ocorre em torno de 175 °C. Mesmo quando reduzidos a altas temperaturas, uma certa quantidade de espécies Cu¹⁺ permanece no catalisador 10Cu/m-ZrO₂.

Embora as espécies oxidadas de cobre na amostra Cu/SiO₂ sejam totalmente reduzidas em elevadas temperaturas, uma quantidade elevada de espécies Cu¹⁺ permanece no intervalo de temperaturas de 200 a 400 °C.

Os resultados de XANES *in situ* indica que a redução de CuO ocorre em duas etapas (Cu²⁺ → Cu¹⁺ → Cu⁰). O equilíbrio de espécies Cu¹⁺ ↔ Cu⁰, em pequenos cristalitos metálicos de Cu depende da energia livre de formação padrão e, conseqüentemente, da

morfologia do cristalito.⁹² A oxidação do metal é favorecida pela diminuição do tamanho de partícula do metal e da temperatura.^{93; 94}

A catálise é usualmente conhecida por ser um fenômeno de superfície. Para estudar a superfície do cobre nas amostras 10Cu/SiO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ utilizamos como técnica de caracterização a espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO) associada com a técnica de dessorção a temperatura programada do CO (TPD-CO) com purga em fluxo de He. Nesse experimento o monóxido de carbono é uma molécula sonda que pode reagir com os íons cobre formando carbonilas adsorvidas que vibram a diferentes frequências de estiramento. A adsorção do CO na superfície do cobre em diferentes estados de oxidação dá origem a diversas espécies as quais exibem bandas na região do infravermelho entre 2000–2200 cm⁻¹.⁹⁵

A figura 4.5 mostra os espectros de FT-IR do CO adsorvido nos catalisadores (A) 10Cu/SiO₂ e (C) 10Cu/m-ZrO₂ ativados em H₂ a 230 °C, ambos os espectros estão na região espectral do cobre. As linhas mais grossas (em vermelho) nas Figs. 4.5 mostram o perfil do CO adsorvido a 50 °C sobre os catalisadores 10Cu/SiO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ com bandas na região do infravermelho a 2125 cm⁻¹ e 2102 cm⁻¹, respectivamente.

Embora seja controversa a posição precisa das bandas de IR atribuídas a cada um dos estados de oxidação do cobre, algumas regras devem ser levadas em conta. As espécies carbonila formada com o cobre (II), Cu²⁺-CO adsorvem a frequências mais altas do que os correspondentes às espécies carbonila formada com o cobre (I), Cu¹⁺-CO. Entretanto a espécie carbonila formada com íons Cu²⁺, em regra, é instável e detectada somente em temperaturas baixas ou sob equilíbrio com o CO em alta pressão.⁹⁶ As espécies Cu⁰-CO são adsorvidas a frequências mais baixas do que as espécies Cu¹⁺-CO. Contudo, quando o cobre se encontra altamente disperso, os sítios Cu⁰ formam carbonilas que podem adsorver à mesma frequência da carbonila formada com o cobre (I), Cu¹⁺-CO. Neste caso, ambas as espécies poderiam ser distinguidas pela estabilidade dessas carbonilas adsorvidas: as espécies Cu⁰-CO são facilmente decompostas durante dessorção. Somente cátions Cu¹⁺ formariam carbonilas mais estáveis, nestes complexos o CO está ligado via ligação σ - e retrodoação π -. E, como efeito sinérgico entre essas duas ligações, as espécies Cu¹⁺-CO são caracterizadas por uma estabilidade mais elevada comparado à carbonila formada com o Cu⁰.⁹⁶ Já que as espécies Cu⁰-CO são caracterizadas principalmente pela ligação π .⁹⁷

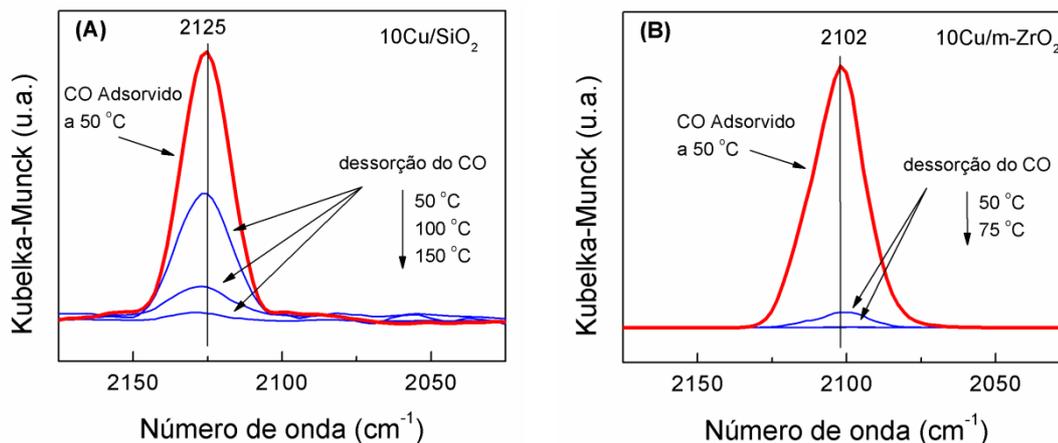


Figura 4. 5 - Espectros de FT-IR do CO adsorvido nos catalisadores (A) $10\text{Cu}/\text{SiO}_2$ e (B) $10\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$. Região espectral do cobre. Linha grossa vermelha: adsorção a $50\text{ }^\circ\text{C}$; demais linhas (em azul) dessorção a temperatura programada.

Os espectros (em azul) abaixo das linhas grossas vermelhas de adsorção do CO nas Figs. 4.5 correspondem à DTP-CO para os respectivos catalisadores (A) $10\text{Cu}/\text{SiO}_2$ e (B) $10\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$. Uma aparente maior estabilidade é observada para o Cu/SiO_2 .

O deslocamento observado na banda de IR entre as amostras $10\text{Cu}/\text{SiO}_2$ e $10\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$ sugere significativas diferenças estruturais e eletrônicas do cobre interagido com seus respectivos suportes. O deslocamento de 23 cm^{-1} a menor frequência observado para o catalisador $10\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$ em relação ao $10\text{Cu}/\text{SiO}_2$ sugere um aumento na densidade eletrônica de sítios Cu^0 formados com o CO sobre $10\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$, devido à retrodoação da ligação π . A maior estabilidade de CO adsorvido sobre Cu/SiO_2 caracteriza a força componente da ligação σ da espécie $\text{Cu}^{1+}\text{-CO}$.

O monóxido de carbono, uma base fraca, pode interagir tanto com os sítios ácidos de Lewis dos cátions Zr como com os grupos ácidos de Brønsted dos grupos hidroxilas presentes na superfície da ZrO_2 .⁶¹ Portanto as espécies adsorvidas na superfície do catalisador $10\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$ na região espectral da zircônia (Fig. 4.6) podem fornecer informações a respeito de suas respectivas naturezas básicas e de ácido de Lewis. A desidratação gradual da superfície da zircônia monoclinica cria íons Zr^{4+} coordenados não saturados (*cus*) bem como pares ânion-cátion. As diferentes espécies superficiais formadas sob adsorção do CO pode levar a informações a respeito da existência de superfície básica (grupos básicos OH ou centros *cus* de O^{2-}) como também de pares ácido-base de centros *cus* de $\text{Zr}^{4+}\text{-O}^{2-}$.⁹⁸ Analogamente à interação do CO_2 com a ZrO_2 , a formação de espécies carbonatos e bicarbonatos são atribuídas à medida de basicidade da superfície dos íons oxigênio⁵⁶ e grupos OH.

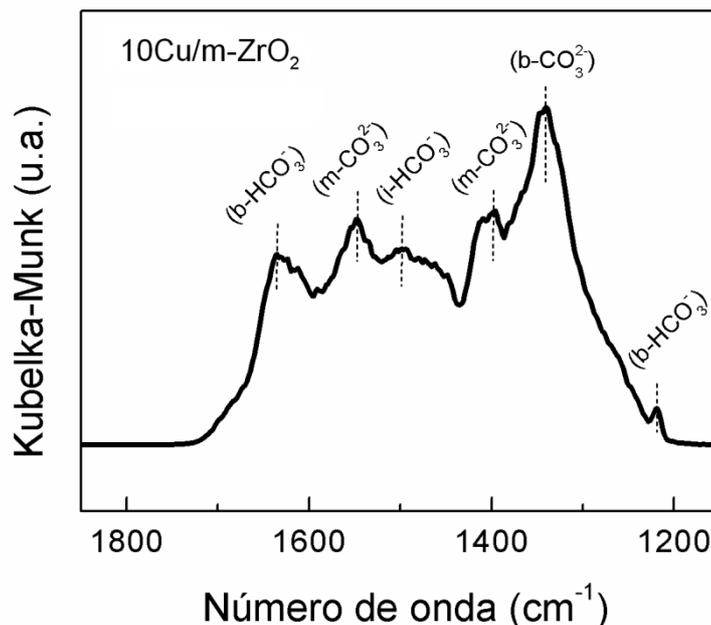


Figura 4. 6 - DRIFTS do CO adsorvido no catalisador 10Cu/m-ZrO₂. Região espectral da zircônia.

O CO adsorvido na 10Cu/m-ZrO₂ mostrou bandas bem resolvidas 1635, 1547, 1498, 1398, 1340 e 1220 cm⁻¹, as quais estão relacionadas ao CO ligado à espécie devido à presença de centros básicos e pares ácido-base. Os picos a 1635 e 1220 cm⁻¹ são atribuídos às espécies bicarbonato bidentado (b-HCO₃⁻), enquanto os picos a 1547 e 1340 cm⁻¹ e próximos a 1398 cm⁻¹ estão relacionados ao carbonato bidentado (b-CO₃²⁻) e carbonato monodentado (m-CO₃²⁻), respectivamente.^{98; 99} O pico a 1498 cm⁻¹ pode estar associado à formação de espécies bicarbonato iônico (i-HCO₃³⁻).

Frequentemente as espécies bicarbonato são formadas pela adsorção do CO nos sítios básicos de grupos OH. A formação desses grupos foi descrita como sendo predominantemente do tipo terminal.^{61; 98} As estruturas carbonato são formadas via interação do oxigênio do CO com os cátions Zr^{+δ} da rede.^{61; 98} O complexo superficial do tipo carbonato bidentado envolve pares ácido-base (*cus* Zr⁴⁺-O²⁻ centers), enquanto o carbonato monodentado envolve os centros *cus* O²⁻ de elevada basicidade.^{100; 101; 102}

Usando ondas planas numa abordagem de DFT, Foster et al.¹⁰³ demonstraram que os oxigênios intersticiais e vacantes estão fortemente localizados na zircônia monoclínica produzindo estados eletrônicos na banda proibida (*band gap*), e positivamente carregando as vacâncias oxigênio as quais poderiam aprisionar elétrons. A característica de superfície da zircônia monoclínica poderia favorecer uma interação com espécies cobre permitindo uma densidade de carga intrínseca para a formação de uma interface Cu⁰/Cu¹⁺.

O resultado de teste catalítico para os catalisadores 10Cu/SiO₂, 10Cu₂O-SiO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ estão apresentados na tabela 4.1. A reação do etanol sobre os catalisadores deu origem não apenas a acetaldeído (AcH) e acetato de etila (AcOEt), como também ao metil-etil-cetona (MEC) e/ou butanol (BOL), crotonaldeído (CROT), éter dietílico (DEE), eteno (ETE) e outros (propanona, CO e CO₂).

Tabela 4.1 – Reação do etanol sobre 10Cu/m-ZrO₂, 10Cu/SiO₂ e 10Cu₂O-SiO₂.

#	T (°C)	Fluxo	Amostra	X (%)	Seletividade (%)							<i>r</i> _{AcOEt} (mmol/g _{cat} h)
					AcH	AcOEt	MEC ^c	CROT	DEE	ETE	Outros ^d	
1	225	EtOH	10Cu/SiO ₂	41	87	5,3	6,3	0,7	0,4	0,3	-	0,34
2	200	EtOH	10Cu/m-ZrO ₂	45	23	73	2,0	1,3	0,4	-	0,3	5,12
3	225	EtOH	m-ZrO ₂	0,7	30	-	-	-	46	17	7,0	-
4	225	EtOH	(10Cu/SiO ₂ //m-ZrO ₂) ^b	41	66	11	7,8	14	0,5	0,2	0,5	0,70
5	225	EtOH	10Cu/SiO ₂ +m-ZrO ₂ mix	47	51	11	18	19	0,6	0,1	0,3	0,81
6	200	EtOH+AcH ^a	10Cu/m-ZrO ₂	43	32	54	5,3	7,4	0,2	0,1	1,0	3,62
7	250	EtOH	10Cu ₂ O-SiO ₂	15	100	-	-	-	-	-	-	-

Abreviações: X: conversão do etanol; *r*_{AcOEt}: velocidade média de formação do acetato de etila; EtOH: etanol; AcH: acetaldeído; AcOEt: acetato de etila; MEC: metil-etil-cetona; CROT: crotonaldeído; DEE: éter dietílico; ETE: eteno.

^a razão EtOH/AcH: 1,65;

^b Reator de leito duplo: 10Cu/SiO₂ (primeira camada = 100 mg) e m-ZrO₂ (segunda camada = 90 mg)

^c e/ou butanol (BOL);

^d Outros: propanona, CO₂.

O catalisador 10Cu/SiO₂ mostrou elevada atividade na desidrogenação do etanol, como mostrado por sua seletividade ao acetaldeído ($S_{AcH} = 87\%$). Como relatado em trabalhos anteriores do grupo, um aumento no teor de Cu sobre SiO₂ resulta em maior seletividade ao acetato de etila, com um catalisador contendo 35% de teor de Cu (35Cu/SiO₂). Duran (2000)¹⁰⁴ relatou uma seletividade ao acetato de etila de $S_{AcOEt} = 45\%$, nestes catalisadores.

Já, o catalisador 10Cu₂O-SiO₂ mostrou seletividade específica para a desidrogenação do etanol para acetaldeído ($S_{AcH} = 100\%$) (Tabela 4.1, reação 7). Espécies Cu¹⁺ isoladas não são hábeis na transformação do etanol a acetato de etila. A atividade de desidrogenação no Cu₂O pode ser atribuída à adsorção do etanol para formar espécies do tipo etóxido, CH₃CH₂O-Cu¹⁺, assim como a capacidade dos sítios Cu¹⁺ em quebrar a ligação ^βC-H para formar o acetaldeído. Portanto, a alta atividade e seletividade para desidrogenação do etanol nos catalisadores 10Cu/SiO₂ pode ser relacionada a uma predominância dos sítios Cu¹⁺ sobre o Cu⁰.

Ao contrário do catalisador 10Cu/SiO₂, 10Cu/m-ZrO₂ mostrou elevada atividade e seletividade para AcOEt. Como pode ser observado pela Tab. 4.1, a velocidade média de formação do acetato de etila no catalisador 10Cu/ZrO₂ foi de 5,12 mmol (g_{cat} h)⁻¹, quinze vezes maior do que a velocidade média de formação do acetato de etila no catalisador 10Cu/SiO₂ ($r_{AcOEt} = 0,34$ mmol (g_{cat} h)⁻¹). Isto resultou numa seletividade ao acetato de etila

de $S_{\text{AcOEt}} = 73\%$, e $S_{\text{AcOEt}} = 5,3\%$, para os catalisadores $10\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$ e $10\text{Cu}/\text{SiO}_2$, respectivamente. No entanto, ambos catalisadores mostraram seletividades semelhantes para CROT e DEE.

Numa tentativa de compreender a natureza dos sítios ativos envolvidos na formação do acetato de etila, etanol foi colocado em contato com o suporte puro de $m\text{-ZrO}_2$. Os resultados na Tabela 4.1 mostram que, sobre a $m\text{-ZrO}_2$ pura a reação de desidratação do etanol para éter dietílico e eteno ocorrem preferencialmente à reação de desidrogenação. A atividade de desidrogenação do etanol foi muito menor para a ZrO_2 pura do que para o catalisador $10\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$. Este resultado está de acordo com cálculos DFT,⁷⁰ e indica a baixa efetividade da ZrO_2 pura em desidrogenar o etanol, devido a uma alta energia barreira para a cisão da ligação $^{\beta}\text{C-H}$. Como resultado, espécies estáveis adsorvida do tipo etóxido, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-Zr}_{(a)}$ são formadas em sítios do tipo $\text{Zr}^{\delta+}$.

A ZrO_2 pura não é capaz de desidrogenar o etanol, não apresentando portanto, atividade para a formação do acetato de etila. Etanol foi, então alimentado ao reator com duplo leito em série, separados com lã de quartzo, o primeiro leito contendo $10\text{Cu}/\text{SiO}_2$, e o segundo contendo $m\text{-ZrO}_2$ pura. Dessa forma, o segundo leito seria alimentado com uma mistura de etanol/acetaldeído, e poderíamos observar se uma possível reação entre os mesmos levaria a formação do acetato de etila nos sítios da ZrO_2 .

Embora a velocidade média de formação do acetato de etila tenha aumentado de $r_{\text{AcOEt}} = 0,34 \text{ mmol (g}_{\text{cat}} \text{ h)}^{-1}$ no catalisador $10\text{Cu}/\text{SiO}_2$, para $r_{\text{AcOEt}} = 0,70 \text{ mmol (g}_{\text{cat}} \text{ h)}^{-1}$ no reator de duplo leito $10\text{Cu}/\text{SiO}_2/m\text{-ZrO}_2$ (experimento 4), a velocidade média de formação do acetato de etila era ainda muito menor do que à velocidade obtida para o catalisador $10\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$ ($r_{\text{AcOEt}} = 5,12 \text{ mmol (g}_{\text{cat}} \text{ h)}^{-1}$). Este resultado sugere que, embora o acetato de etila possa ser formado a partir do etanol e acetaldeído na $m\text{-ZrO}_2$, os sítios altamente ativos para sua formação são devidos à presença de espécies diferenciadas de Cu suportados na $m\text{-ZrO}_2$. Curiosamente, a comparação entre os experimentos 4 e 5 revelou que havia uma maior seletividade para os produtos de condensação do acetaldeído (CROT, MEC e BOL) quando o catalisador $10\text{Cu}/\text{SiO}_2$ estava misturado fisicamente com a ZrO_2 . Tal resultado sugere que os intermediários do acetaldeído formado devido à presença de espécies Cu^{1+} na superfície do Cu^0 possam ser transferidos para a superfície da $m\text{-ZrO}_2$ preferencialmente por difusão (“*spillover*”),²⁶ promovendo a formação dos produtos de condensação do acetaldeído, e facilitada quando uma interface, mesmo que física, é criada. Observa-se, porém que a interface física criada entre Cu e $m\text{-ZrO}_2$ facilita também a formação do MEC e/ou (BOL).

Os resultados dos ensaios 2, 3, e 4 mostraram que houve uma supressão de produtos (CROT, MEC e BOL) quando Cu foi impregnado na m-ZrO₂, sugerindo que as partículas de Cu poderia ter interagido com sítios ácidos da superfície da m-ZrO₂, impedindo a condensação do acetaldeído por meio da diminuição da densidade dos sítios ácidos intrínsecos da m-ZrO₂ pura. A reação do etanol sobre o suporte de m-ZrO₂ pura formaram produtos de desidratação do etanol intermolecular do etanol (DEE e ETE). Quando uma mistura de EtOH:AcH em uma proporção de 1,65 é alimentada ao reator contendo o catalisador 10Cu/m-ZrO₂ um efeito deletério à formação do acetato de etila é observado, de forma que a seletividade ao (CROT, MEC e BOL) aumentam. Esta é uma indicação de que o acetaldeído seja transportado preferencialmente em fase vapor para a reação de condensação aldólica do que via mecanismo “*spillover*” do cobre quimicamente em interface com a ZrO₂. (vide experimentos 2 e 6, da Tab. 4.1).

As análises por DRIFTS-CO mostrou a presença de espécies Cu¹⁺ de baixa densidade de eletrônica sobre o catalisador 10Cu/SiO₂, as quais devem favorecer a adsorção das espécies etóxido, enquanto que para 10Cu/m-ZrO₂ a presença das espécies Cu⁰ de maior densidade de eletrônica podem favorecer a adsorção de espécies do tipo acila. Espécies do tipo acila, CH₃CO- são preditas ocupando sítios do tipo ponte orientadas com a ligação C=O paralela à superfície do cobre metálico. A energia prevista para a adsorção da acila, encontrada pelo grupo de Dumesic,⁷³ direciona sua origem à desidrogenação do acetaldeído. Neste caso a adsorção da acila seria formada sobre sítios Cu⁰ via adsorção dissociativa do acetaldeído.⁷³ Os resultados sugerem que a formação de acetato de etila ocorre devido à combinação do par Cu¹⁺/Cu⁰ e sítios devido à interface Cu⁰-ZrO₂, o que promove a reação entre espécies etóxido, principalmente adsorvido sobre cátions Cu¹⁺ e Zr^{δ+}, e as espécies do tipo acila, principalmente adsorvido sobre sítios Cu⁰. Uma análise detalhada deste efeito será realizada na seção posterior.

Sumário ilustrativo da seção 4.1:

A Fig. 4.7 ilustra esquematicamente as espécies intermediárias do etanol adsorvidas nos sítios ativos de cobre dos catalisadores 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/SiO₂.

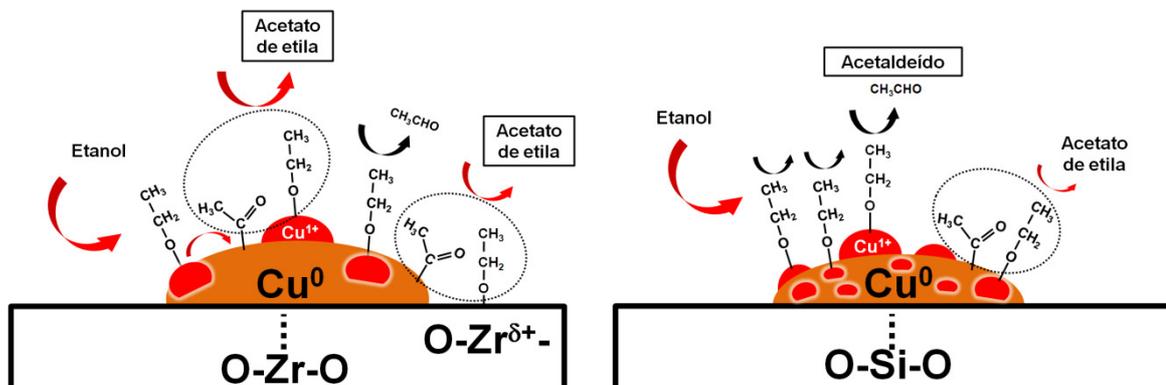


Figura 4. 7 - Ilustração comparativa dos sítios ativos de cobre formados sobre catalisadores 10Cu/SiO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ e possíveis espécies adsorvidas na formação do acetato de etila a partir do etanol.

Conclusão parcial

No catalisador 10Cu/SiO₂, espécies superficiais Cu¹⁺ predominam sobre as espécies Cu⁰. Já no catalisador 10Cu/m-ZrO₂, as espécies principais são Cu⁰. As espécies Cu¹⁺ no catalisador 10Cu₂O-SiO₂ se mostraram altamente seletivas para a desidrogenação de etanol em acetaldeído, sem contudo, apresentar qualquer formação de acetato de etila. Os sítios do tipo par Cu¹⁺/Cu⁰ observado na superfície do 10Cu/SiO₂ foram poucos seletivos para o acetato de etila. Para que a transformação direta do etanol em acetato de etila ocorra eficientemente, uma combinação do par Cu¹⁺/Cu⁰ e uma espécie Cu⁰ de alta densidade eletrônica em interface química com a ZrO₂ são necessárias.

4.2 – Sítios dos Cu/ZrO₂ polimorfos

A compreensão e previsão das propriedades catalíticas de um sólido é a meta mais ambiciosa na área da catálise heterogênea. Para o estabelecimento de modelos mais confiáveis aos caminhos de reação, o primeiro passo é o conhecimento dos sítios ativos do catalisador. O desenvolvimento de materiais inorgânicos funcionais com o controle desses sítios ativos é de vital importância para o controle das reações de interesse bem como para a previsão do comportamento do catalisador.

No que diz respeito ao efeito promotor do suporte, a ZrO₂ tem recebido considerável atenção, tanto como promotor reacional como estrutural, devido às suas propriedades únicas, de preservação de sítios ácido e básicos, por um lado, assim como propriedades redutoras e oxidantes. Catalisadores Cu/ZrO₂, por exemplo, têm sido usados em muitas reações, tais como: a síntese de metanol,⁵² reforma à vapor do metanol,³⁸ reação de deslocamento de água-gás⁹⁴ e síntese direta de acetato de etila a partir do etanol.^{8; 11; 13; 14; 25; 27; 31}

Em particular, tem-se verificado que a atividade de catalisadores Cu/ZrO₂ seja fortemente dependente da estrutura de fase da ZrO₂. Catalisadores de Cu suportados sobre zircônia monoclinica (m-ZrO₂) são mais ativos na síntese de metanol do que os catalisadores com mesma densidade superficial de Cu depositado sobre a zircônia tetragonal (t-ZrO₂). A origem dessas diferenças seria explicada pelo fato da m-ZrO₂ apresentar maior concentração de defeitos aniônicos comparada à t-ZrO₂.^{52; 58}

Pela abordagem da fase cobre, avançadas técnicas espectroscópicas com base na espectroscopia em XPS e XAS relataram a presença da espécie intermediária Cu¹⁺ na redução do CuO nos catalisadores de Cu/ZrO₂.^{65; 66; 105} Uma espécie intermediária Cu¹⁺ bastante estável observada na redução do CuO foi reportada como espécie ativa na reforma à vapor do metanol, em catalisadores Cu/ZrO₂. Contudo os autores não puderam concluir se o cobre parcialmente oxidado seria devido à interação entre Cu-ZrO₂ ou à presença da água.⁶⁶ Motivado pela excepcional atividade catalítica e elevada seletividade do Cu/ZrO₂ para a reação do etanol, um estudo propôs que a eficiência na formação do acetato de etila seria devido à combinação do par Cu¹⁺/Cu⁰ além da formação de uma espécie distinta de Cu⁰ de alta densidade eletrônica quimicamente interfaciada com a ZrO₂.¹⁰⁶

A necessidade de uma interface Cu-ZrO₂ sugere ser determinante para a propriedade catalítica de transformar etanol diretamente em acetato de etila e hidrogênio. Com o objetivo de estudar a interface Cu-ZrO₂, empregamos os polimorfos da ZrO₂ como referência, dessa

forma a observação estaria limitada às variações nas propriedades estruturais e texturais e não de composição química – caso optássemos por outros suportes óxidos.

Ademais, uma caracterização sistemática de ambos os sítios: cobre e zircônia sobre os Cu/ZrO₂ polimorfos ainda carecem de investigação. E, para preencher esta lacuna, uma análise desses materiais durante RTP-H₂ monitorizada por absorção de raios-X na região de XANES foi realizada. A natureza da interação entre cobre e zircônia, bem como as propriedades ácido-base dos catalisadores Cu/ZrO₂ foram também obtidas pelas seguintes técnicas de caracterização: fisissorção de N₂, DRX, RTP-H₂ convencional, titulação de N₂O e DRIFTS do CO adsorvido.

A figura 4.8 mostra as amostras calcinadas frescas de Cu/ZrO₂ diferindo em suas cores; azul esverdeado para as amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂, e preta para a amostra 10Cu/m-ZrO₂.



Figura 4. 8 - Amostras calcinadas frescas de Cu/ZrO₂ ao teor de 10% Cu em massa.

O resultado dos difratogramas de raios X (Fig. 4.9) mostra que os três suportes apresentaram os planos de difração típicos de suas fases polimórficas puras: amorfa, monoclínica e tetragonal.

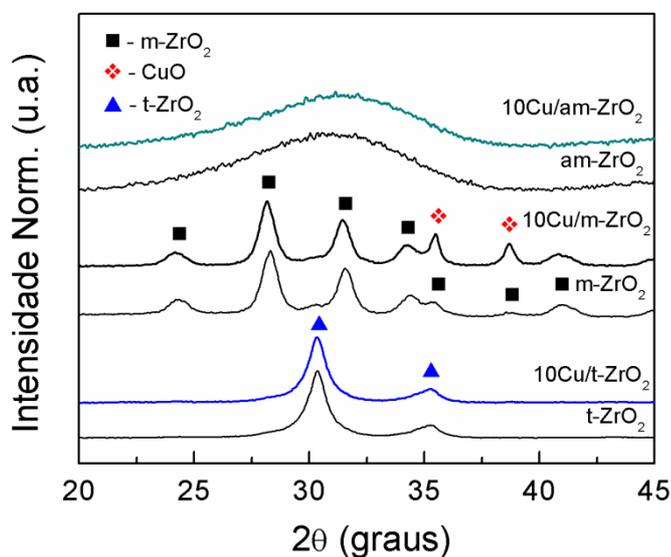


Figura 4. 9 - DRX dos suportes calcinados puros e impregnados ao teor de 10% Cu em massa.

Linhas de difração nos seguintes ângulos $2\theta = 24,2^\circ$, $28,2^\circ$, $31,4^\circ$ e $34,3^\circ$ podem ser observadas para a fase monoclínica (*JCPDS 37-1484*). Enquanto para a fase tetragonal observa-se as linhas de difração em $2\theta = 30,3^\circ$ e $35,4^\circ$ (*JCPDS 50-1089*). Adicionalmente aos picos de difração da zircônia monoclínica foi observado picos de difração nos ângulos 2θ

$\approx 35,5^\circ$ e $38,7^\circ$ que correspondem ao CuO cristalino mássico (*JCPDS 48-1548, tenorita*) na amostra 10Cu/m-ZrO₂.

As imagens de microscopia eletrônica das amostras de Cu/ZrO₂ calcinadas frescas estão apresentadas na figura 4.10, 4.11 e 4.12. A formação de diferentes mesoestruturas é um indicativo de possíveis alterações na interação entre Cu-ZrO₂. A amostra 10Cu/am-ZrO₂ (Fig. 4.10A) não apresenta formação de mesoestrutura ordenada na magnitude linear de 2 μ m.

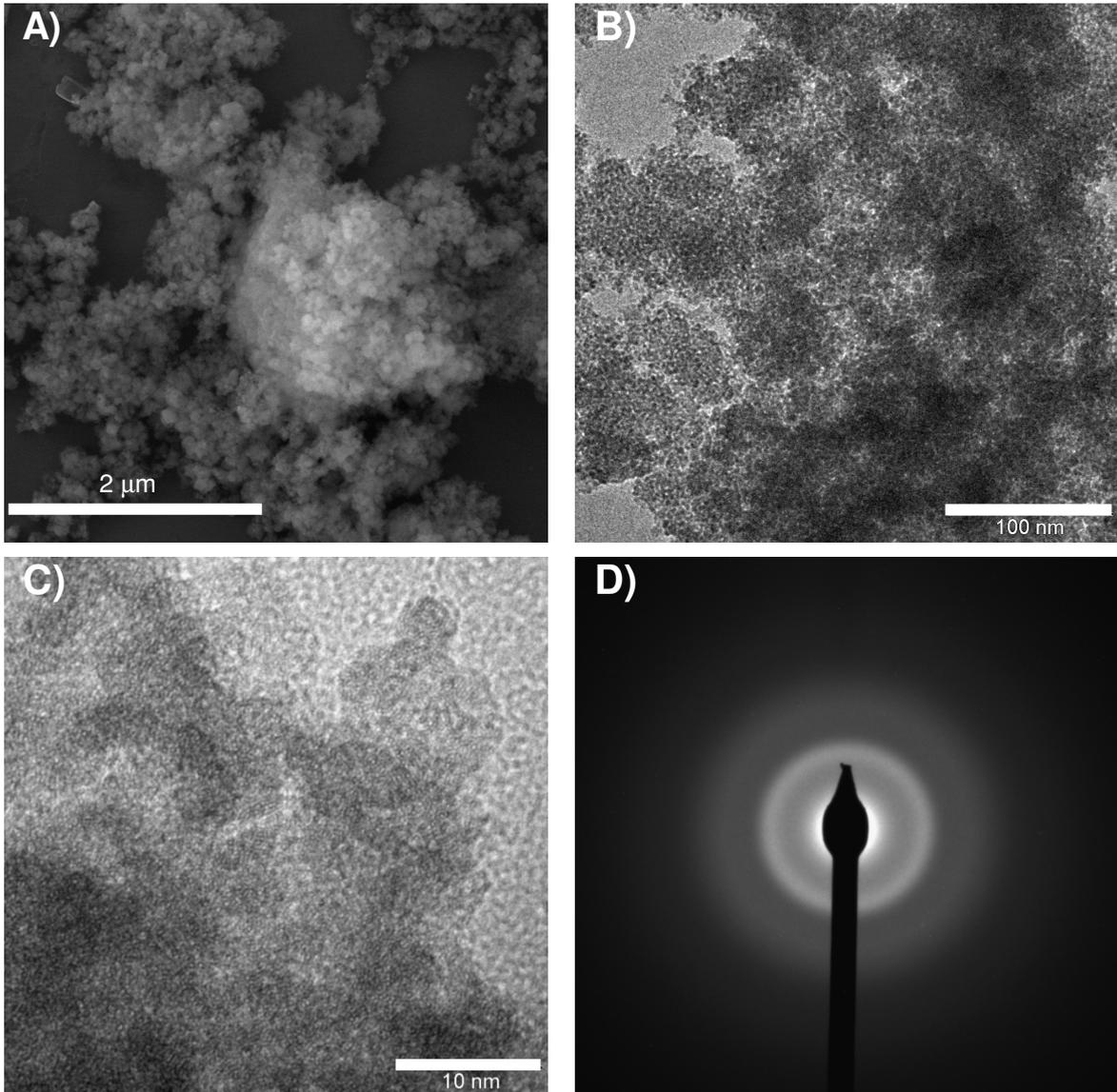


Figura 4. 10 – Imagem de MEV da amostra 10Cu/am-ZrO₂ calcinada fresca (A), MET-AR com resolução de 100 nm (B), MET-AR com resolução de 10 nm (C) e padrão de SAD (D).

Por intermédio de MET-AR (figura 4.10C) não se encontram distanciamentos interplanares definidos relacionadas às fases monoclinica ou tetragonal na am-ZrO₂. Verificou-se também nesta imagem a presença de muitos defeitos de arranjos atômicos, típico de estruturas não cristalinas. O padrão de difração SAD indica que o material não apresenta

ordem a longo alcance (figura 4.10D), nesse sentido pela análise cuidadosa dessas imagens de alta resolução sugere-se que as estruturas ainda não se cristalizaram.

A amostra 10Cu/m-ZrO₂ (Fig. 4.11A) apresenta formação de mesoestrutura com tamanho aproximado de 2 μm. Pela figura 4.11C observamos uma imagem de MET-AR de várias nanopartículas da amostra 10Cu/m-ZrO₂ calcinada fresca. As distâncias interplanares calculadas (0,28, 0,31 e 0,51 nm) indicam que as estruturas se formaram na fase monoclinica.

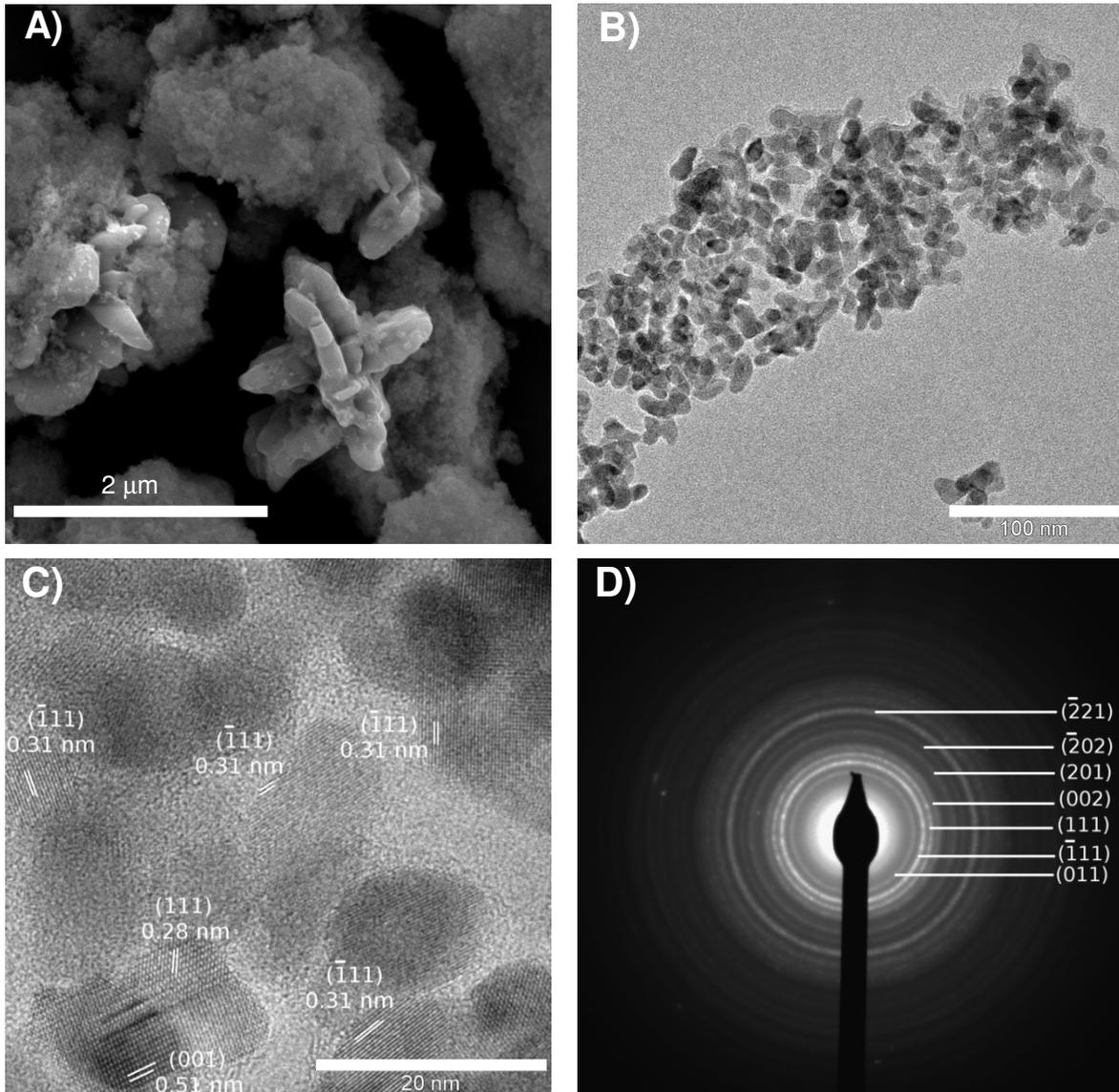


Figura 4. 11 - Imagem de MEV da amostra 10Cu/m-ZrO₂ calcinada fresca (A), MET-AR com resolução de 100 nm (B), MET-AR com resolução de 20 nm (C) e padrão de SAD (D).

Ademais, nessa estrutura, em particular evidencia-se uma formação policristalina, pois fica claro um agregado de nanopartículas que se orienta cristalograficamente a semelhança de típica de um policristal (figura 4.11D), mas com uma morfologia de muitos defeitos que podem contribuir com a reatividade química quando aplicadas em catálise. Pela mesma

imagem de SAD, pode-se indexar a partícula como uma estrutura monoclinica da ZrO_2 resultante da difração dos planos (011), (111), (002), (201), (02), (21).

A amostra 10Cu/t- ZrO_2 (Fig. 4.12A) apresenta formação de mesoestrutura com tamanho aproximado de 3 μm . Pela figura 4.12C observa-se uma imagem de MET-AR de varias nanopartículas da amostra 10Cu/t- ZrO_2 calcinada fresca. As distâncias interplanares calculadas (0,26 e 0,29 nm) indicam que as estruturas se formaram na fase tetragonal.

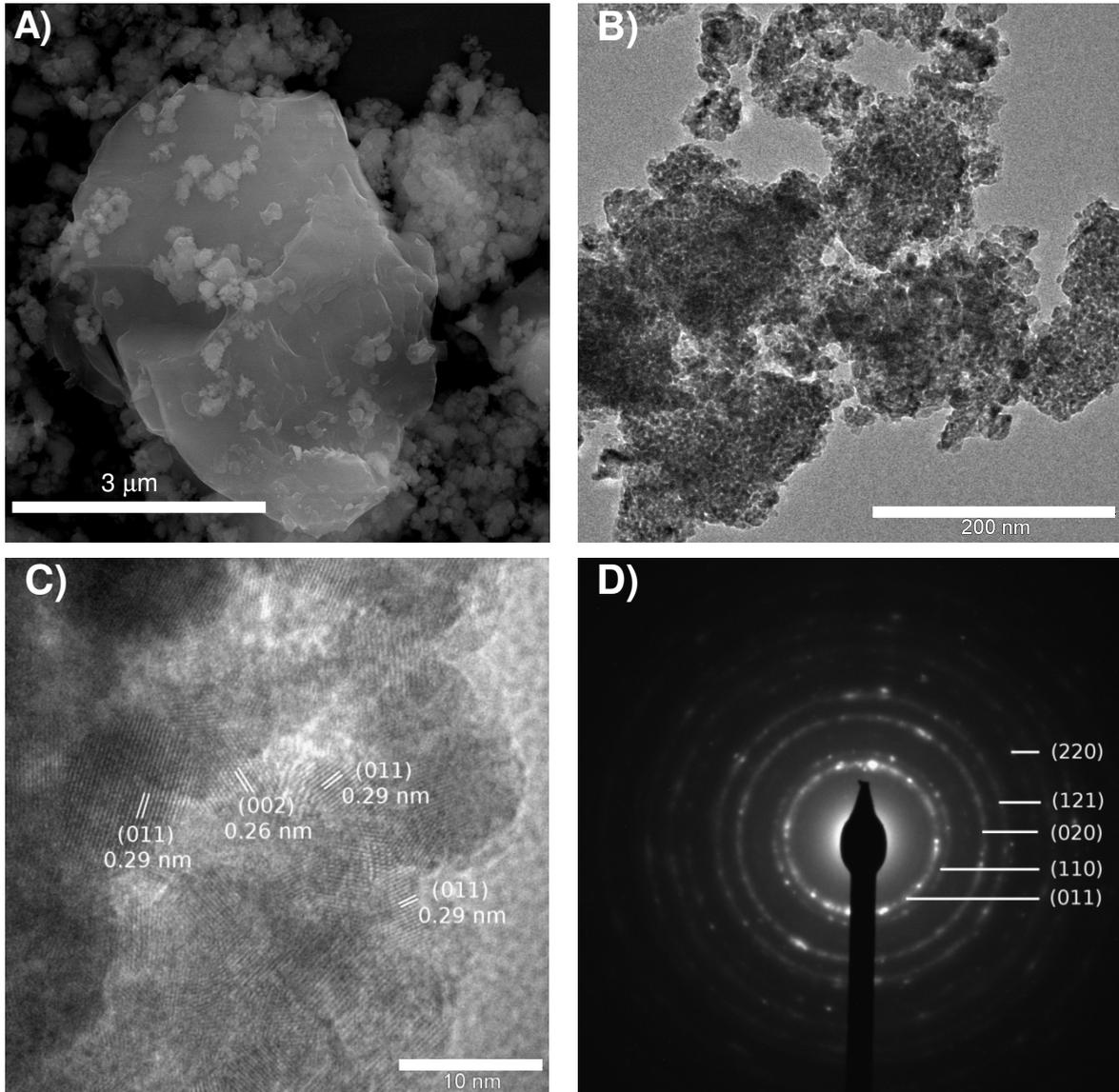


Figura 4. 12 - Imagem de MEV da amostra 10Cu/t- ZrO_2 calcinada fresca (A), MET-AR com resolução de 200 nm (B), MET-AR com resolução de 10 nm (C) e padrão de SAD (D).

Nessa fase, observa-se também, a formação de um típico policristal, pois fica claro um agregado de monocristais que se orientam aleatoriamente a semelhança de um policristal (figura 4.12D). Pela mesma imagem de SAD, pode-se indexar a partícula como uma estrutura tetragonal da ZrO_2 resultante da difração dos planos (011), (110),(020), (121) e (220).

A Figura 4.13 mostra que as mudanças nos perfis de RTP-H₂ das amostras Cu/ZrO₂ podem ser influenciadas pelo tipo de fase da ZrO₂. O perfil de redução do 10Cu/am-ZrO₂ mostra um amplo pico assimétrico variando entre 145 e 204 °C, com um máximo a 181 °C ao lado de um ombro próximo a 167 °C. Do mesmo modo, 10Cu/t-ZrO₂ exibiu um pico principal, numa região deslocada a menor temperatura; com um máximo a 167 °C, e um ombro a 145 °C, além disso, um pequeno pico em 204 °C apareceu no perfis de redução do 10Cu/t-ZrO₂.

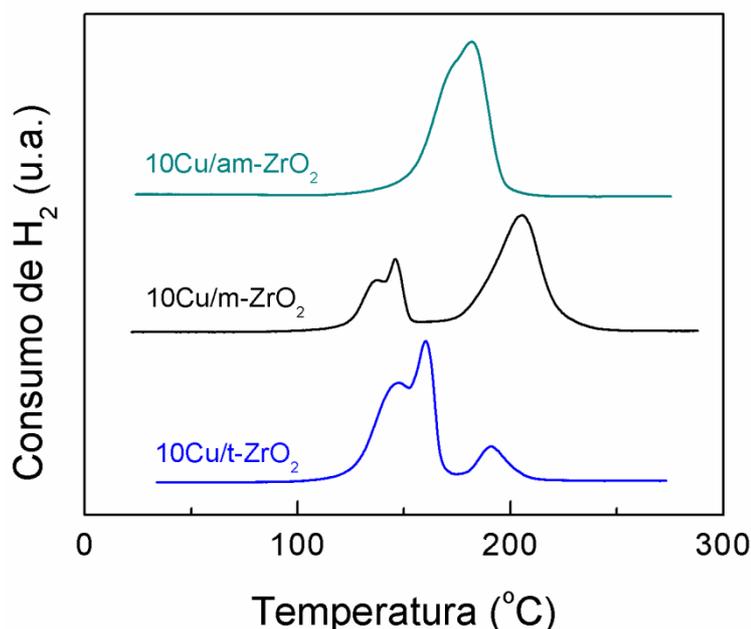


Figura 4. 13 - Perfis de RTP-H₂ das amostras 10Cu/ZrO₂ polimorfas.

Picos de redução similares para amostras de Cu/ZrO₂ tem sido previamente observados.⁸⁶ Verificou-se que a presença de espécies de Cu óxido interagido de forma diferenciada com a matriz de ZrO₂. Foi reportado que a interação Cu-ZrO₂ depende da dispersão do CuO e de sua cristalinidade, bem como da morfologia da ZrO₂.

Os picos de RTP abaixo de 150 °C estaria relacionado com a redução de espécies de óxido de Cu altamente dispersas, indicando uma forte interação Cu-Zr. O pico de RTP de alta temperatura a 204 °C seria atribuído à redução de CuO em fraca interação com a ZrO₂ ou CuO mássico. A redução do CuO mássico é caracterizada por um único pico de redução à elevada temperatura de 320 °C. Comparando os perfis de RTP do 10Cu/am-ZrO₂ e do 10Cu/t-ZrO₂ pode-se concluir que as espécies de Cu óxido suportadas na t-ZrO₂ são mais facilmente reduzidas do que na am-ZrO₂. Em contraste com os perfis de RTP das amostras anteriormente mencionadas, o RTP da amostra 10Cu/m-ZrO₂ exibiu uma distribuição mais heterogênea de

espécies de óxido de Cu. Os picos de redução para o 10Cu/m-ZrO₂ pode ser dividido em duas regiões bem definidas: uma região de baixa temperatura (de 125 a 150 °C), atribuída à redução das espécies de óxido de cobre altamente dispersas; e outra região de temperatura mais elevada (de 175 para 250 °C) atribuída à redução de CuO cristalizado em fraca interação com suporte. Uma explicação para a redução a menor temperatura das espécies de cobre suportadas em comparação com o CuO mássico pode ser atribuída ao efeito de dispersão e ao efeito de interação entre o metal-suporte.¹⁰⁷ As espécies altamente dispersas de Cu pode incluir tanto íons isolados de Cu²⁺ que interagem fortemente com o suporte assim como íons Cu²⁺ fracamente ligados a pequenos aglomerados (“*clusters*”) bidimensionais. O pico de RTP a temperaturas mais elevadas pode ser atribuído a grandes aglomerados tridimensionais. O alargamento do pico de RTP assim como o deslocamento da T_{max} para temperaturas mais elevadas pode ser devido ao aumento de cristalinidade do CuO.

A figura 4.14 apresenta as isotermas de adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das amostras de $10\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ calcinadas frescas. Isoterma do tipo II pode ser atribuída para a amostra $10\text{Cu}/\text{am-ZrO}_2$, na qual a adsorção aparente do nitrogênio tende a uma saturação pela formação de “joelho” a baixa pressão relativa, pela formação de uma monocamada, típica para sólidos não porosos de média interação com o adsorbato. Neste caso, a adsorção aumenta à medida que se aproxima da pressão de vapor do adsorbato. A amostra $10\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$ apresenta isoterma do tipo V, na qual a adsorção aumenta com a pressão relativa sem a formação aparente de um “joelho” a baixa pressão, mas com patamar a altas pressões e com a presença de um tipo de histerese associada a agregados não-rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. A isoterma do tipo V é típica para sólidos mesoporosos com muito fraca interação entre adsorbato/adsorvente. E, por fim a amostra $10\text{Cu}/\text{t-ZrO}_2$ cuja curva pode ser atribuída a uma isoterma do tipo IV, com a formação de “joelho” devido à saturação na adsorção de uma monocamada e um segundo aumento do volume adsorvido devido ao preenchimento de mesoporos, com a histerese associada a poros estreitos em fenda. A isoterma do tipo IV é típica para sólidos com média interação entre adsorbato/adsorvente.

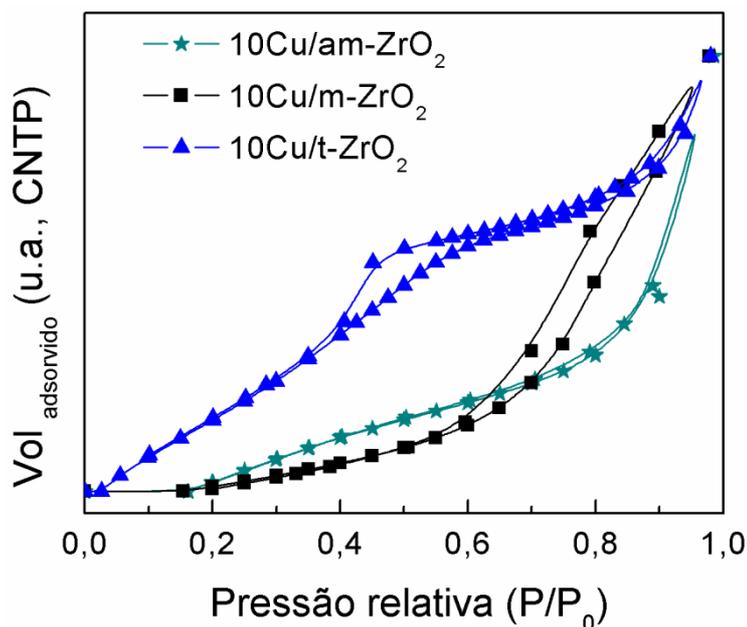


Figura 4. 14 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as amostras $10\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ polimorfas calcinadas.

A Tabela 4.2 lista as características texturais dos suportes puros e amostras calcinadas frescas de Cu/ZrO_2 , assim como a área superficial específica do cobre metálico, SA_{Cu} , e sua dispersão aparente correspondente, D_{Cu} . A dispersão aparente e área superficial de cobre

metálico nas amostras foram obtidas através do ensaio de decomposição de N₂O realizado no mesmo equipamento para aquisição dos perfis de RTP.

Todas as amostras de Cu suportadas mostraram características texturais inferiores em comparação com os seus respectivos suportes devido a alguma obstrução de poros com espécies de óxido de Cu. Dentro da série de suportes, a am-ZrO₂ apresentou a maior área BET. De fato, materiais com padrão de difração de raios X amorfos costumam ter elevada área superficial quando comparados com seu respectivo material cristalino.¹⁰⁸ A menor S_{BET} foi detectada para m-ZrO₂. Os dados de área superficial do Cu metálico medido por decomposição de N₂O mostra o 10Cu/t-ZrO₂ exibindo a maior dispersão aparente de Cu⁰ em relação ao 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/am-ZrO₂. Resultados semelhantes foram observados por Rhodes e Bell,⁵² que explicaram a menor dispersão aparente de Cu metálico na m-ZrO₂ devido a um maior ponto de carga zero de 8,5 da zircônia monoclinica.¹⁰⁹ A carga positiva líquida na superfície da m-ZrO₂ conduz a uma menor interação entre suporte e as espécies Cu,¹⁰⁹ o que contribuiria para uma menor dispersão e formação de CuO segregado assim como detectado por DRX.

Embora a dispersão aparente de Cu metálico na amostra 10Cu/m-ZrO₂ seja menor do que na amostra 10Cu/t-ZrO₂, as espécies de óxido de Cu foram reduzidas a temperaturas significativamente inferiores na superfície da m-ZrO₂ (Figura 4.13). Estes resultados indicam a presença de diferentes níveis de interação Cu-O-Zr nas amostras, onde uma fase CuO altamente dispersa, espécies de óxido de cobre cristalizado ou não, fortemente ou fracamente em interação com a superfície ZrO₂ coexistem.

Tabela 4. 2 - Área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p), raio médio de poro, dispersão aparente do Cu (D_{Cu}) e área superficial do Cu (SA_{Cu}) para os suportes puros e impregnados.

	S_{BET} (m ² · g ⁻¹)	V_{poro} (cm ³ · g ⁻¹)	Raio médio (Å)	* D_{Cu} (%)	* SA_{Cu} (m ² · g _{cat} ⁻¹)
am-ZrO ₂	376	0,59	62	-	-
m-ZrO ₂	92	0,28	121	-	-
t-ZrO ₂	152	0,19	50	-	-
10Cu/am-ZrO ₂	265	0,43	65	22	14
10Cu/m-ZrO ₂	76	0,22	117	20	13
10Cu/t-ZrO ₂	115	0,13	47	34	22

*Determinado por decomposição de N₂O.

Uma abordagem mais avançada com respeito à influência dos polimorfos da ZrO_2 sobre a interação entre Cu-ZrO_2 foi realizada por intermédio de espectroscopia XANES. A Figura 4.15 apresenta os espectros XANES coletados à temperatura ambiente das amostras calcinadas frescas de Cu/ZrO_2 e dos padrões de CuO e Cu(OH)_2 .

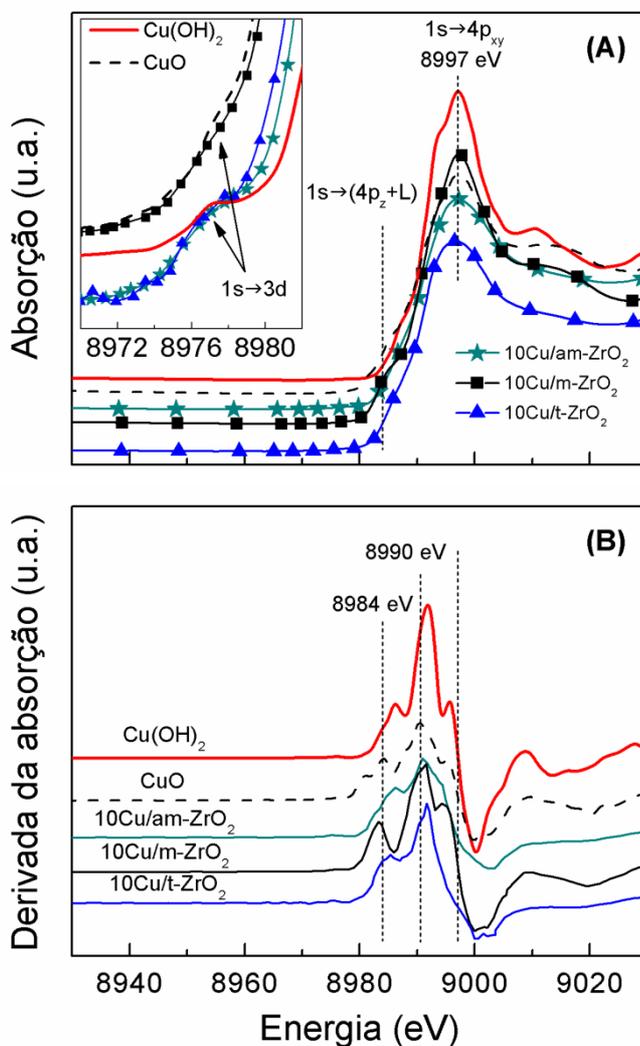


Figura 4. 15 - Espectros de XANES na borda K do cobre para as amostras 10Cu/ ZrO_2 polimorficas calcinadas ao lado dos padrões Cu(OH)_2 e CuO . Detalhe da pré-borda no gráfico (A). O gráfico (B) apresenta a derivada dos espectros de XANES.

Existe uma relação entre a posição da pré-borda (devido à transição proibida do elétron $1s \rightarrow 3d$) e a coordenação geométrica de compostos Cu^{2+} . Uma comparação entre as posições do pico pré-borda (detalhe na Figura 4.15A), das amostras calcinadas frescas e dos compostos padrão de Cu^{2+} sugere uma coordenação geométrica do tipo quadrado planar para 10Cu/m- ZrO_2 análogo ao CuO , enquanto uma simetria octaédrica para a amostra 10Cu/am- ZrO_2 e 10Cu/t- ZrO_2 análogo ao Cu(OH)_2 .^{110; 111} A posição em energia de absorção do pico na pré-borda cresce da coordenação geométrica octaedral para quadrado planar.¹¹¹

O pico atribuído à transição “*shakedown*” do elétron $1s \rightarrow (4p_z + L)$ envolve a transição $1s \rightarrow 4p_z$ simultânea com a transferência de carga de ligante para metal, conforme Fig. 4.16.¹¹² A amostra calcinada fresca de $10\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$ apresentou transição de borda a cerca de 8984 eV, típica de compostos Cu^{2+} . Assim como a transição de borda para as amostras $10\text{Cu}/\text{am-ZrO}_2$ e $10\text{Cu}/\text{t-ZrO}_2$ que apresentaram um pequeno deslocamento para 8986 e 8985 eV, respectivamente.

No gráfico da derivada dos espectros de absorção de XANES, o ombro localizado a 8990 eV (Fig. 4.15B) para o padrão CuO é devido ao grau de covalência da ligação e o grau de desordem estrutural local.

O pico mais intenso para o $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO e para as amostras calcinadas que aparece em energia próxima a 8997 eV é atribuído às transições dipolares permitidas de $1s \rightarrow 4p_{xy}$,¹¹³ conhecido também como linha branca “*whiteline*”. A razão deste nome advém de no passado os espectros de absorção de raios X serem registrados em filmes fotográficos e, quando ocorria uma forte absorção da amostra em determinadas energias o filme não recebia os raios X deixando uma linha branca sobre o filme. A linha branca é atribuída ao espalhamento múltiplo dos fotoelétrons entre o cobre e os átomos ligantes e é observada somente nas espécies oxidadas. Portanto, o decaimento da linha branca é um indicativo do processo de redução das espécies de cobre oxidado. Mas a relação entre a posição da linha branca e o estado de oxidação formal é somente uma aproximação, dado ao ambiente da ligação que também influencia a posição de borda. A literatura reporta que materiais similares podem ter estados de oxidação formalmente similares, mas com diferentes posições de energia de borda, em parte devido a diferenças de ligação entre átomos adjacentes.¹¹⁴

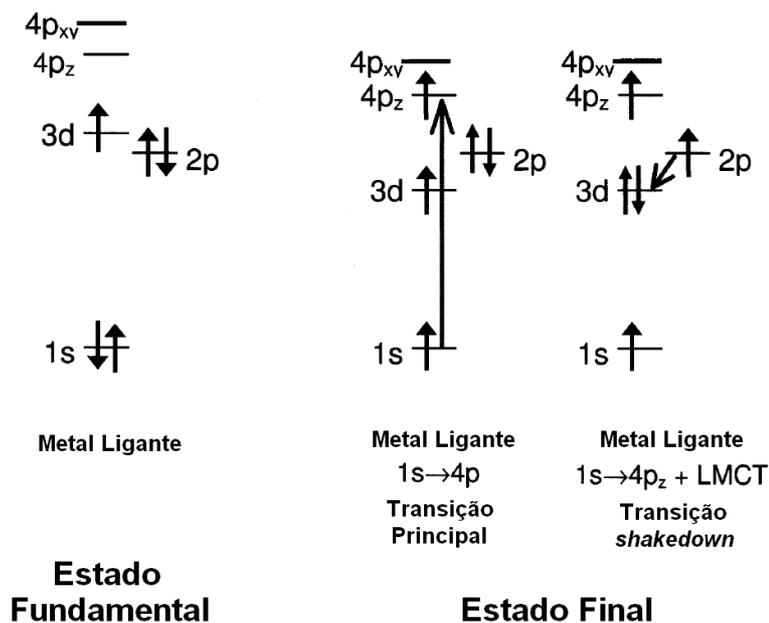


Figura 4. 16 - Descrição esquemática da transição $1s \rightarrow 4p_z$ simultânea com a transferência de carga de ligante para metal. Adaptado de Choy et al.¹¹⁵

A figura 4.17 mostra os espectros XANES coletados na temperatura final de redução das amostras Cu/ZrO₂ polimorfas e dos padrões de Cu₂O e folha de Cu metálico coletados na temperatura ambiente. A posição do pico da linha branca aparece em 8996 eV para o Cu₂O. Este pico se desloca para energias mais altas com o aumento do estado de oxidação.

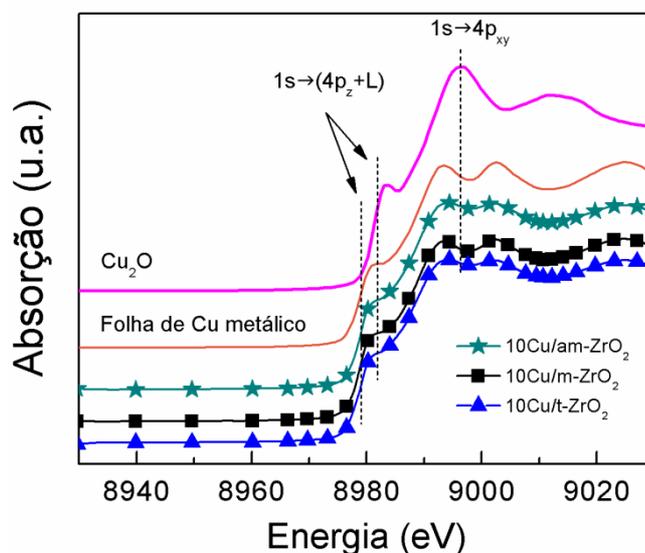


Figura 4. 17 - Espectros de XANES na borda K do cobre para as amostras 10Cu/ZrO₂ polimorfas reduzidas ao lado dos padrões Cu₂O e folha de Cu metálico.

A borda de absorção para o Cu_2O devido à transição eletrônica $1s \rightarrow (4p_z + L)$ aparece a 8981,5 eV. Enquanto a folha de cobre metálico exibe borda de absorção a 8979 eV com um *doublet* bem resolvido na região de pós borda. Os valores referência para a borda de absorção dos padrões estão de acordo com os valores encontrados na literatura.^{64; 116}

Uma forma de monitoramento quantitativo do estado de oxidação formal de um óxido metálico é determinando a posição da energia da borda de absorção em comparação com referências padrões. Estas posições podem ser definidas, por exemplo, como o primeiro ponto de inflexão do espectro a ser analisado. No entanto, esta abordagem amplamente aplicada não é válida para amostras que apresentem ao longo do processo deslocamentos de energia das transições de pós-borda.

A informação sobre a proporção evolutiva das espécies eletrônicas Cu^{2+} , Cu^{1+} e Cu^0 nos espectros experimentais dos Cu/ZrO_2 polimorfos durante RTP- H_2 foi conseguida através do emprego de uma ferramenta matemática utilizando o modelo de ajuste combinatório linear (*Linear Combination Fitting* - LCF) de dados espectroscópicos dos padrões de CuO , Cu_2O e da folha de cobre metálico, respectivamente. No método LCF, o espectro de absorção de raios-X é modelado por ajuste de mínimos quadrados usando uma combinação linear (LCF) das espécies conhecidas (padrões) para ajuste do espectro desconhecido (amostras). Ele pode ser aplicado aos espectros completos de XAS (XANES + EXAFS) - apenas em casos específicos¹¹⁷ - ou em qualquer intervalo da região XANES. Decidimos, portanto, estabelecer o intervalo de 10 eV acima e 10 eV abaixo da energia da borda de absorção dos espectros normalizados. O modelo de ajuste combinatório linear usando o software Athena para tratamento de dados de XAS ajustou a posição da energia de borda dos espectros referências do CuO , Cu_2O e folha de cobre metálico em função do estado de oxidação do cobre como 2+, 1+ e 0, respectivamente. Os pesos relativos dos componentes da mistura são permitidos para variar entre 0 e 1.

A figura 4.16 mostra os espectros na região de XANES no curso da RTP-H₂ das amostras Cu/ZrO₂ na região de energia entre 8940-9040 eV (A-C) resolvidos no tempo. A evolução das espécies cobre em função da temperatura está detalhada nas figuras 4.18(D-F).

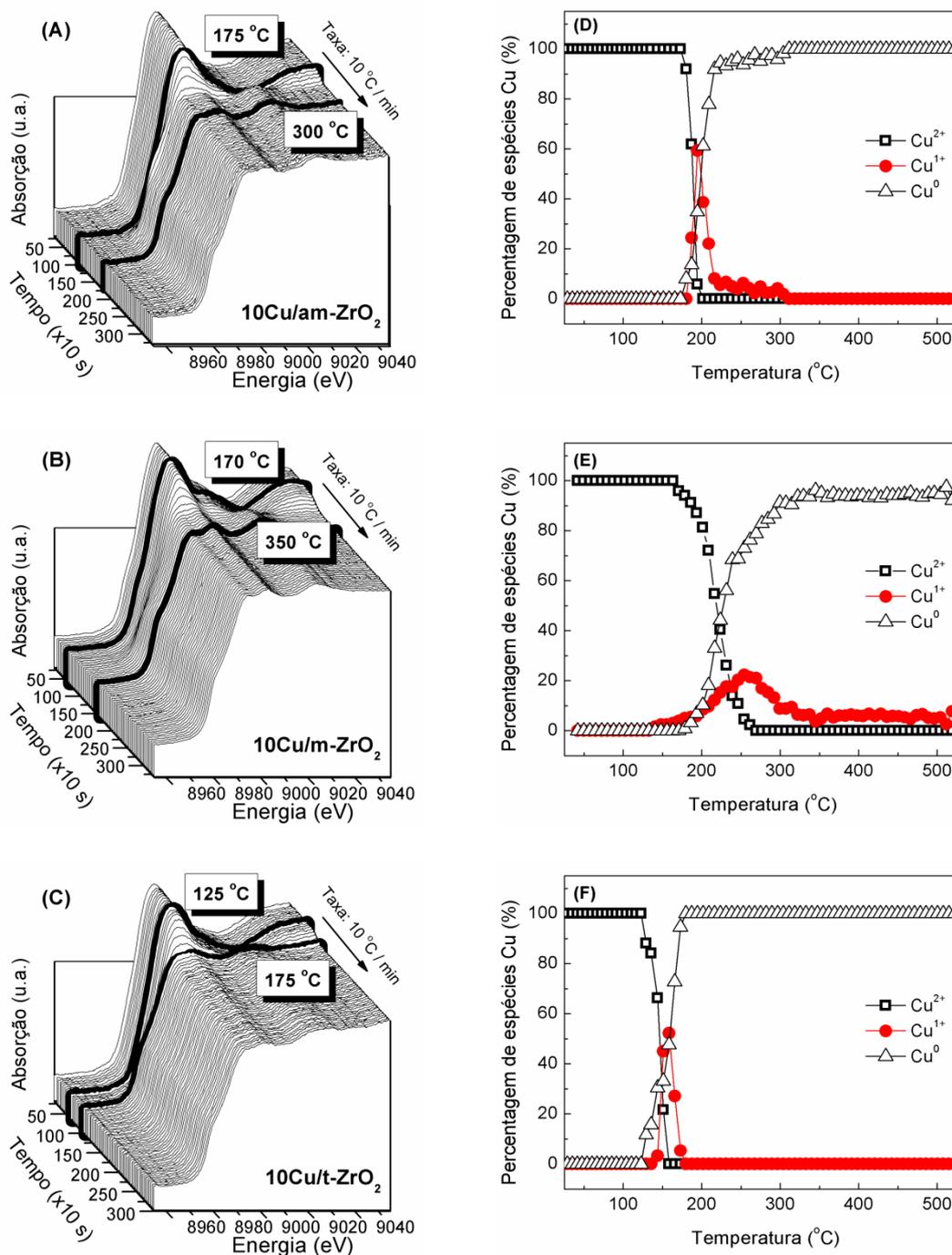


Figura 4. 18 – XANES *in situ* na borda K do cobre resolvidos no tempo coletados durante RTP-H₂ para as amostras Cu/ZrO₂ (A-C); e correspondente evolução das espécies de cobre (D-F).

Podemos observar claramente diferenças no processo evolutivo de redução das amostras. As amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ iniciam o processo de redução por volta de 175 °C e 170 °C, respectivamente. A redução gradual das espécies de cobre oxidado para o 10Cu/am-ZrO₂ terminam próximo a 300 °C. A redução das espécies de cobre oxidado na Cu/t-ZrO₂ começam a temperaturas significativamente menores (125 °C) sendo completamente reduzido a 175 °C. É interessante notar que a amostra 10Cu/m-ZrO₂ apresentou um percentual de espécies Cu¹⁺ remanescente mesmo a elevadas temperaturas.

As linhas grossas (em vermelho) nas Figs. 4.19(A-C) mostram os espectros de FT-IR do CO adsorvido a 50 °C sobre as amostras reduzidas de 10Cu/am-ZrO₂, 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ com bandas na região do infravermelho (IV) a 2113 cm⁻¹, 2102 e 2100 cm⁻¹, na região espectral do cobre, respectivamente. Como já reportado ^{96; 106}, quando o cobre se encontra altamente disperso, os sítios Cu⁰ formam carbonilas que podem adsorver à mesma frequência da carbonila formada com o cátion cobre (I), Cu¹⁺-CO. Neste caso, ambas as espécies poderiam ser distinguidas pela estabilidade dessas carbonilas adsorvidas: as espécies Cu⁰-CO são facilmente decompostas durante dessorção. Portanto, o resultado de posicionamento das bandas de adsorção do CO deve ser acompanhado dos resultados de DTP do CO respectivos.

Uma maior estabilidade do CO adsorvido é observada para as amostras reduzidas de 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂, os quais mostram decomposição total somente a 100 °C. O deslocamento observado na banda de dessorção do CO pode ser causado por mudanças estruturais e eletrônicas do cobre. O máximo da banda na região do IV da carbonila adsorvida na amostra 10Cu/am-ZrO₂ exibiu valor de frequência de 2113 cm⁻¹, que associada à sua relativa estabilidade térmica pode ser atribuída à predominância de espécies Cu¹⁺-CO. A posição das bandas de IV para as amostras 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ apresentam frequências a cerca de 2100 cm⁻¹, indicando que o CO está preferencialmente ligado ao Cu⁰. Contudo, a espécie Cu⁰-CO adsorvida na 10Cu/t-ZrO₂ apresenta maior estabilidade térmica comparado ao 10Cu/m-ZrO₂ sugerindo uma espécie de Cu⁰ de maior densidade eletrônica.

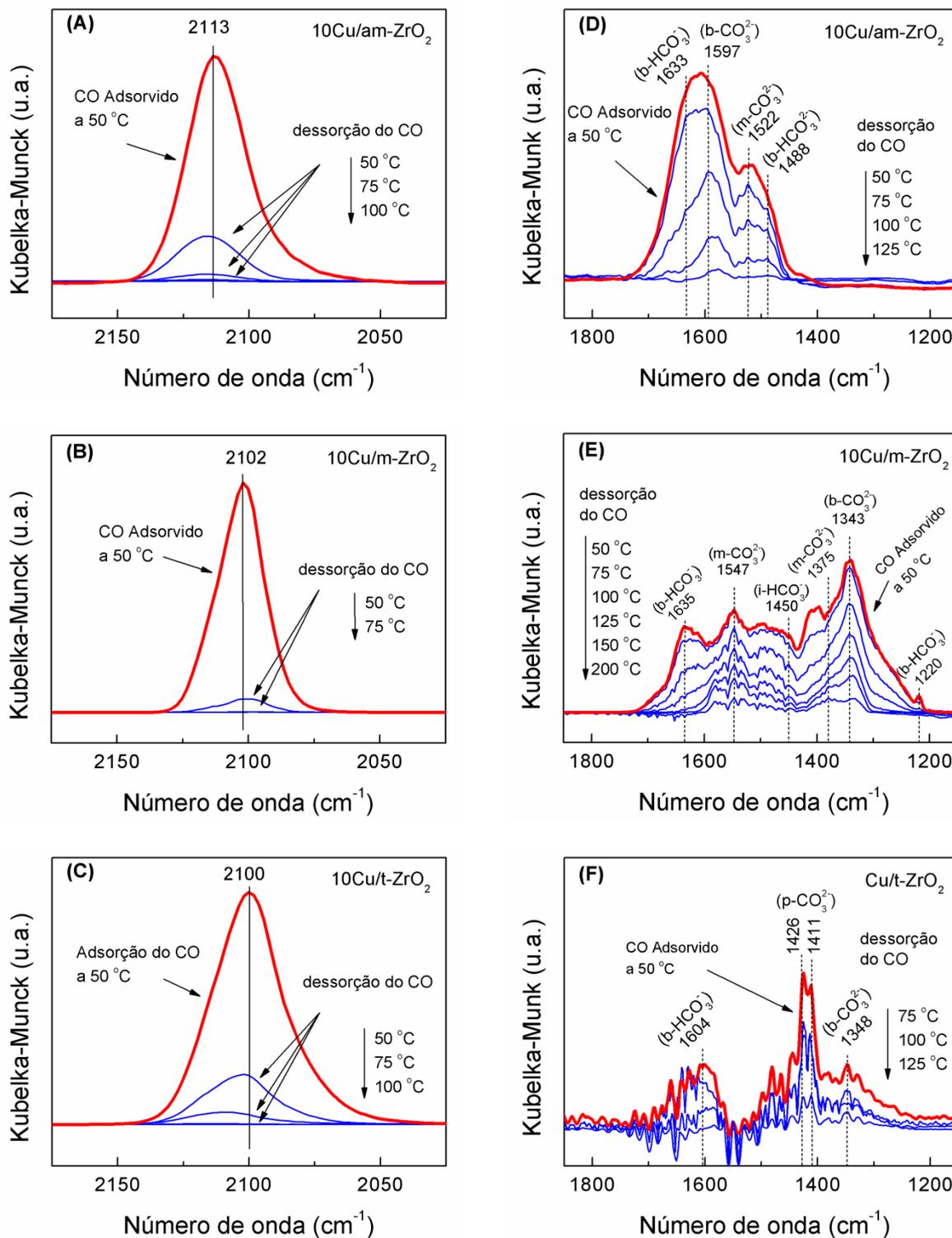


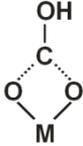
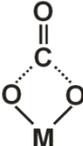
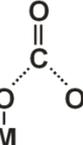
Figura 4. 19 - Espectros de FT-IR do CO adsorvido nas amostras reduzidas de Cu/ZrO₂, na região espectral do cobre (A-C). E, na região espectral da zircônia (D-F). Linha grossa vermelha: adsorção a 50 °C; demais linhas (em azul): dessorção a temperatura programada.

A força dos sítios ácidos e básicos das amostras reduzidas de Cu/ZrO₂ podem estar relacionadas com a estabilidade do CO interagido na região espectral da ZrO₂ (Fig. 4.19D-F). A interação do CO nessa região está relacionada com sítios ácidos de Lewis e também com sítios básicos. Geralmente três grupos OH são observados na superfície da ZrO₂ atribuídos aos tipos terminal, dupla ponte e tripla ponte.⁶¹ A desidratação térmica gradual da superfície da ZrO₂ cria sítios coordenados não saturados (*cus*). Assim as diferentes espécies superficiais formadas após a adsorção do CO pode nos levar a informações sobre a existência de sítios básicos (grupos OH ou centros de ânions *cus* O²⁻), de pares ácido-base (Centros (*cus* Zr⁴⁺-O²⁻)) ou sítios ácidos de Lewis (Centros espaçados de *cus* Zr⁴⁺). A natureza dos grupos OH presentes na superfície é relevante para o tipo de espécies formadas pela absorção do CO.

Sumariamente a tabela 4.3 mostra a natureza das espécies adsorvidas bem como os respectivos sítios de adsorção nas amostras reduzidas de Cu/ZrO₂. Os grupos hidroxila da ZrO₂ possuem caráter anfótero.⁶¹ O CO pode adsorver como espécies bicarbonato, HCO³⁻ e carbonato, CO₃²⁻ nas amostras reduzidas em hidrogênio a 230 °C dos Cu/ZrO₂ polimorfos.

Observa-se pelas Figs. 4.19D-F, que a capacidade de adsorção do CO nas amostras reduzidas de Cu/ZrO₂, bem como a posição e as intensidades das bandas de IV na região de 1825 -1175 cm⁻¹ dependem do tipo de fase da ZrO₂. A adsorção do CO na amostra 10Cu/m-ZrO₂, mostra a presença de bandas de IV a 1635, 1547, 1450, 1375, 1343 e 1220 cm⁻¹, que estão relacionadas com diferentes modos de adsorção do CO causado pela presença de sítios ácido-base. As bandas de IV em 1635 e 1220 cm⁻¹ são atribuídas a bicarbonatos bidentados (b-HCO₃⁻), enquanto que as bandas 1547 e 1375 cm⁻¹ estão relacionadas com espécies carbonato monodentado (m-CO₃²⁻). A banda a 1375 cm⁻¹ é atribuída ao carbonato bidentado (b-CO₃²⁻). A banda a 1450 cm⁻¹ está associada com a formação de espécies iônicas de bicarbonato (i-HCO₃⁻). Os bicarbonatos são espécies formadas devido aos grupos OH. Os complexos superficiais de carbonatos bidentados envolve sítios de pares ácido-base (*cus* Zr⁴⁺-O²⁻), enquanto os carbonatos monodentados envolvem centros *cus* O²⁻ de alta basicidade.^{100;}^{101;}¹⁰² A amostra 10Cu/am-ZrO₂ apresentou uma larga banda de IV entre 1700-1400 cm⁻¹ atribuída às espécies b-HCO₃⁻, b-CO₃²⁻ e m-CO₃²⁻. Dois tipos de espécies de carbonato são observados para a amostra 10Cu/t-ZrO₂; (i) carbonatos bidentados a 1604 cm⁻¹ e por a uma pequena banda a 1348 cm⁻¹ e (ii) espécies de carbonato polidentados (p-CO₃²⁻) detectado pelas bandas a 1426 e 1411 cm⁻¹. A espécie p-CO₃²⁻ é causada pela presença de fortes sítios ácidos de Lewis, devido ao estreitamento de sítios espaçados superficiais de *cus* Zr⁴⁺ na t-ZrO₂.^{101;}¹¹⁸

Tabela 4. 3 - Posição das bandas de infravermelho do CO adsorvido para as amostras reduzidas de Cu/ZrO₂ (região de bandas espectrais da ZrO₂).

Espécie adsorvida	Frequência / cm ⁻¹	Sítio de adsorção	Natureza da superfície	Ref.
b-HCO ₃ ⁻  Bicarbonato Bidentado	1220, 1488, 1633, 1635	Grupo OH tripla ponte	Sítio de basicidade fraca	61; 100; 102
b-CO ₃ ²⁻  Carbonato Bidentado	1343, 1348, 1597, 1604	Sítio de par ácido-base Centros (<i>cus</i> Zr ⁴⁺ -O ²⁻)	Sítio de basicidade média	61; 99; 100; 101; 102
m-CO ₃ ²⁻  Carbonato Monodentado	1375, 1522, 1547	Centros de <i>cus</i> O ²⁻	Sítio de basicidade forte	100; 101; 102
p-CO ₃ ²⁻  Carbonato Polidentado	1411, 1426	Centros espaçados de <i>cus</i> Zr ⁴⁺	Sítio forte Acido de Lewis	101

O efeito da fase da zircônia fase sobre a estabilidade térmica do CO adsorvido está também ilustrado nos espectros (em azul) abaixo das linhas mais grossas (em vermelho) nas Figuras 4.17D-F, representada pelo DTP de CO. A resistência térmica à dessorção do CO pode ser entendida como uma forma de se qualificar a força e natureza dos sítios ácidos e básicos nos Cu/ZrO₂ polimorfos em condições reacionais de temperatura.

A intensidade de banda de IV diminui e um certo deslocamento nos espectro de todas as amostras são observados durante aumento da temperatura de dessorção do CO. A capacidade da amostra 10Cu/m-ZrO₂ em reter o CO residual à temperatura (~200 °C) foi significativamente mais elevada do que para o 10Cu/t-ZrO₂ (~125 °C) e para o 10Cu/am-ZrO₂ (~125 °C). Isso significa que o CO está mais fortemente ligado na superfície da 10Cu/m-ZrO₂. Diversos são os fatores que podem explicar a maior capacidade em reter o CO adsorvido na superfície da 10Cu/m-ZrO₂ comparada à 10Cu/am-ZrO₂ e a 10Cu/t-ZrO₂. Um deles poderia estar relacionada à alta concentração e à acidez de grupos OH presentes na m-

ZrO₂. De forma geral, foi reportado ⁶¹ que a concentração de grupos OH superficiais na m-ZrO₂ é significativamente maior do que na t-ZrO₂. E, esses grupos OH poderia ser responsável pela maior concentração superficial de b-HCO₃⁻ na superfície do 10Cu/m-ZrO₂.

Pela observação da resistência térmica na dessorção do CO da amostra reduzida de 10Cu/am-ZrO₂, conclui-se numa distribuição de sítios de fraca, média e elevada basicidade devido à resistência térmica na dessorção das espécies b-HCO₃⁻, b-CO₃²⁻ e m-CO₃²⁻, respectivamente. A amostra reduzida de 10Cu/m-ZrO₂ também mostra distribuição heterogênea de grupos básicos, entretanto as espécies b-CO₃²⁻ e m-CO₃²⁻ mostraram maior resistência térmica à dessorção, sugerindo sítios de média e elevada basicidade. Por outro lado, a amostra 10Cu/t-ZrO₂ foi a única a evidenciar a combinação de sítios ácido de Lewis e sítio básico devido às espécies de p-CO₃²⁻ e b-CO₃²⁻, respectivamente. Com resistência a dessorção do CO evidenciada para a espécie p-CO₃²⁻.

A variação na velocidade de formação do acetaldeído e do acetato de etila na reação do etanol sobre os catalisadores Cu/ZrO₂ pode ser observada na Tabela 4.4. O catalisador 10Cu/m-ZrO₂ apresentou o melhor desempenho na formação do acetato de etila em todo o intervalo de temperatura analisado. A 250 °C, o catalisador 10Cu/m-ZrO₂ mostrou uma velocidade de formação do acetato de etila (r_{AcOEt} =71,4 mmol/g_{cat} h) cerca de 155% superior à apresentada pelo catalisador 10Cu/t-ZrO₂ (r_{AcOEt} =28,0 mmol/g_{cat} h). Contudo, a 275 °C, o catalisador 10Cu/m-ZrO₂ apresentou queda na velocidade de formação do acetato de etila.

Tabela 4. 4 - Efeito da fase polimórfica do suporte na velocidade de formação de acetaldeído e do acetato de etila nos catalisadores Cu/ZrO₂.

Catalisador	Velocidade (mmol/g _{cat} h)							
	AcH				AcOEt			
	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C
10Cu/am-ZrO ₂	21,6	45,5	80,7	87,9	5,2	16,3	32,3	53,9
10Cu/m-ZrO ₂	7,5	25,2	57,2	92,1	6,1	19,8	71,4	58,7
10Cu/t-ZrO ₂	12,7	16,5	70,9	74,2	4,8	12,0	28,0	34,0

P_{EtOH} : 58,5 kPa; (W/F = 3,8 min).

Pela Fig. 4.20A podemos observar que os catalisadores apresentam níveis de conversão do etanol muito parecidos. A diferença encontrada nos catalisadores é evidenciada pela seletividade ao acetato de etila.

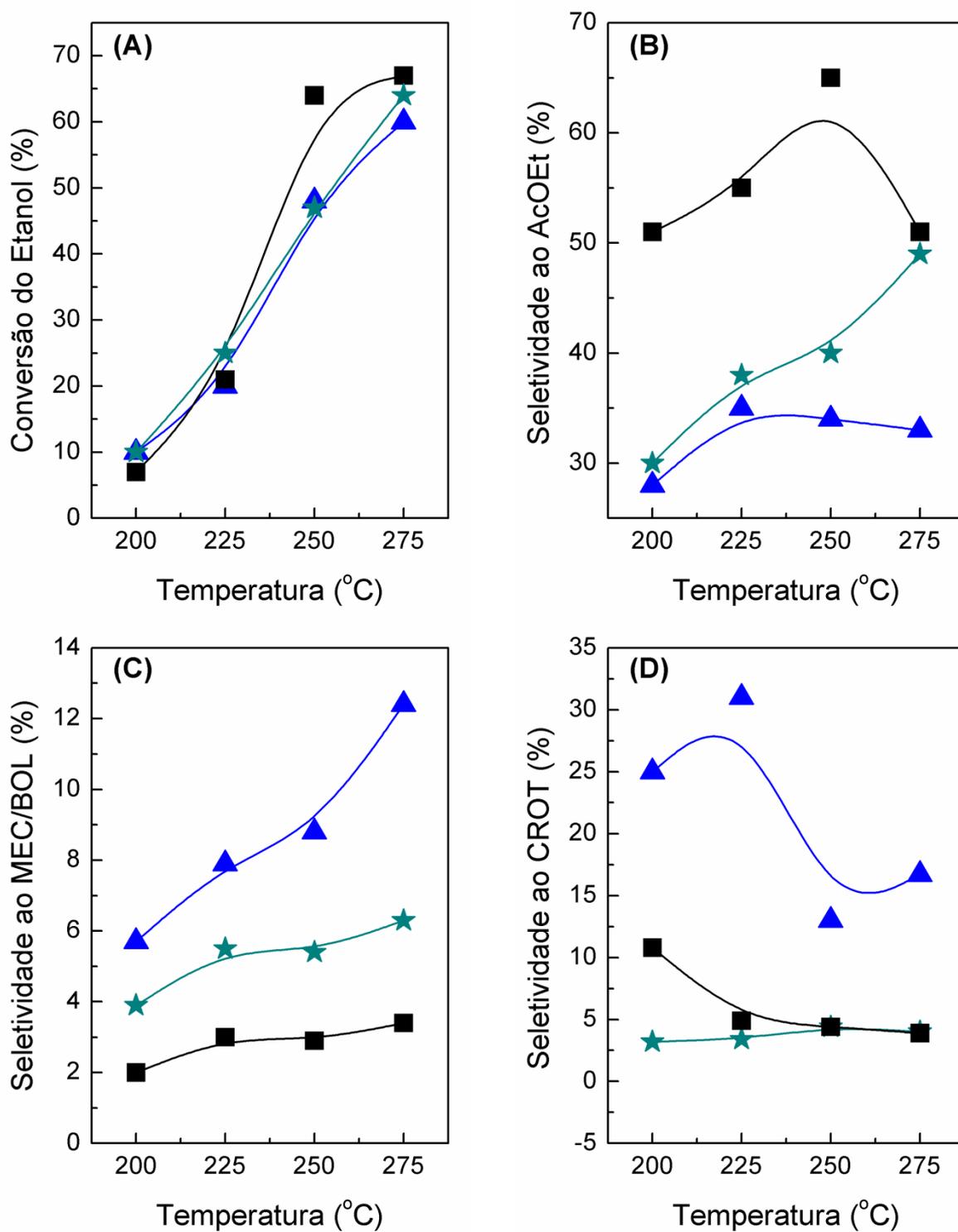


Figura 4. 20 - Efeito da fase polimórfica do suporte na conversão do etanol (A) e na seletividade ao acetato de etila (B) nos catalisadores (★) 10Cu/am-ZrO₂, (■) 10Cu/m-ZrO₂, (▲) 10Cu/t-ZrO₂. ($P_{EtOH} = 58,5$ kPa; $W/F = 3,8$ min).

Na Fig. 4.20B observa-se que o acetato de etila é preferencialmente formado no catalisador 10Cu/m-ZrO₂, com uma certa desativação em temperaturas acima de 250 °C. Um nível máximo de 35% na seletividade ao acetato de etila é observado no catalisador 10Cu/t-ZrO₂. Nota-se que a seletividade ao acetato de etila é diretamente proporcional ao aumento da temperatura no catalisador 10Cu/am-ZrO₂. Pela Fig. 4.20C-D observa-se que o catalisador 10Cu/t-ZrO₂ apresenta melhor propriedade catalítica para condensar o acetaldeído em MEC/BOL e crotonaldeído. O catalisador que apresentou a menor seletividade ao MEC/BOL foi o 10Cu/m-ZrO₂.

Discussão

Mudanças devido a diferentes interações entre a fase cobre e os polimorfos puros da zircônia foram observadas tanto nas amostras frescas calcinadas como nas amostras reduzidas de Cu/ZrO₂. A primeira impressão atribuída às mudanças na interação entre o Cu-ZrO₂ pode ser observada pela diferença nas cores das amostras frescas calcinadas: azul esverdeado para a amostra 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂, e preta para a amostra 10Cu/m-ZrO₂, conforme (Fig. 4.21).



Figura 4. 21 – Cores dos padrões de CuO e Cu(OH)₂ e respectivas coordenações geométricas ao lado das amostras frescas calcinadas de Cu/ZrO₂.

Essa cor azul esverdeada das amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ é semelhante à cor do hidróxido de cobre - Cu(OH)₂ padrão. O esquema molecular do Cu(OH)₂ conta com um cátion Cu²⁺ rodeado por um composto octaédrico de ânions O²⁻ e (OH)⁻. Este octaedro é composto por quatro ânions OH⁻ ou O²⁻ e dois do outro ânion e é responsável pelo tom azul esverdeado. A amostra calcinada fresca da 10Cu/m-ZrO₂ é preta na coloração, podendo, portanto, ser associada ao CuO na geometria quadrado planar.

Outra abordagem, que foi efetuada pela análise da dispersão da fase cobre sobre os suportes polimórficos, detectou por DRX uma fração segregada de CuO cristalino sobre a m-ZrO₂, em que um dos picos observados a alta temperatura do perfil de RTP-H₂ estaria atribuído a uma fase cobre em menor interação com o suporte. O segundo pico de redução, vizinho e deslocado a menor temperatura estaria atribuído à outra fração de espécie de cobre

oxidado com melhor dispersão e em forte interação com a m-ZrO₂. Para as amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂, a fase de cobre se mostrou altamente dispersa, com tamanho de cristalito abaixo do limite de detecção da técnica DRX, neste caso os perfis de RTP-H₂ apresentaram comportamento semelhante para ambos, com picos de redução deslocados a menor temperatura quando comparado ao apresentado pela fração de CuO mássico da amostra 10Cu/m-ZrO₂.

As imagens de microscopia eletrônica são as evidências visuais da formação de microestruturas nanométricas dos suportes polimórficos da ZrO₂. As imagens de MEV mostraram que as superfícies das amostras 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ calcinadas frescas são formadas por mesoestruturas de ordem micrométricas. Numa escala de 2 μm a amostra 10Cu/am-ZrO₂ não mostrou ordenamento microestrutural, tampouco por MET-AR, cujo padrão SAD é típico de material sem ordenamento a longo alcance. Imagens de MET-AR confirmaram os distanciamentos interplanares das fases monoclinica e tetragonal para as amostras 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂.

Por espectroscopia XANES todas as amostras calcinadas frescas continham o cobre no estado eletrônico 2+. Não significando, porém, que seriam compostos do tipo CuO. Os picos da pré-borda dos espectros de XANES devido à transição proibida do elétron 1s→3d mostraram que para a amostra 10Cu/m-ZrO₂, as espécies Cu²⁺ estavam com coordenação geométrica do tipo quadrada plana, típico do CuO. Enquanto para as amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂, o pico da pré-borda das espécies Cu²⁺ estaria com simetria geométrica do tipo octaédrica, tipicamente de Cu(OH)₂. Além disso, um pequeno deslocamento da transição de borda relativo ao CuO (8984 eV) para as amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ foi observada para 8986 e 8985 eV, respectivamente. Esta mudança é atribuída a um efeito que altera a força da ligação covalente entre os ligantes equatoriais do cobre.¹¹⁹

Quanto as amostras de Cu/ZrO₂ reduzidas em hidrogênio, os resultados de XANES e DRIFTS do CO adsorvido mostram a presença de espécies de cobre em dois diferentes estados de oxidação (Cu¹⁺ e Cu⁰), com suas quantidades relativas, dependendo da natureza da fase da ZrO₂.

A análise semi-quantitativa das espécies de cobre calculados a partir dos espectros XANES coletados durante experimento de RTP-H₂ mostrou uma fração residual de espécies Cu¹⁺ em temperaturas acima de 275 °C (a temperatura mais alta avaliada na reação do etanol) para as amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/m-ZrO₂. A redução do CuO mássico pode ser

considerada uma reação autocatalítica com a formação de uma espécie intermediária de Cu_2O amorfo,⁸⁵ entretanto deve-se considerar a complexidade da estrutura geométrica da $m\text{-ZrO}_2$ como sendo formada por uma estrutura cristalina distorcida da estrutura tetragonal com o vetor de rede fora do ângulo reto. Na estrutura cristalina da $m\text{-ZrO}_2$, os íons $\text{Zr}^{\delta+}$ têm número de coordenação de oxigênio igual a sete.⁴⁸ Os oxigênios intersticiais e vacantes estão altamente localizados na $m\text{-ZrO}_2$ produzindo estados eletrônicos na banda proibida, e carregando positivamente as vacâncias de oxigênio, as quais podem aprisionar elétrons.¹⁰³ Mesmo apresentando uma certa aglomeração da fase CuO , a possibilidade da transferência de elétrons entre o Cu e os oxigênios vacantes e intersticiais da $m\text{-ZrO}_2$ poderia explicar a fração de espécies Cu^{1+} na amostra reduzida de $10\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$. Um efeito semelhante do oxigênio vacante superficial adicional a um efeito dispersivo da fase cobre poderia explicar a presença das espécies dispersas de Cu^{1+} na $m\text{-ZrO}_2$ o qual dificultaria sua redução para cobre metálico.

DRIFTS do CO adsorvido, além de indicar os estados de oxidação do cobre suportado após ativação em H_2 , nos forneceu informações das propriedades ácido-base inerentes a cada polimorfo da ZrO_2 nos catalisadores Cu/ZrO_2 . Cu^{1+} foi a espécie ativa de cobre superficial dominante detectada no catalisador $10\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$. O aumento crescente na seletividade ao acetato de etila em função da temperatura, observado no $10\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$, é um indicativo de que existe uma fração ótima do par $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^0$ em combinação com sítios de média e alta basicidade para a formação do produto de interesse. A predominância de espécies Cu^0 superficiais de maior densidade eletrônica ao lado de sítios ácidos de Lewis definidos por centros *cus* Zr^{4+} no catalisador $10\text{Cu}/t\text{-ZrO}_2$, justifica sua elevada seletividade aos produtos de condensação aldólica. O catalisador $10\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$ mostrou sítios superficiais de natureza básica ao lado de espécies Cu^0 de densidade eletrônica maior do que espécies Cu^0 não suportadas. Entretanto, é provável que o seu elevado desempenho ao acetato de etila se deva a algum efeito eletrônico estabelecido na interface criada entre a fase cobre e a $m\text{-ZrO}_2$.

Sumário ilustrativo da seção 4.2:

A Fig. 4.22 ilustra esquematicamente as espécies adsorvidas do etanol e seus intermediários nos sítios ativos dos catalisadores Cu/ZrO₂ polimorfos e respectivos produtos de reação.

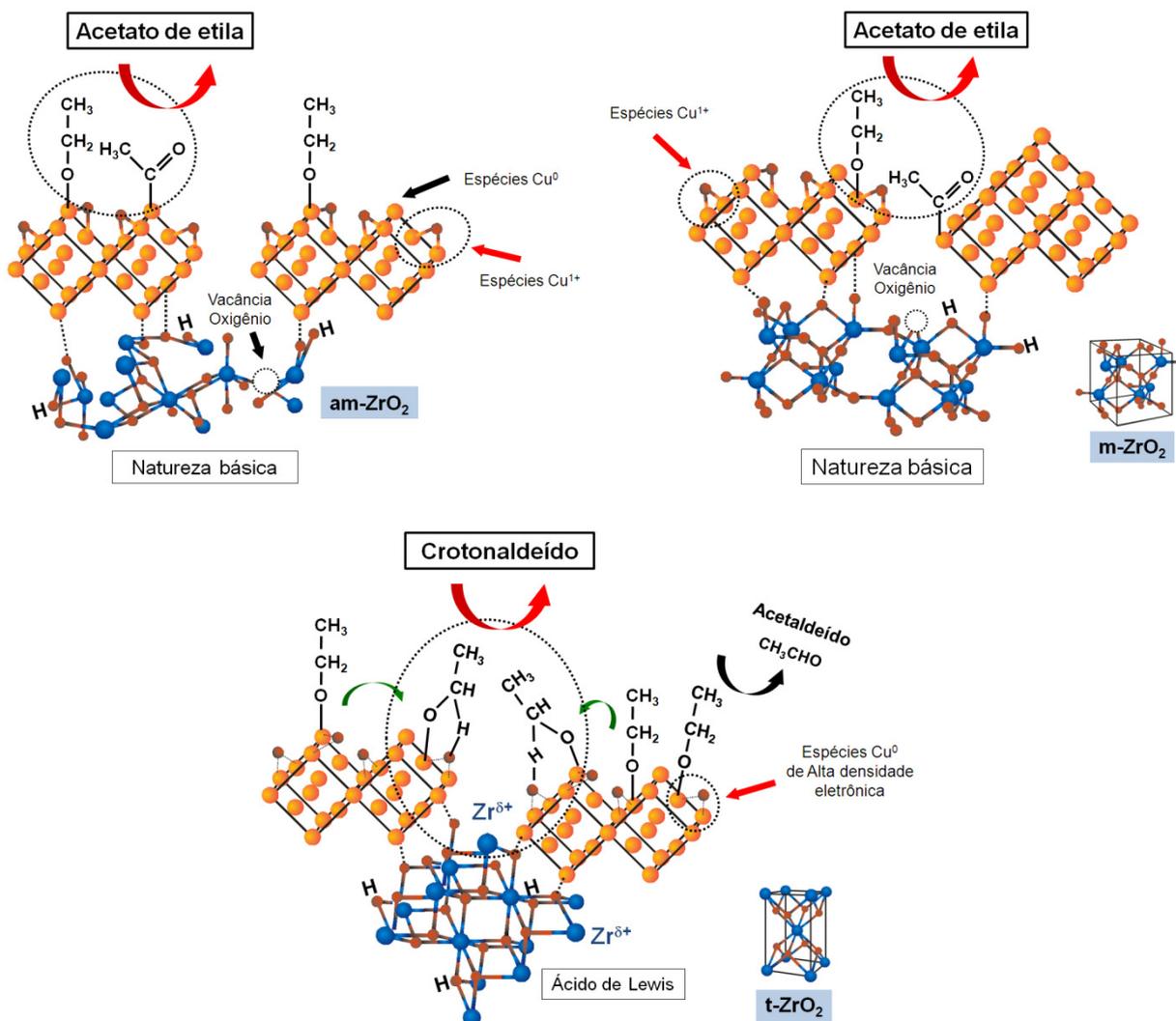


Figura 4. 22 - Ilustração dos sítios cobre e propriedades ácido-base superficiais formadas nos Cu/ZrO₂ polimorfos após redução em hidrogênio com respectivas espécies adsorvidas do etanol.

A espécie acila (CH₃C*O) seria formada pela adsorção do acetaldeído em sítios de cobre metálico e etóxido (CH₃CH₂O*) seria formado pela adsorção do etanol nos sítios de Cu¹⁺, ou em sítios de espécies Cu⁰ de alta densidade eletrônica. A combinação de ambos formaria o acetato de etila mais eficientemente no 10Cu/m-ZrO₂ e no 10Cu/am-ZrO₂. Os sítios de Cu⁰ da 10Cu/t-ZrO₂ ao lado de sítios ácido de Lewis promoveriam a reação condensação aldólica para crotonaldeído.

Conclusão parcial

O conjunto dos dados experimentais sugere que a interface Cu-ZrO₂, de fato é a responsável pela propriedade de transformação direta do etanol em acetato de etila, contudo observou-se que não é qualquer interface Cu-ZrO₂ que levaria ao alto desempenho ao acetato de etila nos catalisadores Cu/ZrO₂. A propriedade de interface Cu-ZrO₂ varia conforme o tipo polimórfico da ZrO₂. E, as diferentes espécies Cu aliadas às propriedades de superfície inerentes a cada polimorfo da ZrO₂ direcionam o comportamento em seletividade ao produto na reação do etanol sobre esses catalisadores. O melhor desempenho na formação do acetato de etila foi observado no catalisador 10Cu/m-ZrO₂, que a 250 °C teve uma seletividade quase duas vezes maior comparada àquela apresentada pelo 10Cu/t-ZrO₂. Entretanto, uma perda precoce em seletividade ao acetato de etila fora observada em temperaturas superiores a 250 °C no 10Cu/m-ZrO₂.

4.3 – Origem dos sítios ativos dos Cu/ZrO₂ polimorfos para a reação do etanol

Na seção 4.1 mostramos que a propriedade de catalisadores à base de cobre na formação direta do acetato de etila a partir do etanol dependia de uma interface química entre Cu-ZrO₂. Na seção 4.2 observamos que não é qualquer interface Cu-ZrO₂ que levava ao mais alto desempenho ao acetato de etila. As interfaces entre fase cobre com os polimorfos da ZrO₂, apresentaram grandes diferenças na especificidade ao produto. A formação do acetato de etila apresentaria melhor desempenho no catalisador 10Cu/m-ZrO₂. Entretanto, uma perda precoce em seletividade ao acetato de etila fora observada em temperaturas superiores a 250 °C no 10Cu/m-ZrO₂.

Esta presente seção é dedicada a estudar a origem da propriedade de interface dos Cu/ZrO₂ polimorfos ativos, bem como investigar a causa da desativação do catalisador 10Cu/m-ZrO₂. Por espectroscopia XAS na região de EXAFS pretendemos mostrar como a estrutura local das partículas de Cobre podem influenciar sua propriedade eletrônica. E, através de um estudo compreensivo utilizando a reação do etanol mostraremos como a seletividade aos demais produtos podem ajudar a explicar e entender a origem da propriedade catalítica do Cu/ZrO₂. O efeito da pressão parcial de etanol reagente nos catalisadores Cu/ZrO₂ foi investigado para avaliação da atividade e seletividade ao produto. Experimentos de baixo tempo de contato e alto tempo de contato do reagente com o leito de catalisador foram também realizados para obtenção de dados cinéticos e de desempenho, respectivamente.

Atualmente, o efeito eletrônico é um dos dois temas dominantes da catálise heterogênea por metais, sendo o efeito geométrico, o outro.^{120; 121; 122} Os efeitos eletrônicos e geométricos são normalmente discutidos como tópicos separados, embora pareça que – assim como ocorre com a catálise ácido-base – os dois efeitos estejam interligados. Dessa forma, adicionalmente às informações obtidas por XANES *in situ* durante RTP-H₂ das amostras Cu/ZrO₂ resolvidos no tempo (na seção 4.2) apresentaremos nesta seção informações de EXAFS *in situ* durante RTP-H₂ como técnica para a caracterização da estrutura local das partículas de cobre em tempo real. A mudança nos aglomerados de cobre foi obtida com experimentos realizados numa linha de Luz Síncrotron que opera com ótica dispersiva (DXAS/LNLS). Medidas mais precisas para a obtenção dos parâmetros ajustados dos

expecros experimentais de EXAFS, porém, foram obtidas isotermicamente e a temperatura ambiente na linha de Luz que opera com modo experimental de varredura (XAFS1/LNLS).

No ambiente reacional, o etanol é um agente redutor das espécies de cobre oxidado nos catalisadores Cu/ZrO₂. A redução do CuO pode ocorrer sob aquecimento programado em fluxo de etanol, ou seja o próprio ambiente reacional promove sua redução nos catalisadores Cu/ZrO₂. XANES *in situ* durante experimento de RTP em etanol foi acompanhado resolvido no tempo monitorando a dinâmica dos estados eletrônicos do cobre. Medidas de XPS foram utilizadas para identificar as espécies Cu ativas superficiais dos catalisadores Cu/ZrO₂ polimorfos.

EXAFS *in situ*

A figura 4.23 mostra os espectros experimentais na região de EXAFS com transformada de Fourier dos padrões de CuO, Cu₂O e folha de cobre metálico com peso de k^1 , no espaço em R , e no espaço em k . Pode-se observar a contribuição do oxigênio vizinho ao cobre em cerca de 1,47 Å e 1,35 Å (não corrigido para o deslocamento de fase) para as espécies de cobre oxidado. Bem como a contribuição do Cu-Cu vizinhos a cerca de 2,9 e 2,3 Å, para o Cu₂O e cobre metálico respectivamente.

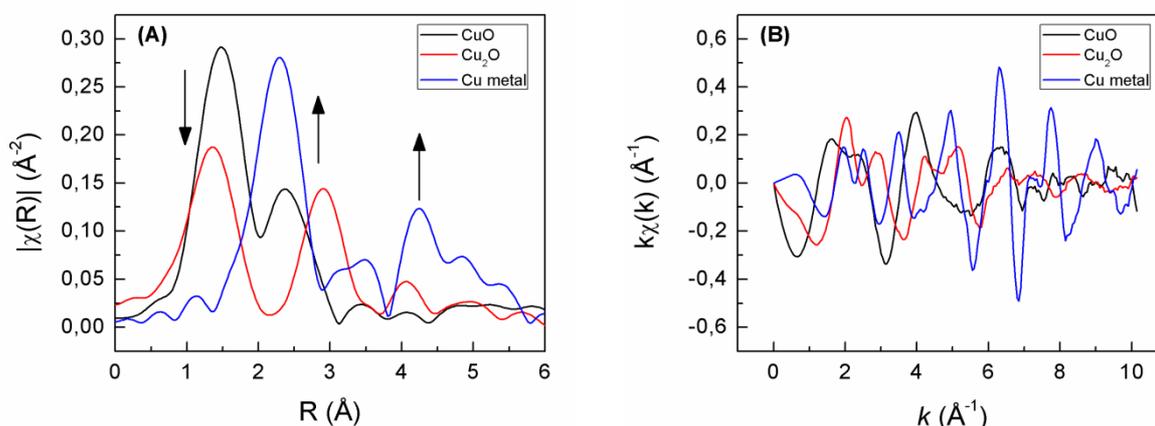


Figura 4. 23 - Espectros experimentais na região de EXAFS com transformada de Fourier dos padrões de CuO, Cu₂O e folha de cobre metálico com peso de k^1 , no espaço em R (A), e no espaço em k (B). Espectros obtidos da linha D06A-DXAS para efeito de comparação com as Figs. 4.24.

As flechas na Fig. 4.23A indicam como a intensidade desses picos se alteram numa sequência de redução a partir do CuO, passando por uma estrutura intermediária de Cu₂O e então para Cu metálico. O primeiro pico (mais intenso) do espectro de CuO padrão é atribuído à interação Cu-O, que sofre uma redução relativa em intensidade ao passar para o padrão de Cu₂O, ao mesmo tempo que seu segundo pico (relativo à interação Cu-Cu) aumenta, se tornando o pico mais intenso no padrão Cu metálico. A figura 4.23B mostra os espectros experimentais na região de EXAFS no espaço em k . O ajuste de dados experimentais para a obtenção dos parâmetros estruturais confiáveis leva em consideração a qualidade das oscilações dos espectros de EXAFS na borda K do cobre para altos valores no espaço em k . A Fig. 4.23B mostra a presença de ruídos a partir de 6 Å⁻¹, sobretudo para os padrões óxidos de cobre. Embora a qualidade dessas oscilações experimentais não sejam adequadas para se obter bons parâmetros pelo ajuste na equação de EXAFS, a apresentação dos espectros no espaço em R tem o intuito de mostrar que os aglomerados de cobre sofrem diferentes distorções estruturais durante a redução em hidrogênio das espécies de cobre oxidado nos diferentes Cu/ZrO₂ polimorfos.

Os espectros experimentais de EXAFS *in situ* no espaço em R no curso da RTP-H₂ das amostras Cu/ZrO₂ podem ser acompanhadas pela Fig. 4.24A-C.

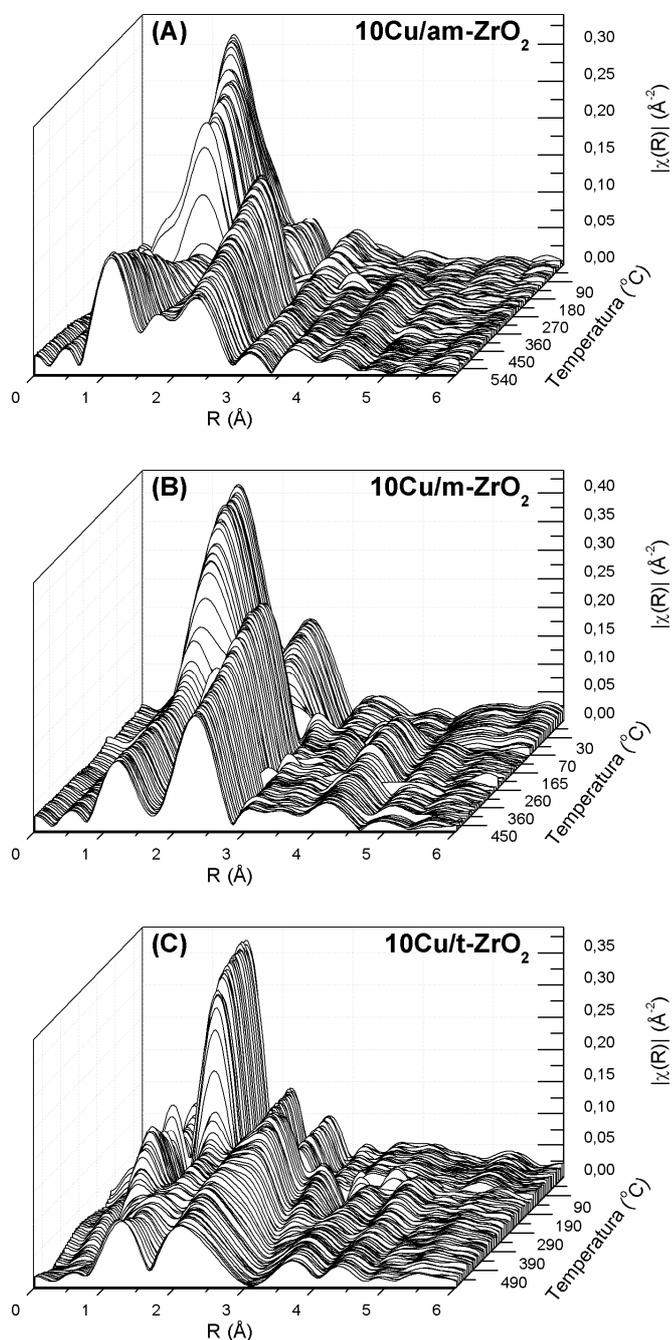


Figura 4. 24 - Evolução dos espectros experimentais na região de EXAFS com transformada de Fourier das amostras de 10Cu/am-ZrO₂, 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ com peso de k¹, no espaço em R durante RTP-H₂. Espectros obtidos na linha D06A-DXAS durante RTP-H₂.

As amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ embora tenham sido reduzidas a espécies análogas ao cobre metálico (em estado eletrônico de oxidação) observadas por XANES (Fig. 4.18 - seção 4.2), apresentaram estrutura local possuindo influência da interação Cu-O. Para a amostra 10Cu/m-ZrO₂, um claro efeito estrutural da interação Cu-Cu do cobre metálico é observado por um pico a cerca de 2,3 Å (não corrigido para o deslocamento de fase) na Fig. 4.24B.

EXAFS *ex situ*

A Figura 4.25 mostra os espectros dos padrões de CuO, Cu₂O e folha de cobre metálico bem como das amostras Cu/ZrO₂ reduzidas a 250 °C em 5%H₂/He na região de EXAFS com transformada de Fourier com peso de k^2 , no espaço em R , e no espaço em k (detalhes).

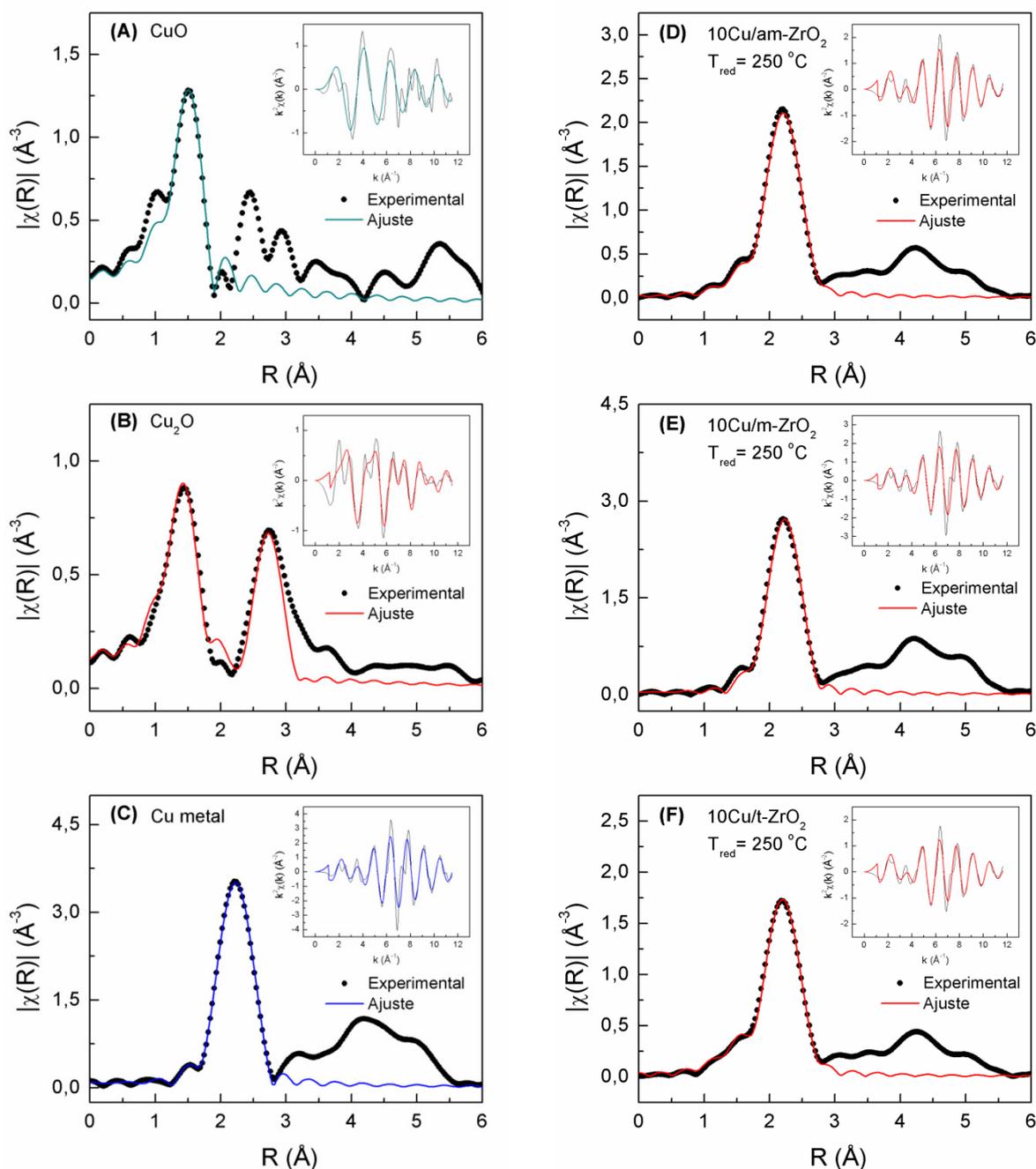


Figura 4. 25 - Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS: no espaço em R (A-C), e no espaço em k (canto superior direito) obtidos na borda K do cobre para os padrões CuO; Cu₂O e cobre metálico (A -C) e amostras Cu/ZrO₂ reduzidas a 250 °C (D-F). Todos os espectros obtidos a T_{amb} na linha DB04-XAFS.

Diferente dos espectros de EXAFS mostrado nas Fig. 4.24 coletados em tempo real, todas as amostras reduzidas a 250 °C com espectros EXAFS coletados a temperatura ambiente, apresentaram uma forte contribuição da interação Cu-Cu análoga ao Cu metálico. Os espectros EXAFS *ex situ* foram coletados a temperatura ambiente com o intuito de minimizar o fator de desordem de natureza térmica para ajuste e aquisição dos parâmetros estruturais das amostras previamente ativadas em hidrogênio em três temperaturas: 230 °C, 250 °C e 275 °C. A análise das oscilações EXAFS foi limitada até valores próximos de 11 Å⁻¹, já que a borda de absorção L₃ do Hf está em 9561 eV, prejudicando, portanto, o ajuste de dados pelas oscilações da borda K do cobre em altos valores do espaço em *k*. O Hf se apresenta como impureza da ZrO₂.

O aumento de temperatura de 250 °C para 275 °C na redução dos Cu/ZrO₂ polimorfos não mostra efeito significativo na sinterização das partículas de cobre (Tab. A.6 – Apêndice A). A ordem local dos átomos de Cu com relação ao número de vizinhos (*N*), a distância entre eles (*R*) e do fator de desordem (fator Debye-Waller - σ^2) calculada a partir do espectros experimentais de EXAFS (com o deslocamento de fase já corrigido), estão apresentados na Tab. 4.5.

Tabela 4. 5 - Parâmetros do ajuste de dados experimentais relativo aos espectros de EXAFS dos padrões de cobre e dos Cu/ZrO₂ polimorfos reduzidos a 250 °C em 5%H₂/He.

	Padrões			Amostras		
	CuO	Cu ₂ O	Cu	10Cu/am-ZrO ₂	10Cu/m-ZrO ₂	10Cu/t-ZrO ₂
<i>N</i> _{Cu-O}	4	2		0,6		0,7
<i>N</i> _{Cu-Cu}	10	12	12	7,4 2,4	9,3	6,0 2,2
<i>R</i> _{Cu-O} (Å)	1,94 (±0,006)	1,84 (±0,007)		1,89 (±0,01)		1,87 (±0,01)
<i>R</i> _{Cu-Cu} (Å)			2,54 (±0,002)	2,53 (±0,001)	2,54 (±0,001)	2,54 (±0,001)
<i>R</i> _{Cu-Cu} (Å)		3,03 (±0,004)		2,67 (±0,002)		2,70 (±0,02)
σ^2	0,002 (±0,001)	0,004 (±0,001)	0,009 (±0,0005)	0,008 (±0,0002)	0,009 (±0,0002)	0,008 (±0,0003)
<i>d_p</i> (nm)*				4,8	8,4	3,7

* *d_p*: tamanho de partícula supondo modelo esférico.

O número de coordenação de 2 e a distância radial de 1,84 Å da ligação Cu-O estão em concordância com a estrutura do Cu₂O.⁹¹ Parâmetros empíricos de EXAFS das distâncias de ligação do Cu-O e Cu-Cu para o Cu₂O e o cobre metálico foram encontrados com valores de 1,85 e de 2,55 Å, respectivamente.¹²³ A distância radial do CuO mássico de 1,94 Å também está em concordância com a literatura.⁹¹

Um baixo número de coordenação do Cu-Cu sugere que as espécies Cu estão altamente dispersas nas amostras de Cu/ZrO₂ reduzidas a 250 °C. A amostra 10Cu/m-ZrO₂ apresentando o maior número de coordenação do Cu-Cu explica seu maior tamanho de partícula comparado às outras amostras. As distâncias de ligação Cu-Cu das partículas nas amostras Cu/ZrO₂ reduzidas a 250 °C estão idênticas ao do padrão de cobre metálico de 2,54 Å. Assim como a distância do Cu-O das amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ comparável à distância de ligação do padrão de Cu₂O (Cu-O: 1,84 Å). Contudo a distância do Cu-Cu nestas amostras aparecem em 2,67 e 2,70 Å para o 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂, respectivamente.

XANES in situ

A figura 4.26 mostra os espectros no curso da RTP em etanol das amostras Cu/ZrO₂ (A-C) na região de energia entre 8940-9040 eV por monitoramento através de XANES na borda K do Cu resolvido no tempo. Pode ser observado que todas as amostras de Cu/ZrO₂ iniciam o processo de redução em cerca de 175 °C. A espécie Cu¹⁺ pode ser vista em todos Cu/ZrO₂ polimorfos como intermediária na redução do óxido de cobre. Resultado semelhante para os Cu/ZrO₂ reduzidos em hidrogênio foi observado na seção 4.2.

Este é um experimento de alta relevância após a sequência de ativação da amostra em hidrogênio, uma vez que o catalisador será exposto ao ambiente de etanol. Portanto é uma maneira de acompanhar a estabilidade das espécies ativas de cobre nos mesmos. Pela evolução das espécies cobre em função da temperatura, detalhada na figura 4.26D-F, observa-se uma grande fração (~40%) de Cu¹⁺ estável na amostra 10Cu/m-ZrO₂ durante a exposição ao etanol acima de 220 °C.

Uma menor fração dessas espécies Cu¹⁺ também foi observada para a amostra 10Cu/t-ZrO₂. Por outro lado, em temperatura próxima a 230 °C, o óxido de cobre foi completamente reduzido na amostra 10Cu/am-ZrO₂.

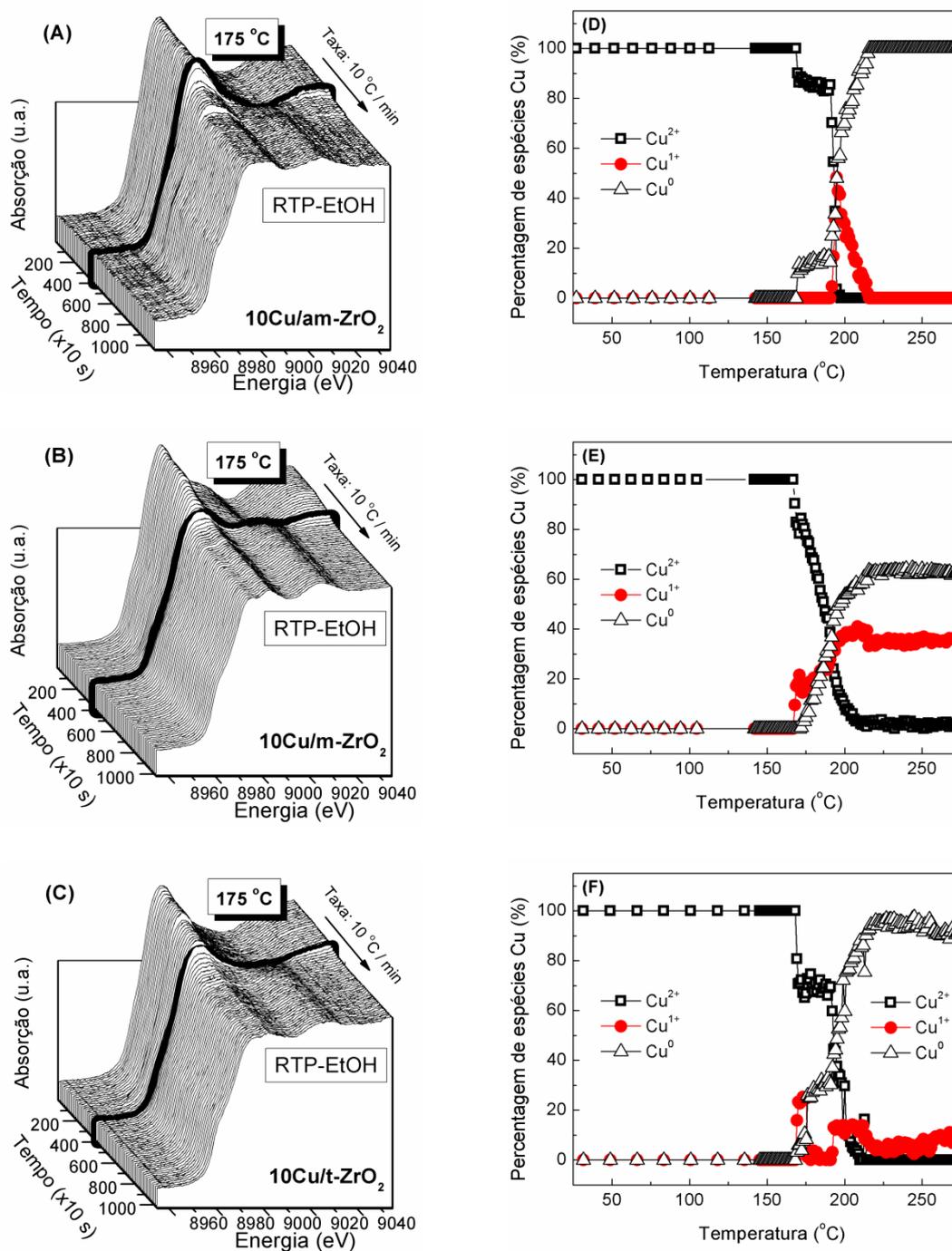


Figura 4. 26 – XANES *in situ* na borda K do cobre resolvidos no tempo coletados durante RTP-EtOH para as amostras Cu/ZrO₂ (A-C); e correspondente evolução das espécies de cobre (D-F).

XPS

A Figura 4.27 apresenta os espectros de XPS das amostras de Cu/ZrO₂ polimórficas calcinadas frescas (A) e reduzidas em hidrogênio a 230 °C (Fig. 4.27B-C), na região espectral no nível eletrônico do Cu 2p e do Cu Auger, respectivamente. Os dados espectroscópicos dos espectros de XPS na região do Cu aparecem na Tab. 4.6.

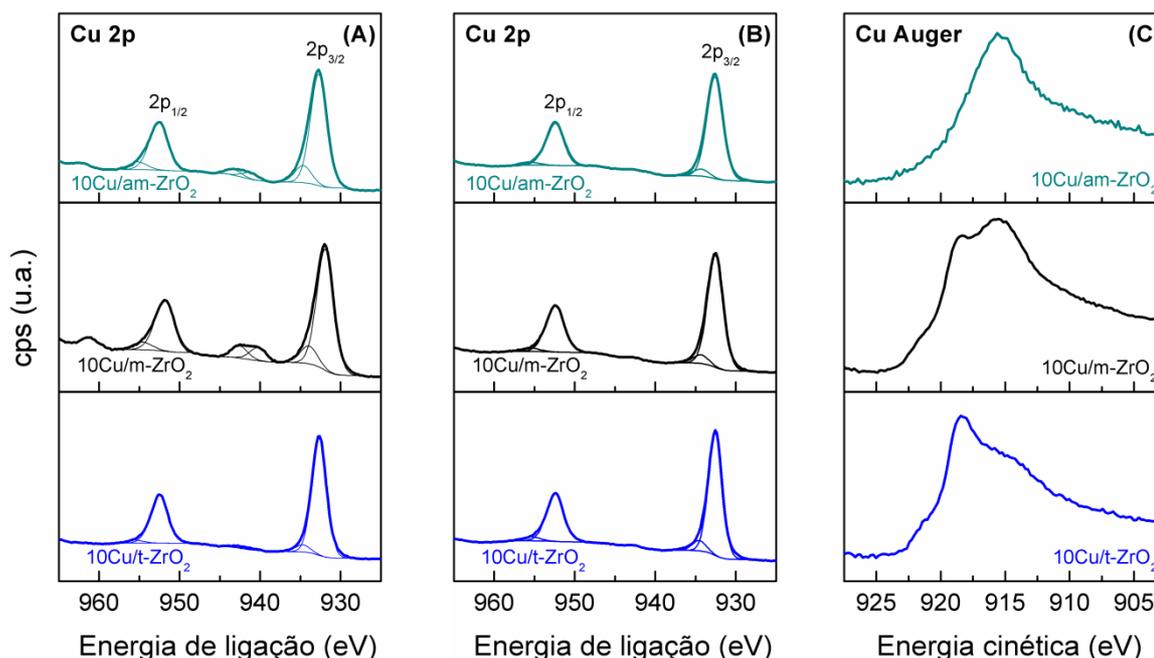


Figura 4. 27 - Espectros de XPS na região do Cu 2p para as amostras calcinadas (A); amostras reduzidas (B) e espectros de XPS do Cu Auger para as amostras reduzidas (C) de 10Cu/ZrO₂.

Todas as amostras reduzidas exibem o pico principal do Cu 2p_{3/2} e Cu 2p_{1/2} com energia de ligação (*BE*) em cerca de 932,5 eV e 952,4 eV, respectivamente, com uma energia de banda proibida (*band gap*) do acoplamento spin-órbita em torno de 20 eV. Os Cu/ZrO₂ polimorfos reduzidos não mostraram picos satélite com transições do tipo *shakeup* vizinhos ao Cu 2p_{3/2}, sugerindo ausência de espécies Cu²⁺.¹¹⁶ Os picos satélites não são observados no caso das espécies de Cu metálico e Cu¹⁺, pelo fato da camada 3d estar completamente preenchida. Como observado pela Tab. 4.6 a largura a meia altura (*FWHM*) do Cu 2p_{3/2} para todas amostras Cu/ZrO₂ reduzidas estão ao redor de 2, indicando que somente um tipo de *doublet* está presente, sugerindo a presença de pelo menos dois tipos de espécies cobre que se diferem por suas naturezas químicas. Assim, não podemos excluir traços de outras espécies, como por exemplo, o Cu¹⁺, já que as energias de ligação do Cu¹⁺ se sobrepõem àquela das espécies Cu⁰ nos espectros de XPS do Cu 2p.

Tabela 4. 6 - Dados espectroscópicos de XPS para as amostras reduzidas de Cu/ZrO₂. Nível eletrônico do Cu 2p e do Cu Auger.

Amostra	BE do Cu2p _{3/2} (eV)	KE do Cu Auger (eV)	α _{Cu} (eV)
10Cu/am-ZrO ₂	932,5 (2,4) ¹	915,6	1848,1
10Cu/m-ZrO ₂	932,5 (2,3)	915,5/918,3	1848,0/1850,8
10Cu/t-ZrO ₂	932,6 (2,0)	918,4	1851,0

¹ Largura a meia altura (*FWHM*). Abrev. BE: Energia de Ligação, e KE: energia cinética. α_{Cu}: parâmetro Auger.

Entretanto, para distinguir melhor as espécies Cu⁰ das espécies Cu¹⁺, utilizou-se a informação do elétron Auger das amostras reduzidas na região de energia cinética entre 928 - 902 eV cujos espectros estão apresentados na Fig. 4.27C. Uma clara diferença é observada na forma e posição dos picos dos espectros do Cobre L₃M₄₅M₄₅, ou simplesmente Cu Auger. Pela Tab. 4.6 as amostras apresentaram picos em ca. 918,4 eV e 915,5 eV. No espectro do Cu Auger, a posição do pico principal da amostra 10Cu/am-ZrO₂ reduzida aparece a cerca de 915,6 eV usualmente atribuído às espécies Cu¹⁺,¹²⁴ enquanto para a amostra 10Cu/t-ZrO₂ este pico aparece deslocado para 918,4 eV, caracterizando as espécies Cu⁰.

O parâmetro Auger, α_{Cu}, pode ser calculado pela equação $\alpha_{Cu} = E_B + E_K$, onde E_B é a energia de ligação do nível eletrônico do Cu 2p_{3/2} e E_K é a energia cinética do Cu LMM Auger.¹¹⁶ Os valores dos parâmetros Auger das amostras de Cu/ZrO₂ reduzidas estão na Tab. 4.6. Valores típicos desse parâmetro estão em 1851,3 e 1849,5 eV para as espécies Cu⁰ e Cu¹⁺, respectivamente.¹²⁵ O parâmetro Auger de 1851,0 eV para a amostra reduzida de 10Cu/t-ZrO₂ indica a predominância de Cu⁰ em sua superfície, enquanto que o valor ao redor de 1848,0 eV aponta o Cu¹⁺ como espécies dominante para a amostra 10Cu/am-ZrO₂ reduzida. Dois picos no espectro do Cu Auger da amostra reduzida de 10Cu/m-ZrO₂ originam os valores de α_{Cu} de 1848,0 eV e 1850,8 eV, sugerindo tanto a presença de Cu¹⁺ como também de Cu⁰, respectivamente.

A Fig. 4.28 apresenta os espectros de XPS das amostras de Cu/ZrO_2 polimórficas calcinadas frescas (A) e reduzidas em hidrogênio a 230°C (Fig. 4.28B-C), na região espectral no nível eletrônico do Zr 3d e do O 1s, respectivamente. As energias de ligação do Zr $3d_{5/2}$, do O 1s e a razão atômica do XPS Cu 2p/Zr 3d para as amostras reduzidas de Cu/ZrO_2 estão listadas na Tab. 4.7.

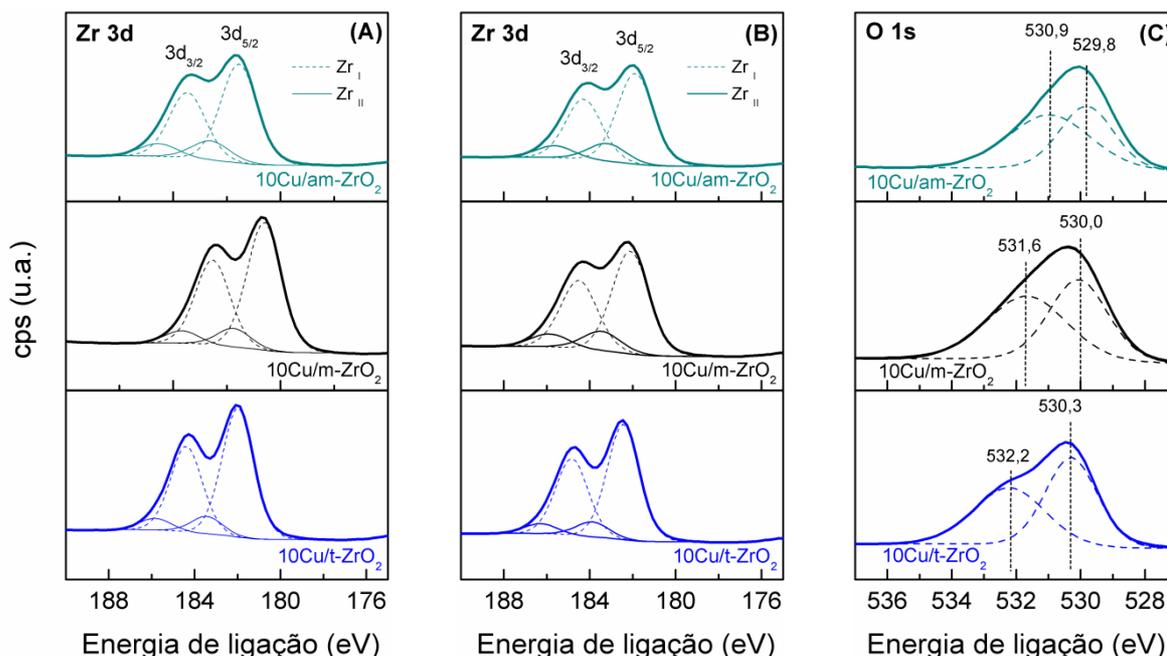


Figura 4. 28 - Espectros de XPS na região da Zr 3d para as amostras calcinadas (A); amostras reduzidas (B) e espectros de XPS na região O 1s para as amostras reduzidas (C) de 10Cu/ZrO_2 .

Todas as amostras exibiram um spin-orbital *doublet* no nível eletrônico do Zr 3d entre $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ com uma energia de banda proibida (*band gap*) de 2,4 eV com uma razão de intensidade relativa ($I_{3d_{5/2}}/I_{3d_{3/2}}$) de 1,5. Isto indica a existência de espécies ZrO_2 de acordo com os dados da literatura.¹²⁶ A decomposição dos espectros produz picos atribuídos à existência de dois tipos de espécies zircônio, designados de espécies I com baixa energia de ligação (181,9-182,4 eV) e espécies do tipo II com alta energia de ligação (183,2-183,9 eV). Podemos notar que a fração de espécies I para todas as amostras é maior do que as espécies II. A energia de ligação das espécies I é similar àquelas dos íons Zr^{4+} encontradas na zircônia pura, mas com valores ligeiramente mais baixos em comparação à ZrO_2 estequiométrica (182,1 eV), especialmente para a amostra 10Cu/am-ZrO_2 (181,9 eV), provavelmente devido à alguma deficiência em oxigênio,^{116; 126} indicando a ocorrência de outros estados de oxidação da Zr ($\text{Zr}^{\delta+}$, $\delta = 1, 2, 3$).¹²⁷

Tabela 4. 7 - Dados espectroscópicos de XPS para as amostras ativadas de Cu/ZrO₂ polimórficas. Nível eletrônico do Zr 3d e do O 1s.

Amostra	BE da Zr 3d _{5/2} (eV)		BE do O 1s (eV)		Razão Cu2p/Zr3d
	Espécies I	Espécies II	O _I	O _{II}	
10Cu/am-ZrO ₂	181,9 (83)	183,2 (17) ¹	529,8 (44)	530,9 (56)	0,40
10Cu/m-ZrO ₂	182,1 (83)	183,4 (17)	530,0 (49)	531,6 (51)	0,49
10Cu/t-ZrO ₂	182,4 (88)	183,9 (12)	530,3 (53)	532,2 (47)	0,64

¹ Percentual de espécies Zr; ² Percentual de espécies Oxigênio.

A elevada energia de ligação das espécies II comparada às espécies I corresponde à formação de espécies Zr⁴⁺ ligadas a outras espécies mais elétron-atrativas.¹²⁶ Observa-se que a energia de ligação das espécies II é mais elevada para 10Cu/t-ZrO₂. A energia de ligação das espécies II para as amostras aumenta de Cu/am-ZrO₂ < Cu/m-ZrO₂ < Cu/t-ZrO₂ (Tab 4.7).

A decomposição dos picos do O 1s das amostras reduzidas de Cu/ZrO₂ revelam a presença de duas espécies de oxigênio (O_I e O_{II}) como pode ser observado na Tab. 4.7 e Fig. 4.28. De acordo com a literatura, há a existência de dois tipos de oxigênio no Cu/ZrO₂, que são espécie O atribuídas à ZrO₂ ou ao Cu₂O (O_I) e espécies O atribuídas ao Zr-OH (O_{II}).¹²⁸
¹²⁹ É bem provável que a espécie O_I observada no 10Cu/am-ZrO₂ e no 10Cu/m-ZrO₂ sejam atribuídas à ligação Cu-O já que o mesmo teria menor valência do que o óxido de zircônio. Deslocada a maior energia de ligação, a espécie O_I na 10Cu/t-ZrO₂ (530,3 eV) estaria associada ao oxigênio da t-ZrO₂. Do mesmo modo que a espécie O_{II} da 10Cu/am-ZrO₂ (530,9 eV) também estaria ligada ao oxigênio da am-ZrO₂. As espécies O_{II}, de mais elevada energia de ligação (≥531 eV) poderiam ser atribuídas ao oxigênio de espécies presente no OH, oxigênio quimissorvido, aos grupos carbonatos ou aos óxidos de maior valência.¹²⁷ Morant et al.¹³⁰ analisando seus espectros de O 1s obteve dois picos a 530,76 e 531,84 eV, o primeiro pico de oxigênio foi atribuído a um estado óxido, contudo, eles interpretaram o segundo pico como devido à superposição de dois picos em 531,5 e 532,86 eV, que seriam atribuídos ao oxigênio quimissorvido e espécies OH, respectivamente. Na amostra 10Cu/m-ZrO₂ a espécie O_{II} em 531,6 eV estaria relacionada com grupos OH do tipo ponte ou oxigênio quimissorvido. E, de acordo com esta interpretação, as espécies O_{II} do 10Cu/t-ZrO₂ (532,2 eV) seriam atribuídas aos grupos OH do tipo terminal.¹³¹ O valor de razão atômica do Cu2p/Zr3d das amostras reduzidas de Cu/ZrO₂ aumentam na seguinte ordem: 10Cu/am-ZrO₂ < 10Cu/m-ZrO₂ < 10Cu/t-ZrO₂ (Tab. 4.7). O maior valor de razão Cu/Zr de 0,64 para a amostra 10Cu/t-ZrO₂ indica um pronunciado enriquecimento de cobre sobre a superfície do suporte.

Teste catalítico

A Tabela 4.8 lista a distribuição de produtos da reação de etanol operado isotermicamente a 200 °C devido ao efeito da pressão parcial do etanol sobre os catalisadores Cu/ZrO₂.

Tabela 4.8 - Efeito da pressão parcial do etanol na atividade e seletividade dos catalisadores Cu/ZrO₂. Teste catalítico isotérmico a 200 °C.

Catalisador	P_{EtOH} (kPa)	X (%)	Seletividade (%)							
			AcH	AcOEt	MEC ^a	CROT	DEE	PROP	ETE	Outros ^b
10Cu/am-ZrO ₂	7,02	44,9	43,9	49,2	6,6	-	-	0,2	-	0,1
	17,94	50,1	31,5	61,7	6,2	-	-	0,3	0,1	0,2
	37,42	52,0	23,9	69,6	4,8	0,7	0,4	0,2	0,1	0,3
	58,60	48,0	20,7	72,6	5,1	0,2	0,5	0,4	0,2	0,3
10Cu/m-ZrO ₂	7,02	46,2	40,7	54,8	3,2	0,3	-	0,9	-	0,1
	17,94	46,8	29,1	66,8	2,6	0,6	0,6	-	-	0,3
	37,42	47,7	21,3	75,0	1,9	0,7	0,4	0,4	-	0,3
	58,60	48,9	15,6	80,5	1,6	1,2	0,3	0,5	-	0,3
10Cu/t-ZrO ₂	7,02	56,9	54,1	27,1	13,8	3,7	0,7	0,3	0,2	0,1
	17,94	48,1	44,3	33,1	13,2	8,2	0,5	0,3	0,2	0,2
	37,42	45,1	35,5	41,0	12,2	10,1	0,5	0,3	0,2	0,2
	58,60	43,0	29,7	46,9	11,1	11,1	0,3	0,3	0,2	0,4

Abreviações: P_{EtOH} : pressão parcial do etanol; X: conversão do etanol; AcH: acetaldeído; AcOEt: acetato de etila; MEC: metil-etil-cetona; CROT: crotonaldeído; DEE: éter dietílico; PROP: acetona; ETE: eteno. (W/F=38 min)

^a e/ou butanol (BOL);

^b Outros: CO e CO₂.

Uma grande variedade de produtos tais como acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt), metil-etil-cetona (MEC) e/ou butanol (BOL), crotonaldeído (CROT), éter dietílico (DEE), acetona (PROP), Eteno (ETE) e outros (propanona, CO e CO₂) foram encontrados no efluente da reação.

Exceto para o 10Cu/t-ZrO₂, a conversão do etanol permanece praticamente constante para todas as pressões parciais de etanol analisados, como pode ser visto na figura 4.29.

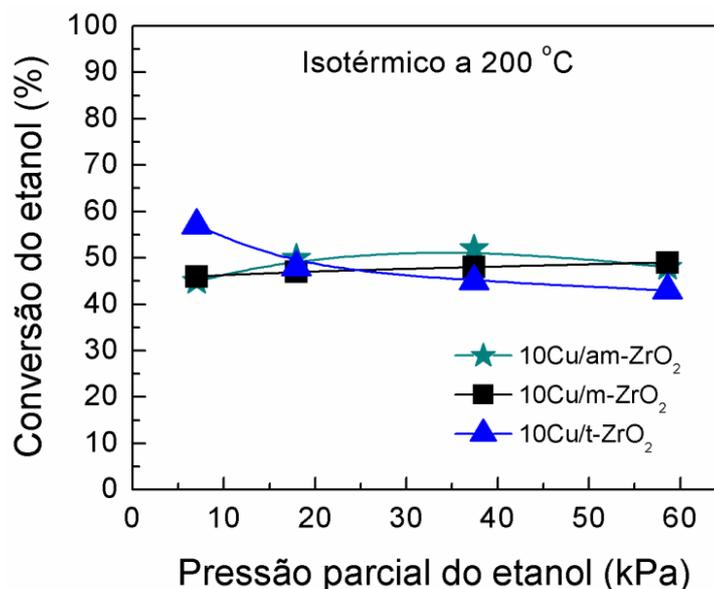


Figura 4. 29 - Efeito da pressão parcial do etanol reagente na conversão do etanol. Teste catalítico isotérmico a 200 °C. ($W/F=38$ min)

A seletividade para AcOEt aumenta com o aumento da pressão parcial de etanol (Fig. 4.30A) em detrimento do consumo de AcH (Tab. 4.8). MEC/BOL também diminuem com o aumento da pressão parcial de etanol. Ambos catalisadores 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ foram insensíveis quanto à formação do CROT em função do aumento da pressão parcial de etanol. No entanto, um aumento significativo na seletividade para CROT (Fig. 4.30B) foi observado para o 10Cu/t-ZrO₂.

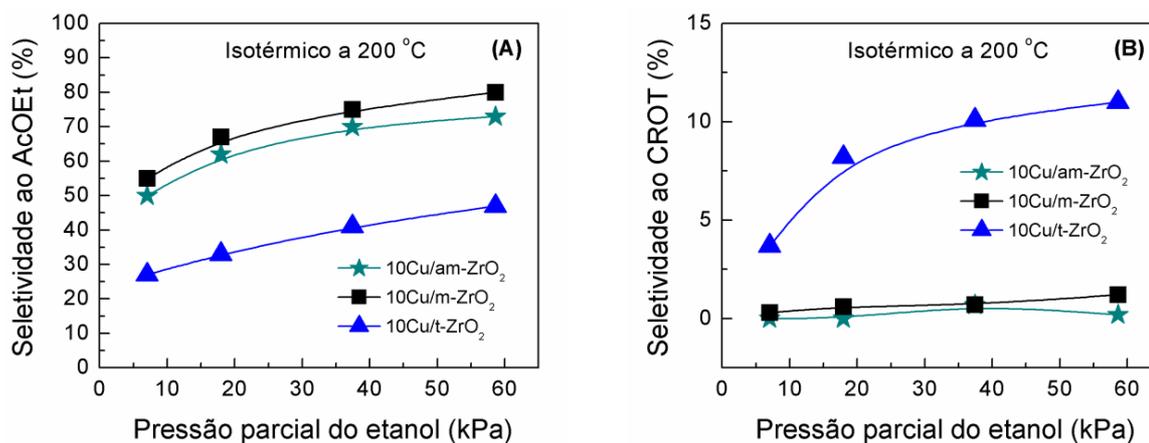


Figura 4. 30 - Efeito da Pressão parcial do etanol reagente na seletividade a Acetato de etila (A) e ao crotonaldeído (B). Teste catalítico isotérmico a 200 °C. ($W/F=38$ min).

A Tabela 4.9 lista os resultados da reação do etanol sobre Cu/ZrO_2 sob dois diferentes tempos de contato (W/F) de alimentação do etanol reagente com o leito de catalisador: uma com baixo tempo de contato ($W/F = 1,2$ min) e outra em alto tempo de contato ($W/F = 38$ min). A baixas conversões e a 200 °C a seletividade ao acetato de etila para o catalisador 10Cu/m-ZrO_2 foi cerca de 60 e 70% maior àquela obtida para os catalisadores 10Cu/am-ZrO_2 e 10Cu/t-ZrO_2 , respectivamente. Podemos observar um alto incremento na formação da acetona nos experimentos realizados em alto tempo de contato. A 225 °C o catalisador 10Cu/m-ZrO_2 mostrou a maior seletividade para acetato de etila ($S_{\text{AcOEt}} = 74,5\%$). Uma alta seletividade ao acetato de etila foi observada no 10Cu/am-ZrO_2 na temperatura de 250 °C, ($S_{\text{AcOEt}} = 74,4\%$). Em comum, os dois catalisadores apresentam perda de seletividade ao acetato de etila acompanhado do incremento de cerca de três vezes na seletividade à acetona. A formação da acetona é acompanhada de um aumento na formação de produtos designados como Outros (CO e/ou CO_2).

Tabela 4. 9 - Efeito do tempo de contato na atividade e seletividade dos catalisadores Cu/ZrO₂.

T (°C)	Catalisador	X (%)		Seletividade (%)															
				AcH		AcOEt		MEC/BOL		CROT		DEE		PROP		ETE		Outros*	
		B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A
200	10Cu/am-ZrO ₂	12,7	52,6	80,1	23,3	15,5	69,7	3,4	4,8	0,3	1,0	0,7	0,4	-	0,4	-	0,1	-	0,3
	10Cu/m-ZrO ₂	10,5	45,0	71,0	22,6	25,3	73,1	2,1	2,0	0,5	1,3	1,1	0,4	-	0,4	-	-	-	0,2
	10Cu/t-ZrO ₂	14,7	44,9	77,3	36,5	14,7	39,9	6,2	12,7	0,8	9,5	0,8	0,6	0,1	0,4	0,1	0,2	-	0,2
225	10Cu/am-ZrO ₂	22,4	65,6	75	21,9	18,7	72,4	4,6	3,9	1,2	0,3	0,4	0,3	0,1	0,5	-	0,2	-	0,5
	10Cu/m-ZrO ₂	19,1	62,6	69,5	21	26,3	74,5	2,6	2,1	0,8	0,3	0,6	0,5	0,1	0,9	-	0,1	0,1	0,6
	10Cu/t-ZrO ₂	24,7	62,4	75,4	32,8	13,8	43,9	7,5	12,7	2,5	9,2	0,5	0,1	-	0,6	0,1	0,3	0,2	0,4
250	10Cu/am-ZrO ₂	36,1	79,5	69,1	19,0	22,9	74,4	5,1	3,5	2,2	0,2	0,3	0,3	0,2	1,2	0,1	0,3	0,1	1,1
	10Cu/m-ZrO ₂	28,3	79,4	68,6	19,2	26,7	72,7	2,9	2,5	1,1	0,9	0,4	0,1	0,2	3,0	0,1	0,2	-	1,4
	10Cu/t-ZrO ₂	36,9	75,6	74,7	31,8	13,4	47,5	8,2	11,5	3,0	6,3	0,3	0,4	0,2	1,2	0,1	0,4	0,1	0,9
275	10Cu/am-ZrO ₂	50,5	86,5	65,3	19,9	26,0	68,4	5,7	4,3	2,3	0,3	0,2	0,1	0,3	3,4	0,1	0,6	0,1	3,0
	10Cu/m-ZrO ₂	42,4	86,9	68,6	22,1	25,8	57,3	3,5	4,0	1,2	1,0	0,3	0,5	0,4	9,4	0,1	0,4	0,1	5,3
	10Cu/t-ZrO ₂	48,2	84,5	74,6	30,5	13,1	46,3	8,6	10,2	2,9	4,4	0,3	2,7	0,3	2,8	0,1	0,5	0,1	2,6

Abreviações: B: baixo tempo de contato ($W/F = 1,2$ min); A: alto tempo de contato ($W/F = 38$ min).
 Teste catalítico operado com $P_{EtOH} = 37,4$ kPa.

Para o intervalo de temperatura variando entre 200 e 275 °C o comportamento dos catalisadores Cu/ZrO₂ são equivalentes em termos de conversão do etanol tanto para baixo quanto para alto tempo de contato (Fig. 4.31). No entanto, uma grande diferença foi observada entre os catalisadores Cu/ZrO₂ polimorfos em relação à especificidade ao produto.

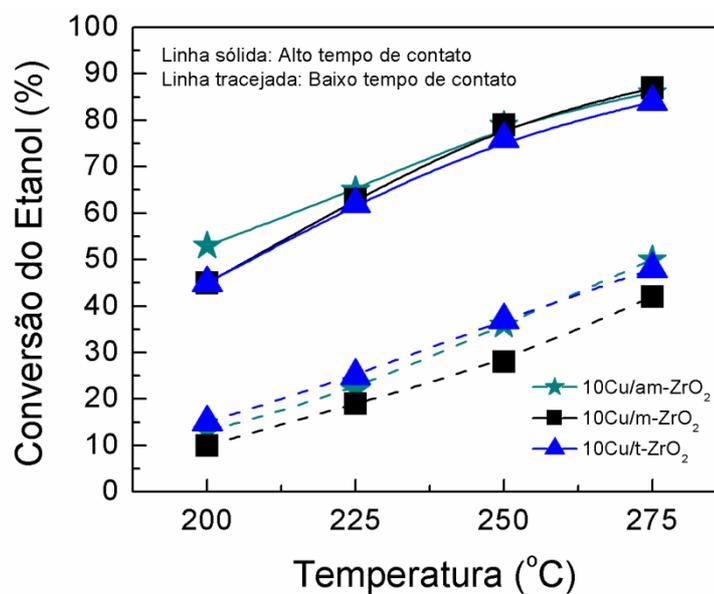


Figura 4. 31 - Efeito do tempo de contato na conversão do etanol nos catalisadores Cu/ZrO₂. ($P_{EtOH} = 37,4$ kPa).

Como pode ser visto na fig. 4.32A, o acetato de etila é produzido nos experimentos cujo tempo de contato é maior. Nos experimentos em baixo tempo de contato, a reação do etanol forma acetaldeído (Fig. 4.32B).

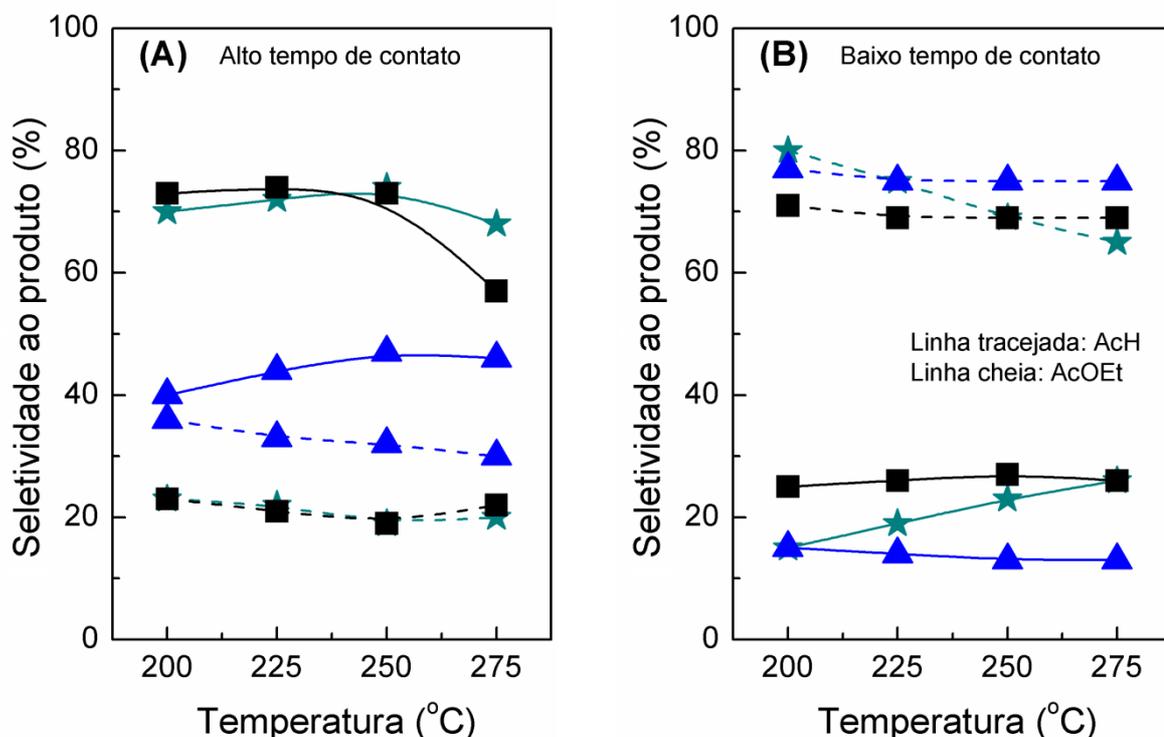


Figura 4. 32 - Efeito do tempo de contato na seletividade ao Acetato de etila e Acetaldeído. Alto tempo de contato (A) e Baixo tempo de contato (B) nos catalisadores (★) 10Cu/am-ZrO₂, (■) 10Cu/m-ZrO₂, (▲) 10Cu/t-ZrO₂. ($P_{EtOH} = 37,4$ kPa).

A formação do acetato de etila mostrou forte dependência com relação ao tempo de contato (ver Tab. 4.9). Por exemplo, a 200 °C e com alto tempo de contato ($W/F = 38$ min), o catalisador 10Cu/am-ZrO₂ mostrou um incremento de 350% na atividade e na seletividade ao acetato de etila comparado com aqueles obtidos em baixo tempo de contato ($W/F = 1,2$ min). Em todo o intervalo de temperatura, os catalisadores Cu/ZrO₂ apresentaram um incremento entre 120% e 350% na seletividade ao acetato de etila em alto tempo de contato em comparação com os obtidos em baixo tempo de contato. Isto sugere que a formação de acetato de etila ocorra numa etapa lenta.

Na figura 4.33, todos catalisadores mostram aumento de velocidade de formação do acetaldeído e do acetato de etila com o aumento da temperatura reacional. O acetaldeído é rapidamente formado nos catalisadores Cu/ZrO₂.

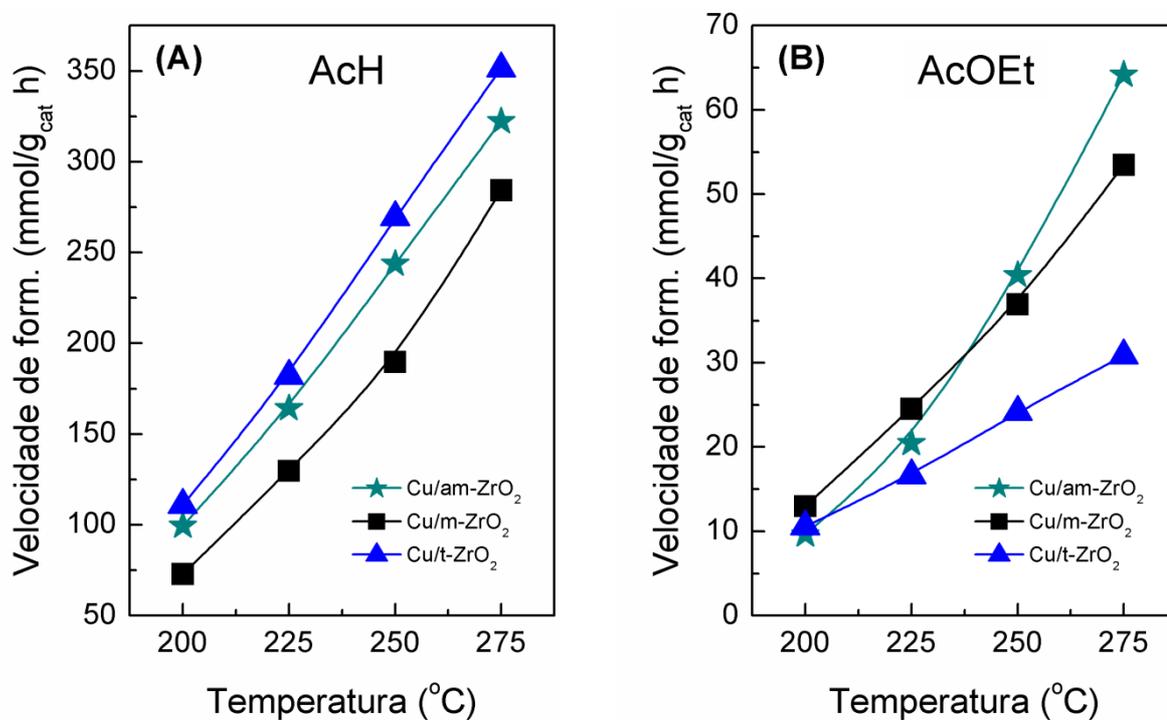


Figura 4. 33 - Velocidade de formação do acetaldeído (A) e do acetato de etila (B) nos catalisadores Cu/ZrO₂. ($W/F=1,2$ min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa).

Na figura 4.33A o catalisador 10Cu/t-ZrO₂ mostra a maior velocidade em desidrogenar o etanol para acetaldeído em todo intervalo de temperatura reacional. Por outro lado, a menor velocidade para a formação do acetato de etila é desenvolvida sobre os catalisadores 10Cu/t-ZrO₂. Um grande incremento na velocidade para formar o acetato de etila é observado no catalisador 10Cu/am-ZrO₂ sobretudo em temperaturas acima de 240 °C.

É possível notar semelhanças entre o comportamento do MEC/BOL e CROT nos catalisadores Cu/ZrO₂ na figura 4.34. Em alto tempo de contato, os produtos de condensação do acetaldeído caem pronunciadamente para o catalisador 10Cu/t-ZrO₂. Enquanto para os catalisadores 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ a seletividade não passa dos 5%.

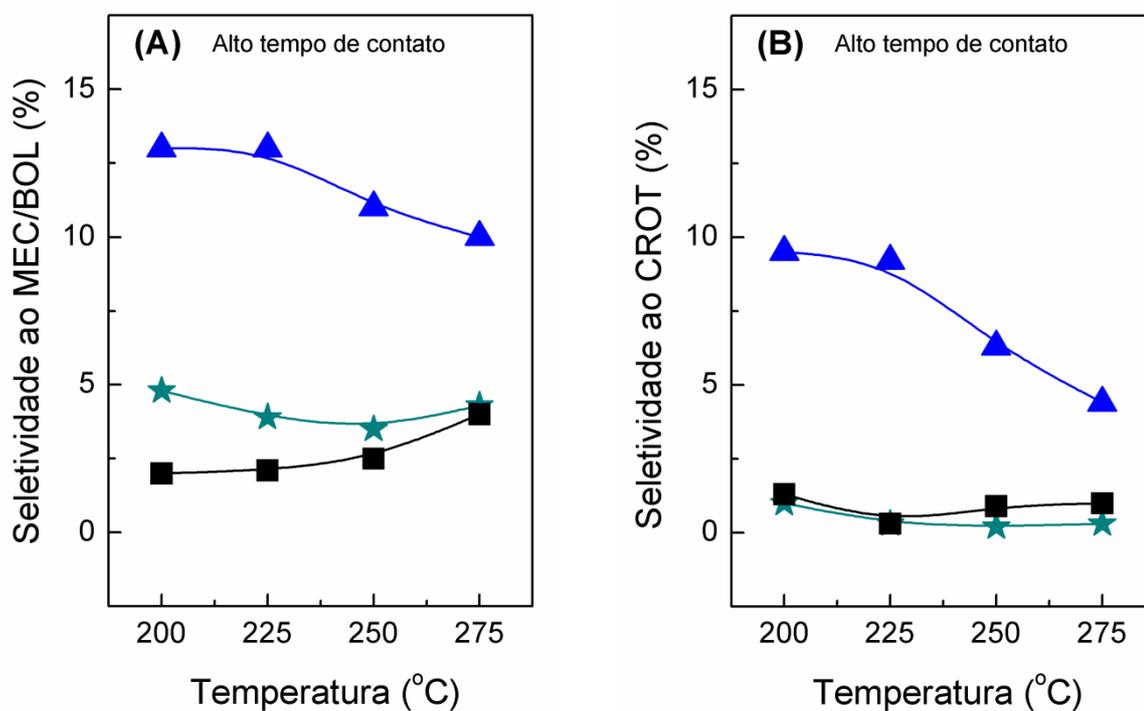


Figura 4. 34 - Seletividade ao MEC/BOL. (A) e ao CROT (B) nos catalisadores (★) 10Cu/am-ZrO₂, (■) 10Cu/m-ZrO₂, (▲) 10Cu/t-ZrO₂. ($W/F=38$ min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa).

As energias de ativação aparente – E_a (Tab. 4.10) para a formação de acetaldeído e acetato de etila foram calculadas pelo método gráfico de Arrhenius (Fig. 4.35), assumindo a velocidade observada de formação (r) como sendo a própria constante cinética. O fator pré-exponencial foi obtido através do coeficiente linear da curva de Arrhenius.

Tabela 4. 10 - Energia de ativação aparente e fator pré-exponencial da constante cinética.

Catalisador	E_a aparente (kJ/mol)		Fator pré-exponencial	
	AcH	AcOEt	AcH	AcOEt
10Cu/am-ZrO ₂	34	55	578,2	12088,4
10Cu/m-ZrO ₂	39	40	1366,5	383,7
10Cu/t-ZrO ₂	33	31	550,0	29,3

Obtidos a partir dos dados cinéticos nos experimentos ($W/F=1,2$ min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa).

A maior E_a para a formação do acetato de etila foi obtida para o catalisador 10Cu/am-ZrO₂. Uma elevada E_a corresponde a uma velocidade de reação que é muito sensível à temperatura (a curva de Arrhenius tem uma inclinação mais acentuada – Fig. 4.35B). De fato, esta alta sensibilidade para a formação do acetato de etila com o aumento da temperatura pode ser observada também pela Fig. 4.32B e 4.33B para o 10Cu/am-ZrO₂.

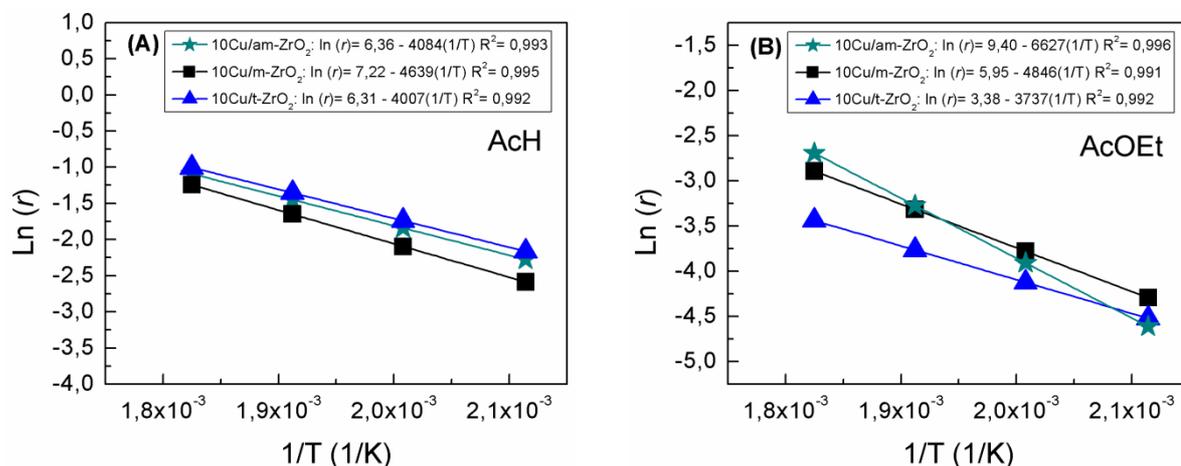


Figura 4. 35 - Gráfico de Arrhenius para formação do Acetaldeído (A) e Acetato de etila (B). (★) 10Cu/am-ZrO₂, (■) 10Cu/m-ZrO₂, (▲) 10Cu/t-ZrO₂. Obtidos em ($W/F=1,2$ min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa).

O catalisador 10Cu/t-ZrO₂ exibiu a menor E_a tanto para a formação do acetaldeído como para a formação do acetato de etila. Uma menor E_a indica que a variação da velocidade de reação também varia menos com a temperatura (neste caso a curva de Arrhenius tem uma inclinação menor). O elevado coeficiente linear da curva de Arrhenius para 10Cu/am-ZrO₂ revelou um fator pré-exponencial 31 vezes maior do que o 10Cu/m-ZrO₂ e 412 vezes maior do que o observado no 10Cu/t-ZrO₂, para a formação do acetato de etila.

A figura 4.36 mostra a estabilidade térmica dos catalisadores durante um ciclo de 12h envolvendo aumento de temperatura de 200 a 275 °C com subsequente retorno a 250 °C e 200 °C.

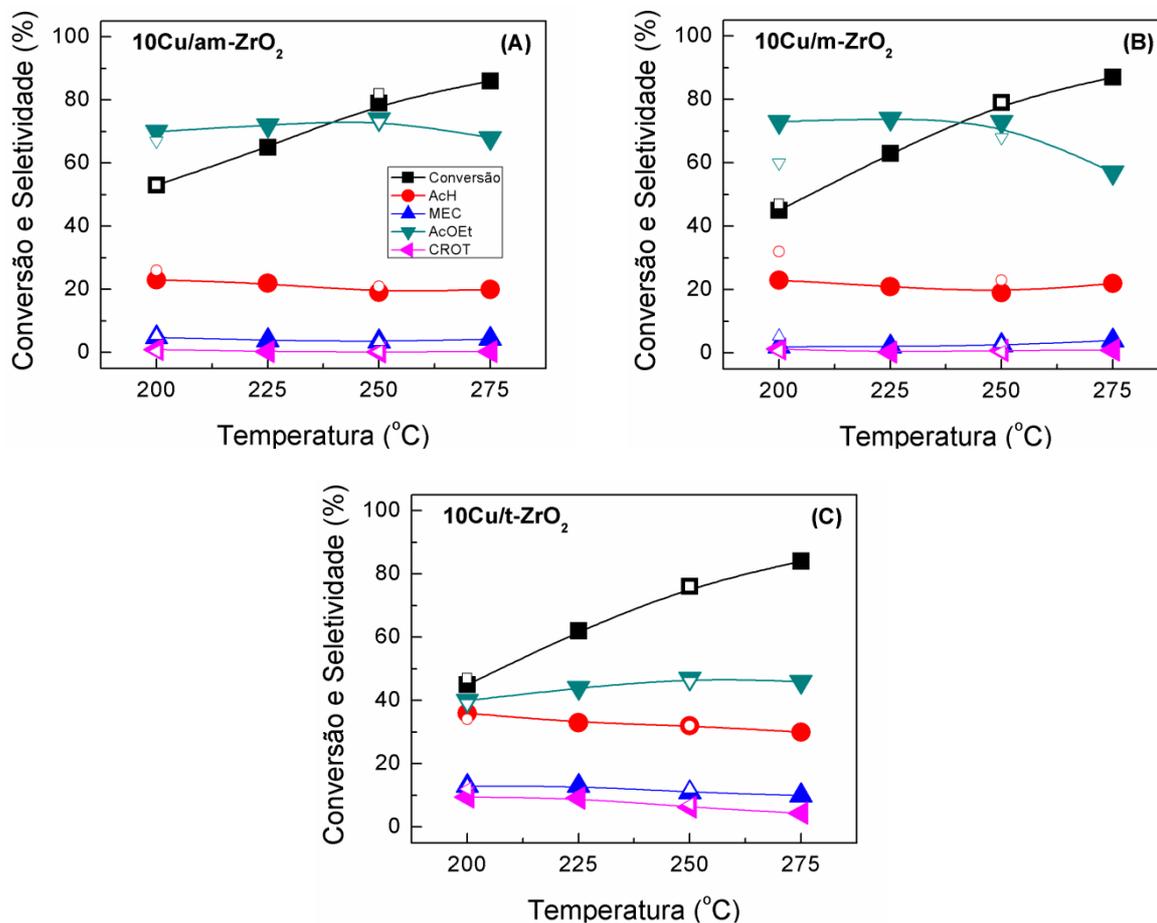


Figura 4. 36 - Estabilidade térmica dos catalisadores na reação do etanol durante um ciclo de 12h, 10Cu/am-ZrO₂ (A), 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ (B). ($W/F=38$ min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa).

Os pontos vazados representam a conversão e seletividades após retorno da temperatura final de 275 °C. Podemos observar que todos catalisadores mantiveram o nível de conversão do etanol no retorno de temperatura, tanto a 250 como a 200 °C. As amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ mostraram estabilidade na seletividade ao acetato de etila. Entretanto, a amostra 10Cu/m-ZrO₂ apresentou queda na seletividade ao acetato de etila, com incremento na formação do acetaldeído no retorno da temperatura.

Pela Fig. 4.37 podemos observar certa relação no aumento da seletividade à acetona (PROP) em detrimento da queda na seletividade ao acetato de etila nos catalisadores 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ com o aumento da temperatura reacional. A maior queda observada no catalisador 10Cu/m-ZrO₂ coincide com um aumento abrupto na formação da acetona.

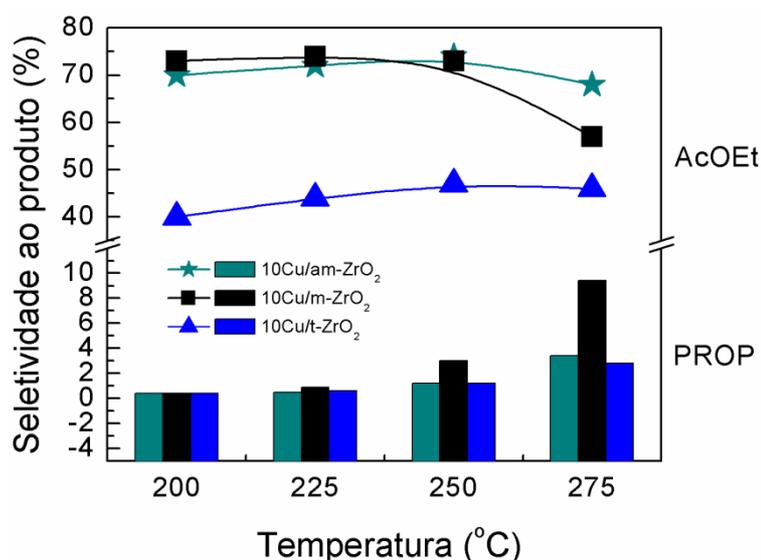


Figura 4. 37 – Aumento da seletividade à acetona (PROP) em função da perda de especificidade ao acetato de etila. (★) 10Cu/am-ZrO₂, (■) 10Cu/m-ZrO₂, (▲) 10Cu/t-ZrO₂. ($W/F=38$ min e $P_{EtOH} = 37,4$ kPa).

A tabela 4.11 mostra os resultados de teste catalítico realizado no catalisador de 10Cu/CeO₂. Os níveis de conversão do etanol operado com baixo tempo de contato são comparáveis com a reação do etanol nas mesmas condições de ($W/F=1,2$ min) apresentada na tabela 4.9. Contudo, neste catalisador observamos uma capacidade aumentada de formação da acetona (PROP). O aumento de temperatura de 200 para 275 °C, provoca um aumento de quase quatro vezes na seletividade à acetona, assim como um aumento acima de seis vezes na atividade do catalisador.

Tabela 4. 11 – Reação do etanol sobre catalisador 10Cu/CeO₂.

T (°C)	X (%)	Seletividade (%)							
		AcH	AcOEt	MEC/BOL	CROT	DEE	PROP	ETE	Outros*
200	11,3	62,6	23,8	3,9	0,7	1,5	6,9	-	0,6
225	21,5	53,2	18,9	10,0	2,9	0,9	10,4	-	3,7
250	41,6	38,5	21,2	10,3	3,7	1,0	16,2	-	9,1
275	68,7	18,8	21,4	9,3	3,6	0,8	26,8	0,7	18,6

Reação operada com baixo tempo de contato.

Os resultados de caracterização por DRX do catalisador 10Cu/CeO₂ está no Apêndice A.

A tabela 4.12 mostra o efeito da pressão parcial de etanol na quantidade de produtos de condensação aldólica, de desidratação do etanol e da água sobre catalisadores Cu/ZrO₂, encontrados no efluente de reação.

Tabela 4. 12 - Efeito da pressão parcial de etanol na quantidade de produtos de condensação aldólica, de desidratação do etanol e da água sobre catalisadores Cu/ZrO₂, encontrados no efluente de reação.

Catalisador	P_{EtOH} (kPa)	Quantidade PCD* (mols)				Qtde. Total PCD (mols)	Qtd. ÁGUA** (mols)	Razão ÁGUA: PCD
		MEC	CROT	DEE	ETE			
10Cu/am-ZrO ₂	7,02	60,3	-	-	-	60,3	271,0	4,5
	17,94	125,7	-	-	4,4	130,1	409,9	3,2
	37,42	78,5	10,9	6,6	4,8	100,9	339,7	3,4
	58,60	45,9	2,2	4,5	3,2	55,9	227,1	4,1
10Cu/m-ZrO ₂	7,02	37,2	3,4	-	-	40,6	126,6	3,1
	17,94	54,2	13,5	12,9	1,0	81,6	274,8	3,4
	37,42	65,8	26,1	14,3	2,3	108,5	499,5	4,6
	58,60	80,1	63,3	13,7	3,3	160,4	741,3	4,6
10Cu/t-ZrO ₂	7,02	149,4	39,9	7,5	3,7	200,6	541,4	2,7
	17,94	308,6	192,0	10,9	9,4	520,8	1148,7	2,2
	37,42	480,1	397,5	18,0	17,6	913,2	2017,8	2,2
	58,60	574,9	573,8	18,1	21,6	1188,3	2688,5	2,3

*PCD: quantidade aparente de produtos de condensação aldólica e de desidratação do etanol. ** quantidade molar aparente de água.

A quantidade total dos PCD aumenta em função da pressão parcial do etanol nos catalisadores 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂. Contudo, o catalisador 10Cu/am-ZrO₂ tem um comportamento diferente dos demais, mostrando um máximo na quantidade dos PCD observado à $P_{EtOH} = 17,94$ kPa. Observa-se uma estreita relação da presença da água e dos PCD no efluente de reação do etanol. Apesar de apresentar a maior quantidade total de PCD e consequentemente de água, a menor razão ÁGUA: PCD foi observada no efluente de reação do 10Cu/t-ZrO₂ comparada aos outros catalisadores.

Dentro do intervalo experimental avaliado no catalisador 10Cu/am-ZrO₂, a maior quantidade de água foi observada a $P_{EtOH} = 17,94$ kPa, mas a maior razão ÁGUA: PCD foi observada $P_{EtOH} = 7,02$ kPa. Em elevadas P_{EtOH} os catalisadores 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ apresentaram razão ÁGUA: PCD acima de 4.

Com a P_{EtOH} fixada em 37,42 kPa, observamos o efeito da temperatura na quantidade de produtos de condensação aldólica, de desidratação do etanol e da água sobre catalisadores Cu/ZrO₂ e Cu/CeO₂, encontrados no efluente de reação. Estes resultados estão na Tabela 4.13:

Tabela 4. 13 - Efeito da temperatura na quantidade de produtos de condensação aldólica, desidratação do etanol e da água sobre catalisadores Cu/ZrO₂ e Cu/CeO₂, encontrados no efluente de reação.

Catalisador	T (°C)	Quantidade PCD* (mols)				Qtde. Total PCD (mols)	Qtd. ÁGUA (mols)	Razão ÁGUA: PCD
		MEC	CROT	DEE	ETE			
10Cu/am-ZrO ₂	200	79,2	17,6	6,3	4,5	107,6	313,5	2,9
	225	47,1	4,0	3,8	4,6	59,6	197,1	3,3
	250	38,4	2,7	2,9	6,9	50,9	165,4	3,2
	275	40,3	2,7	0,5	10,3	53,8	168,6	3,1
	250(r)	33,4	2,8	2,0	5,5	43,7	164,5	3,8
	200(r)	27,3	2,0	1,9	-	31,2	119,8	3,8
10Cu/m-ZrO ₂	200	82,8	51,9	14,5	1,4	150,6	629,2	4,2
	225	33,4	5,3	7,6	2,5	48,9	154,6	3,2
	250	131,6	45,6	2,6	17,0	196,8	976,0	5,0
	275	203,4	48,6	0,0	37,8	289,8	989,1	3,4
	250(r)	151,3	17,9	14,9	17,1	201,2	999,6	5,0
	200(r)	40,4	5,2	7,0	-	52,7	168,5	3,2
10Cu/t-ZrO ₂	200	487,4	365,4	22,9	16,6	892,3	1953,3	2,2
	225	632,8	456,2	7,1	27,2	1123,3	2797,6	2,5
	250	543,8	301,3	20,5	33,9	899,5	2745,1	3,1
	275	514,0	224,0	137,4	52,7	928,0	2840,0	3,1
	250(r)	583,2	357,8	52,9	34,7	1028,7	2828,7	2,7
	200(r)	459,4	409,4	0,0	12,5	881,3	1780,4	2,0
10Cu/CeO ₂	200	84,5	15,6	32,3	-	132,4	260,7	2,0
	225	919,4	269,9	78,7	-	1268,1	328,3	0,3
	250	1113,2	393,5	113,3	-	1620,0	259,5	0,2
	275	1290,7	501,7	106,8	197,8	2097,0	512,8	0,2

*PCD: quantidade aparente de produtos de condensação aldólica e de desidratação do etanol. ** quantidade molar aparente de água; sufixo (r) indica retorno à temperatura.

A quantidade de água no efluente reacional aumenta do 10Cu/am-ZrO₂ < 10Cu/m-ZrO₂ < 10Cu/t-ZrO₂. No entanto, um comportamento curioso foi observado com relação à variação da quantidade de água e dos PCD no efluente reacional desses catalisadores. A razão ÁGUA: PCD corresponde a dizer que, quanto maior esta relação, maior seria a quantidade de água por PCD formado na reação do etanol.

Para o 10Cu/am-ZrO₂, percebe-se que esta relação permanece praticamente constante com o aumento de temperatura de reação, apenas um pequeno incremento nesta razão é observado no retorno de temperatura de 275 → 250 °C, e de 250 → 200 °C.

A razão ÁGUA: PCD no 10Cu/t-ZrO₂, aumenta de 2,5 para 3,1 com o aumento de temperatura de 225 → 250 °C, mas retorna à relação inicial de 2,7 na queda de temperatura de 275 → 250 °C.

Um comportamento análogo foi observado no 10Cu/m-ZrO₂, entretanto, constatou-se uma elevada razão ÁGUA: PCD de 5 (a 250 °C), muito acima do valor médio de 3 encontrado nos outros catalisadores.

A presença da água no efluente do catalisador 10Cu/CeO₂ decresce drasticamente com o aumento de temperatura reacional, partindo com uma razão ÁGUA: PCD igual a 2 (200 °C) indo a 0,2 (275 °C). A queda de cerca de 10 vezes da presença da água pode ter alguma relação com o aumento de quase quatro vezes na seletividade à acetona, que alcança valores próximos a $S_{PROP} = 27\%$ (Tab. 4.11).

Discussão

Pelo ajuste das curvas experimentais obtidas nos ensaios de EXAFS *ex situ*, observou-se que as distâncias de ligação do Cu-Cu das partículas nas amostras Cu/ZrO₂ reduzidas a 250 °C estavam idênticas ao da interação do Cu-Cu no padrão de cobre metálico. A interação do Cu-O nas amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ apresentaram distância de ligação muito próxima à observada no padrão de Cu₂O. Porém, o encurtamento das distâncias da ligação do Cu-Cu nessas amostras indica que a estrutura local em torno do Cu suportado difere do Cu₂O padrão. Pela Figura 4.38 podemos observar que o oxigênio causa um estiramento na distância de ligação Cu-Cu no Cu₂O de 2,54 para 3,03 Å, enquanto que na amostra 10Cu/t-ZrO₂ o provável efeito da manutenção da distância de 2,70 Å - de natureza mais próxima do Cu metálico - seria a presença de um tipo de oxigênio mais exposto (*label*). O mesmo efeito foi observado para o 10Cu/am-ZrO₂, contudo as espécies Cu¹⁺ superficiais se mostraram bastante estáveis. Não observou-se a interação do Cu-O por EXAFS *ex situ* no 10Cu/m-ZrO₂ ativo – dada à presença de partículas suficientemente grandes de cobre (as quais sobrepuseram o sinal de EXAFS das partículas pequenas).

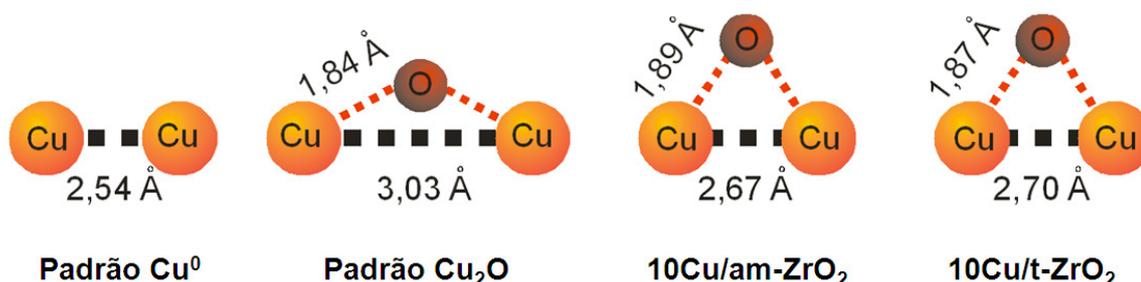


Figura 4. 38 – Ilustração das distâncias de ligação do Cu-O e Cu-Cu nos padrões Cu metálico e Cu₂O comparado às amostras 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂.

A evolução das curvas experimentais no espaço em R no ensaio de EXAFS *in situ* mostra que os aglomerados de cobre das amostras Cu/ZrO₂ apresentam dinâmicas nas interações do Cu-O e Cu-Cu distintas entre si, em tempo real durante RTP-H₂.

O resfriamento a temperatura ambiente (para a aquisição dos espectros *ex situ*), pode alterar o formato dessas curvas de EXAFS no espaço em R . Assim, as verdadeiras interações em tempo e temperatura real do Cu-O e do Cu-Cu podem não representar de forma fiel o catalisador ativo em condições reais de trabalho. Didaticamente os ensaios *ex situ* fariam analogia a uma fotografia (estática) enquanto os ensaios *in situ* estariam para uma filmagem (dinâmica) desses sólidos óxidos expostos a temperatura em condições reacionais.

Aceitando os dados de EXAFS *ex situ* como sendo a representação do catalisador em condições reais devemos considerar que a interação do oxigênio com o cobre do 10Cu/t-ZrO₂, não formaria ligação iônica com o mesmo, portanto não permitiria a transição na borda K do cobre do elétron $1s \rightarrow (4p_z + L)$ típica do Cu₂O padrão. A perturbação eletrônica causada por este oxigênio sobre o aglomerado de cobre seria posteriormente detectado por DRIFTS do CO. Neste caso, a banda de IV da carbonila formada com a superfície iônica do cobre no 10Cu/t-ZrO₂ apareceria na região limítrofe entre o Cu¹⁺ e o Cu⁰, o que na seção 4.2 denominamos de uma espécie Cu⁰ de elevada densidade eletrônica.

A presença das espécies Cu¹⁺ no 10Cu/am-ZrO₂ e no 10Cu/m-ZrO₂ poderia estar associada ao grau de dispersão da fase cobre nos respectivos suportes. O aumento no grau de dispersão da fase cobre nos suportes levaria a um aumento na energia de ligação do Cu e uma diminuição no valor de α_{Cu} das espécies de Cu suportadas.^{105; 132} Entretanto, por esta teoria não conseguiríamos explicar as espécies Cu¹⁺ na amostra reduzida de 10Cu/am-ZrO₂, que mostrou maior tamanho de partícula e menor razão Cu2p/Zr3d obtida pelos dados de XPS comparados à amostra reduzida de 10Cu/t-ZrO₂. Tampouco explicaria as espécies Cu¹⁺ encontrada na amostra reduzida de 10Cu/m-ZrO₂, cujo tamanho de partícula de cobre foi o maior dentre todas as outras duas amostras. Sugere-se, portanto, que as propriedades eletrônicas superficiais ativas do cobre suportado estejam associadas às propriedades de interface Cu-suporte de cada polimorfo da ZrO₂. O equilíbrio entre Cu⁰ e Cu¹⁺ encontrado na amostra reduzida de 10Cu/m-ZrO₂ seria característica intrínseca desta interface entre Cu-ZrO₂ que poderia explicar, por exemplo, o porquê desses catalisadores preparados com m-ZrO₂ seriam quase uma ordem de magnitude mais ativos para a síntese de metanol exibindo seletividades superiores ao metanol do que catalisadores com o mesmo teor de cobre superficial depositado sobre t-ZrO₂.^{52; 58} A interface entre Cu⁰ e Cu¹⁺ foi investigada por meio de cálculos DFT e mostrou a existência de uma ligação química contínua no par Cu-Cu₂O.¹³³ De acordo com os dados da literatura, o cobre oxidado pode ocorrer na interface entre a partícula metálica e o suporte óxido assim como sobre a superfície das nanopartículas de cobre.⁹⁴ Essa proporção de Cu⁰/Cu¹⁺ nas amostras de cobre suportados poderia ser atribuída a vários fatores, três dos quais envolveriam: (i) alterações no número de coordenação médio dos átomos do Cu devido a uma elevada razão área/volume; (ii) a diminuição na densidade eletrônica das partículas de cobre suportadas em comparação ao cobre mássico e (iii) interações químicas metal-suporte.

Tanto as informações dos estados eletrônicos do cobre ativo nos catalisadores como os dados de propriedade de superfície ácido-base inerentes aos polimorfos da ZrO_2 obtidos por DRIFTS-CO apresentados na seção 4.2 sugerem estar em concordância com dados de XPS. No nível eletrônico do O 1s, XPS indicou a presença de espécies de oxigênio quimissorvido ou OH do tipo ponte para a amostra reduzida de $10Cu/m-ZrO_2$, enquanto as espécies do tipo OH terminal para $10Cu/t-ZrO_2$. Com o aumento da temperatura reacional, as espécies OH do tipo ponte ou o oxigênio quimissorvido ($10Cu/am-ZrO_2$ e no $10Cu/m-ZrO_2$) seriam decompostas, originando sítios ânions oxigênio ou vacâncias de oxigênio,¹²⁸ enquanto que as espécies OH do tipo terminal ($10Cu/t-ZrO_2$) originariam *cus* Zr^{4+} atribuídos aos centros ácidos de Lewis. De fato, duas espécies de íons Zr de diferentes densidades eletrônicas foram observados sobre a superfície das amostras reduzidas de Cu/ZrO_2 por XPS. A espécie I de Zr 3d observada para todas as amostras reduzidas se encontra na faixa da Zr^{4+} da ZrO_2 estequiométrica. O deslocamento para menor energia de ligação dessa espécie I da Zr 3d pode estar associado com buracos criados por vacâncias de oxigênio na amostra reduzida de $10Cu/am-ZrO_2$ e $10Cu/m-ZrO_2$, sugerindo a formação de sítios Zr com densidade relativamente mais elevada de elétrons.

O oxigênio fracamente ligado na superfície do cobre metálico (indicado por EXAFS) seria facilmente decomposto pela incidência dos fótons em experimentos de XPS, daí a observação de apenas cobre metálico na superfície do $10Cu/t-ZrO_2$. Uma ilustração desse efeito pode ser observada na Fig. 4.39. Esta consideração vem do fato de que espécies do cobre oxidado podem sofrer fotoredução na câmara de vácuo devido a incidência de raios X.¹³⁴ Experimentalmente observamos uma certa degaseificação na câmara principal do equipamento de XPS, o que poderia ser causada pela formação de espécie O_2 gasosa.

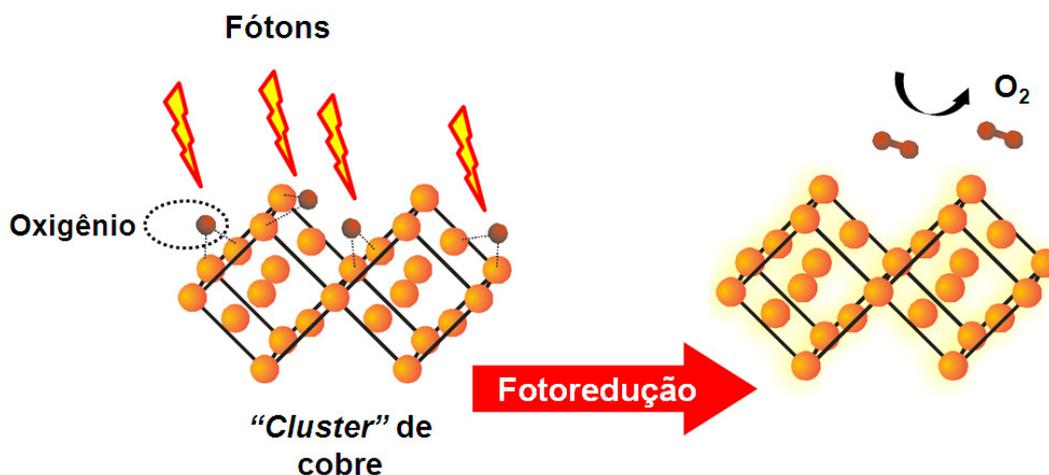


Figura 4. 39 - Ilustração esquemática da fotoredução do cobre suportado na $t-ZrO_2$ submetido aos experimentos de XPS.

De forma que uma interação maior do oxigênio com o cobre metálico não apenas mudaria seu estado de oxidação para Cu^{1+} , como o deixaria mais estável nas mesmas condições sujeitas à fotoredução no experimento de XPS. Por isso, observaríamos Cu^{1+} dominante e estável na superfície do $10\text{Cu}/\text{am-ZrO}_2$, assim como uma fração menor dessa espécie em equilíbrio com o Cu^0 na superfície do $10\text{Cu}/\text{m-ZrO}_2$. Sugere-se que o suporte desempenhe algum efeito de estabilização deste oxigênio interagido com o cobre. Foi apresentado na seção 4.1 que a propriedade catalítica do Cu/ZrO_2 em transformar etanol diretamente a acetato de etila sugere receber forte influência do estado eletrônico da fase cobre bem como da interface Cu-ZrO_2 . Nesta última seção observamos que a interação do Cu-O na estrutura do aglomerado de cobre suportado pode ser responsável pela modificação na sua densidade eletrônica local. A combinação de estado eletrônico e densidade eletrônica das partículas de cobre suportadas assim como as propriedades ácido-base devido ao suporte, por sua vez, determinariam o tipo de produto de reação do etanol. A reação do etanol serviria para provar a estrutura local e a propriedade eletrônica do cobre no Cu/ZrO_2 .

Os catalisadores Cu/ZrO_2 não revelaram dependência de área específica BET na atividade para transformar o etanol. Mesmo com variação em suas propriedades texturais, os catalisadores Cu/ZrO_2 apresentaram mesmo nível de conversão do etanol tanto em baixo como em alto tempo de contato. Contudo, os testes catalíticos mostraram que a especificidade para o acetato de etila é fortemente influenciada pelos diferentes tipos de sítios identificados nos Cu/ZrO_2 polimorfos. A variação da pressão parcial de etanol reagente na alimentação também evidenciou uma forte dependência das condições de processo na seletividade ao acetato de etila. É bem conhecido que o etanol é convertido através de quatro principais reações; (i) desidrogenação, (ii) acoplamento desidrogenativo, (iii) desidratação e (iv) hidrogenólise. A desidrogenação do etanol forma acetaldeído como produto primário.

Espécies Cu^0 no $\text{Cu}/\text{t-ZrO}_2$

O oxigênio fracamente ligado ao aglomerado de cobre metálico pode facilitar a reação do etanol para o acetaldeído. Guan et al.¹³⁵ reportaram que em presença de oxigênio a velocidade da desidrogenação do etanol é muito mais rápida. De fato, estudos em ciência de superfície tem demonstrado que o oxigênio co-adsorvido na superfície de metais de transição atue como uma base de Brønsted facilitando a quebra da ligação O-H.¹³⁶ Uma quebra subsequente da ligação C-H levaria ao acetaldeído. Segundo um trabalho do grupo de Lercher⁹⁴ a alta dispersão da fase cobre no suporte localizaria o oxigênio na superfície do aglomerado metálico. De forma análoga, podemos inferir na localização do oxigênio superficial à fase

cobre no 10Cu/t-ZrO₂ ativo, dada a elevada dispersão do cobre metálico sobre a t-ZrO₂ (observada por XPS e decomposição de N₂O). Portanto o oxigênio sendo *label* e fracamente ligado à superfície do cobre explicaria a maior velocidade de formação do acetaldeído no 10Cu/t-ZrO₂. A quantificação de espécies cobre observada por XANES durante RTP-ETOH mostra que na reação sobre o 10Cu/t-ZrO₂ o etanol se mostra ávido por oxigênio, mostrando uma transição quase que direta do CuO para Cu metálico.

A propriedade ácida da t-ZrO₂

Sítios ácidos de Lewis na superfície do 10Cu/t-ZrO₂, criados a partir da decomposição térmica de grupos OH do tipo terminal em centros espaçados de *cus* Zr⁴⁺ promoveriam a condensação do acetaldeído para CROT, MEC e BOL. A baixa razão ÁGUA: PCD no efluente de reação do 10Cu/t-ZrO₂, para um catalisador que apresenta como característica alta atividade e seletividade para produtos de condensação aldólica pode significar que as hidroxilas abstraídas nestes processos seriam prontamente consumidas para a regeneração dos grupos OH da ZrO₂. Azzam et al.¹³⁷ mostraram que CO₂ e H₂ também poderiam ser formados quando um pulso de CO fosse aplicado a catalisadores Pt/ZrO₂ mesmo na ausência de água. Neste caso, os grupos OH do suporte ZrO₂ seriam consumidos e conseqüentemente removido do suporte. Ao regenerar o suporte com N₂O ao invés de H₂O, resultando numa ZrO₂ livre de grupos OH, o CO foi capaz de remover o oxigênio do suporte resultando na formação de CO₂. Isto confirmaria a habilidade da ZrO₂ em fornecer tanto OH ou oxigênio em condições de reação de deslocamento água-gás (200-300 °C).¹³⁸ Portanto, poderia o mesmo mecanismo de fornecimento de OH ou oxigênio pela ZrO₂ atuar em nosso sistema catalítico do etanol.

Espécies Cu¹⁺ no Cu/am-ZrO₂

O oxigênio superficial ligado fortemente à superfície do cobre metálico mudaria seu estado eletrônico para Cu¹⁺. Como mostramos experimentalmente na seção 4.1, as espécies Cu¹⁺ também seriam altamente seletivas para a desidrogenação do etanol a acetaldeído. No 10Cu/am-ZrO₂, a falta de sítios ácidos de Lewis não favoreceria a elevada formação dos produtos de condensação aldólica tal como observado na 10Cu/t-ZrO₂. À medida que o etanol consumia o oxigênio do aglomerado de cobre do 10Cu/am-ZrO₂ ativo, mais sítios para a adsorção da acila (em pares Cu¹⁺/Cu⁰) seriam criados. A decomposição térmica do oxigênio ligado à am-ZrO₂ criariam ânions oxigênio ou vacâncias oxigênio que associados à propriedade eletrônica do cobre no 10Cu/am-ZrO₂ justificariam o alto incremento na formação do acetato de etila. Uma razão ÁGUA: PCD constante no efluente de reação do

10Cu/am-ZrO₂, sugere que o consumo das hidroxilas abstraídas nos processos de condensação aldólica e de desidratação do etanol ocorre em equilíbrio com a regeneração de sítios OH da ZrO₂ para todo intervalo de temperatura reacional. O oxigênio teria o papel de equilibrar a propriedade eletrônica do aglomerado de cobre superficial no catalisador Cu/ZrO₂. Entretanto, como partícipe da reação e dependendo da resistência à sua abstração da superfície do cobre ativo pelo meio reacional, o oxigênio poderia favorecer a produção do acetaldeído. O oxigênio da fase cobre no 10Cu/am-ZrO₂, ao ser consumido, elevaria a produção do acetato de etila pela sintonia de um estado eletrônico otimizado do cobre superficial.

Par Cu¹⁺/Cu⁰ e espécies Cu⁰ altamente ativas ao acetato de etila no Cu/m-ZrO₂

Podemos definir uma fração de oxigênio fortemente ligado ao cobre superficial no 10Cu/m-ZrO₂, haja visto a alta estabilidade do Cu¹⁺ em meio redutor, em equilíbrio às espécies Cu⁰. A transição mais lenta do CuO para o Cu metálico (observada por XANES durante RTP-EtOH) sugere a interação mais forte do oxigênio com a superfície do cobre no 10Cu/m-ZrO₂ em meio reacional comparado aos outros Cu/ZrO₂ polimorfos. Diferente do 10Cu/am-ZrO₂, a presença de espécies Cu¹⁺ no 10Cu/m-ZrO₂ não poderia ser atribuída ao efeito dispersivo, pois além de apresentar a menor dispersão aparente de cobre metálico, observou-se uma fase segregada de CuO sobre a m-ZrO₂ por DRX. Uma densidade eletrônica do cobre diferenciada no Cu/m-ZrO₂ sugere ser essencial para sua alta atividade e seletividade ao acetato de etila. Assim, a menor velocidade para formar o acetaldeído encontrada no 10Cu/m-ZrO₂ pode estar sendo obscurecida pelo seu rápido consumo na formação do acetato de etila. Embora o acetaldeído de alguma maneira participe da formação do acetato de etila, tudo indica que sua forma preferencial no meio reacional ocorra por mecanismo de difusão do tipo *spillover* entre os adsorbatos, ao invés da forma gasosa (na seção 4.1 observamos que o acetaldeído co-alimentado com o etanol favorecia mais a formação de produtos de condensação aldólica do que o próprio acetato de etila). Dessa forma, a reação ocorreria pela reação entre adsorbatos por mecanismo do tipo Langmuir–Hinshelwood. A velocidade de difusão do aldeído adsorvido deve ser determinada pela propriedade eletrônica do aglomerado de cobre em interface com a m-ZrO₂. Isto influenciaria o desempenho na formação do acetato de etila observado no 10Cu/m-ZrO₂. Uma espécie Cu⁰ de alta densidade eletrônica (menor do que a densidade eletrônica das espécies Cu⁰ encontrada no 10Cu/t-ZrO₂) também foi a denominação dada à carbonila formada com a espécies iônica de cobre no 10Cu/m-ZrO₂ ativo observado por DRIFTS do CO adsorvido.

A perda em especificidade ao acetato de etila do catalisador Cu/m-ZrO₂

Todos os catalisadores apresentaram estabilidade na conversão do etanol durante um ciclo reacional de 12 h envolvendo aumento de temperatura de 200 a 275 °C e retorno a 250 e 200 °C. Com exceção do 10Cu/m-ZrO₂, os catalisadores 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/t-ZrO₂ mostraram estabilidade térmica na formação do acetato de etila. A perda precoce na seletividade ao acetato de etila observada no 10Cu/m-ZrO₂ não seria devido ao efeito de aglomeração ou sinterização – já que os resultados de EXAFS não demonstraram um grande efeito de crescimento de partícula para o 10Cu/m-ZrO₂. Contudo, um aumento de temperatura acima de 240 °C poderia levar a perda de oxigênio do *bulk* da m-ZrO₂ causando uma diminuição na densidade eletrônica das espécies cobre superficiais altamente ativa para o acetato de etila.

O teste catalítico em alto tempo de contato nos catalisadores 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ revelaram uma relação entre perda de especificidade ao acetato de etila com aumento de seletividade à acetona. Observou-se um aumento de cerca de três vezes na seletividade à acetona pela elevação da temperatura na transição de 225 a 250 °C e na transição de 250 a 275 °C. A partir da resposta antagônica do catalisador 10Cu/m-ZrO₂ na produção de acetato de etila e acetona, realizamos uma análise comparativa com as propriedades do catalisador 10Cu/CeO₂ na reação do etanol, na tentativa de explicar o motivo que levava a essa perda de especificidade no 10Cu/m-ZrO₂. O óxido de cério (CeO₂) é reconhecidamente um promotor ou suporte cuja característica principal é sua elevada capacidade de armazenamento de oxigênio e facilidade no ciclo redox de Ce⁴⁺/Ce³⁺. E, na literatura, foi reportado a capacidade de catalisadores CuO/CeO₂ em formar acetona a partir do etanol em meio aquoso.¹³⁹

Elliott e Pennella¹⁴⁰ propuseram um mecanismo de reação para a acetona sobre catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃. Segundo seus estudos, a acetona seria formada a partir da oxidação do acetaldol, CH₃CH(OH)CH₂CHO pelo oxigênio adsorvido na superfície do catalisador, O_(s). A espécie carboxilato adsorvido, CH₃CH(OH)CH₂CHOO(s) seria sequencialmente decomposta então em acetona, CO₂ e H₂:

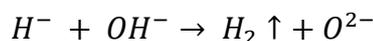


O oxigênio adsorvido no retículo poderia ser regenerado pela decomposição da água: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_{(\text{s})}$ ou pela dissociação do próprio: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_{(\text{s})}$, produzido pela formação da acetona. O subscrito (s) representa a espécie adsorvida superficialmente. De acordo com estudos de Nakamura et. al,¹⁴¹ a dissociação do CO_2 em CO e oxigênio adsorvido sobre a superfície do Cu(110) poderia ocorrer em nossas condições reacionais, contudo, com uma baixa probabilidade de dissociação entre 10^{-19} e 10^{-11} (por colisão com a superfície). E, a dissociação direta da H_2O seria cineticamente difícil de ocorrer nos sítios de Cu. Ao invés disso, existiria um caminho mais fácil para a transferência de prótons, que seria pela acoplagem de dois grupos hidroxila ($2\text{OH}_{(\text{s})} \rightarrow \text{O}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$) para se obter o oxigênio atômico no retículo (vide Fig. 4.40). De acordo com a sugestão experimental de Henderson,¹⁴² o acoplamento de grupos OH seria predominantemente o responsável pela formação do oxigênio superficial. Estudos envolvendo DFT em superfícies puras de Cu também tem salientado que o desproporcionamento do grupo OH é a rota preferencial à rota da dissociação da água.^{143; 144}

Uma análise no efluente de reação do catalisador 10Cu/CeO₂ revelou uma queda abrupta da razão ÁGUA: PCD de 10 vezes na transição de 200 para 225 °C, mesmo com a presença constante dos produtos de condensação aldólica e dos produtos de desidratação do etanol. Infere-se que os grupos OH devido às reações de condensação aldólica e de desidratação do etanol seja facilitador para a regeneração de sítios de oxigênio, pois ainda que a CeO₂ apresente um alto armazenamento de oxigênio, a reação é operada em condições não oxidativas. Estudando a adsorção de O₂ e sua difusão na superfície da CeO₂ (111) e (110), Chen et al.¹⁴⁵ observaram por método DFT + *U* que a presença de grupos OH além de facilitar a adsorção do oxigênio na CeO₂ ajuda a difundí-lo ao longo dos átomos de Ce superficiais, regenerando o oxigênio do *bulk* da CeO₂.

Na transição da temperatura de 225 → 250 °C, onde o catalisador 10Cu/m-ZrO₂ mostra sinal de perda de especificidade ao acetato de etila, a razão ÁGUA: PCD encontrada no efluente de reação mostra um incremento de 3,2 para 5. Nesta temperatura de 250 °C o mecanismo sugerido para a formação de água e do oxigênio adsorvido seria o do acoplamento de dois grupos OH (Fig.4.40) ocorrendo na superfície do cobre – o que explicaria a elevada formação de acetona no 10Cu/m-ZrO₂.

O subsequente aumento de $250 \rightarrow 275 \text{ }^\circ\text{C}$ parece ativar outro mecanismo de formação de oxigênio: neste caso uma hidroxila adsorvida no cátion Zr^{4+} reagiria com um íon hidrogênio atuando como base de Lewis,¹⁴⁶ adsorvido ao *cus* Zr^{3+} , desorvendo subsequentemente H_2 e um oxigênio ânion:



Contudo, este oxigênio gerado pelo mecanismo sobre a $m\text{-ZrO}_2$ seria prontamente consumido pelo acetaldol levando a formação de mais acetona. Este mecanismo proposto não leva a formação de água, isso explicaria a queda na razão ÁGUA: PCD de 5 ($250 \text{ }^\circ\text{C}$) para 3,4 ($275 \text{ }^\circ\text{C}$) no $10\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$, apesar do catalisador continuar a formar acetona.

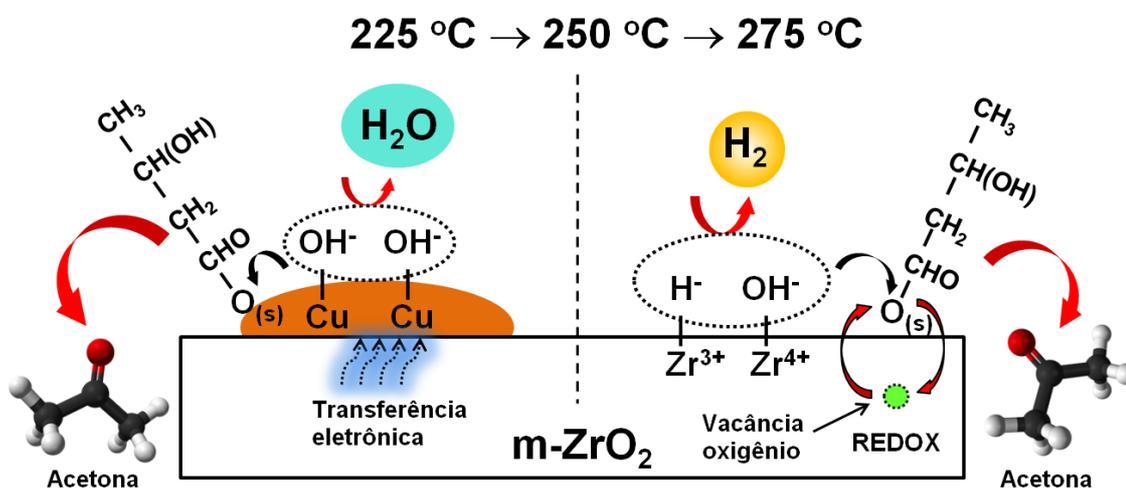


Figura 4. 40 - Ilustração esquemática dos mecanismos preferenciais de geração de oxigênio atômico pela reação da hidroxila sobre o cobre e sobre a superfície disponível da $m\text{-ZrO}_2$.

O retorno de $275 \rightarrow 250 \text{ }^\circ\text{C}$, e o aumento da razão ÁGUA: PCD de 3,4 para 5, confirma que nesta temperatura o acoplamento de grupos OH seja o mecanismo preferível para formação de oxigênio adsorvido. O oxigênio adsorvido no retículo, contudo, não seria eficaz ou suficiente para regenerar os sítios de oxigênio do *bulk* da $m\text{-ZrO}_2$, e como resultado apenas uma recuperação parcial na seletividade ao acetato de etila seria observada no $10\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$. A histerese na seletividade do acetato de etila se estenderia mesmo no retorno de $250 \rightarrow 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Com uma densidade eletrônica diminuída, o cobre ativo no catalisador $10\text{Cu}/m\text{-ZrO}_2$, passaria a formar mais acetaldol. Um possível experimento que poderia atestar esta suposição seria o estudo da reativação do catalisador com N_2O , por exemplo, na tentativa de forçar a migração do oxigênio superficial ao *bulk* da $m\text{-ZrO}_2$.

Avaliação dos catalisadores na formação do acetato de etila

Além de apresentar baixa seletividade e menor velocidade na formação do acetato de etila, o 10Cu/t-ZrO₂ forma uma quantidade expressiva de produtos de condensação aldólica, sobretudo MEC, que forma mistura azeotrópica com o acetato de etila (dificultando e encarecendo o processo de separação dos mesmos). O conhecimento dessa natureza do 10Cu/t-ZrO₂ é, portanto, muito importante para controle na síntese do catalisador Cu/ZrO₂ afim de evitar a formação da fase tetragonal da ZrO₂.

Os testes catalíticos de baixo tempo de contato do reagente com o leito de catalisador foram realizados para diferenciar a cinética de formação do acetato de etila nos Cu/ZrO₂ polimorfos. Neste quesito, até temperaturas de 240 °C, o 10Cu/m-ZrO₂ apresenta a maior seletividade e a maior velocidade de formação de acetato de etila. Porém, acima de 240 °C, o 10Cu/am-ZrO₂ mostra maior velocidade e estabilidade na formação do acetato de etila.

Em alto tempo de contato do etanol reagente com o leito de catalisador buscamos avaliar o desempenho dos catalisadores Cu/ZrO₂ polimorfos. Elevados rendimentos ao acetato de etila foram observados similarmente para o 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/m-ZrO₂. Contudo, no 10Cu/am-ZrO₂ observou-se uma seletividade um pouco maior ao MEC comparado ao 10Cu/m-ZrO₂. Dessa forma as melhores características na formação do acetato de etila encontrada em ambos os catalisadores 10Cu/am-ZrO₂ e 10Cu/m-ZrO₂ combinadas, representaria o catalisador ideal para a síntese direta de acetato de etila a partir do etanol.

Propriedades estrutural e eletrônica versus propriedade catalítica

As propriedades estrutural e eletrônica superficial dos Cu/ZrO₂ polimorfos são fortemente influenciadas pela interface estabelecida entre Cobre-suporte. E, testes catalíticos realizados nos diferentes Cu/ZrO₂ polimorfos mostram que a seletividade ao acetato de etila é dependente da propriedade dessas interfaces Cobre-suporte. A formação de sítios ativos de cobre pode se dar dinamicamente durante a reação do etanol pela redução de uma fração de espécies Cu¹⁺ provocando um efeito de ajuste na densidade eletrônica do cobre superficial observado no 10Cu/am-ZrO₂. No catalisador 10Cu/m-ZrO₂, as espécies Cu superficiais apresentam densidade eletrônica ideal para a adsorção da acila e do etóxido. Essas espécies Cu são formadas a partir da transferência eletrônica promovida pela m-ZrO₂ através do mecanismo redox. A predominância de espécies Cu⁰ em associação aos sítios ácidos de Lewis da 10Cu/t-ZrO₂ explicam sua alta seletividade aos produtos de condensação do acetaldeído. A especificidade dos catalisadores Cu/ZrO₂ polimorfos influenciada pela pressão parcial de etanol reagente indica a necessidade de um ambiente reacional rico em etanol para que o acetato de etila seja formado. O tempo de contato do etanol com o leito de catalisadores indica que o acetato de etila ocorre numa etapa mais lenta do que a formação do acetaldeído.

Sumário ilustrativo da seção 4.3:

A Fig. 4.41 ilustra esquematicamente as espécies cobre ativas nos catalisadores Cu/ZrO₂ polimorfos.

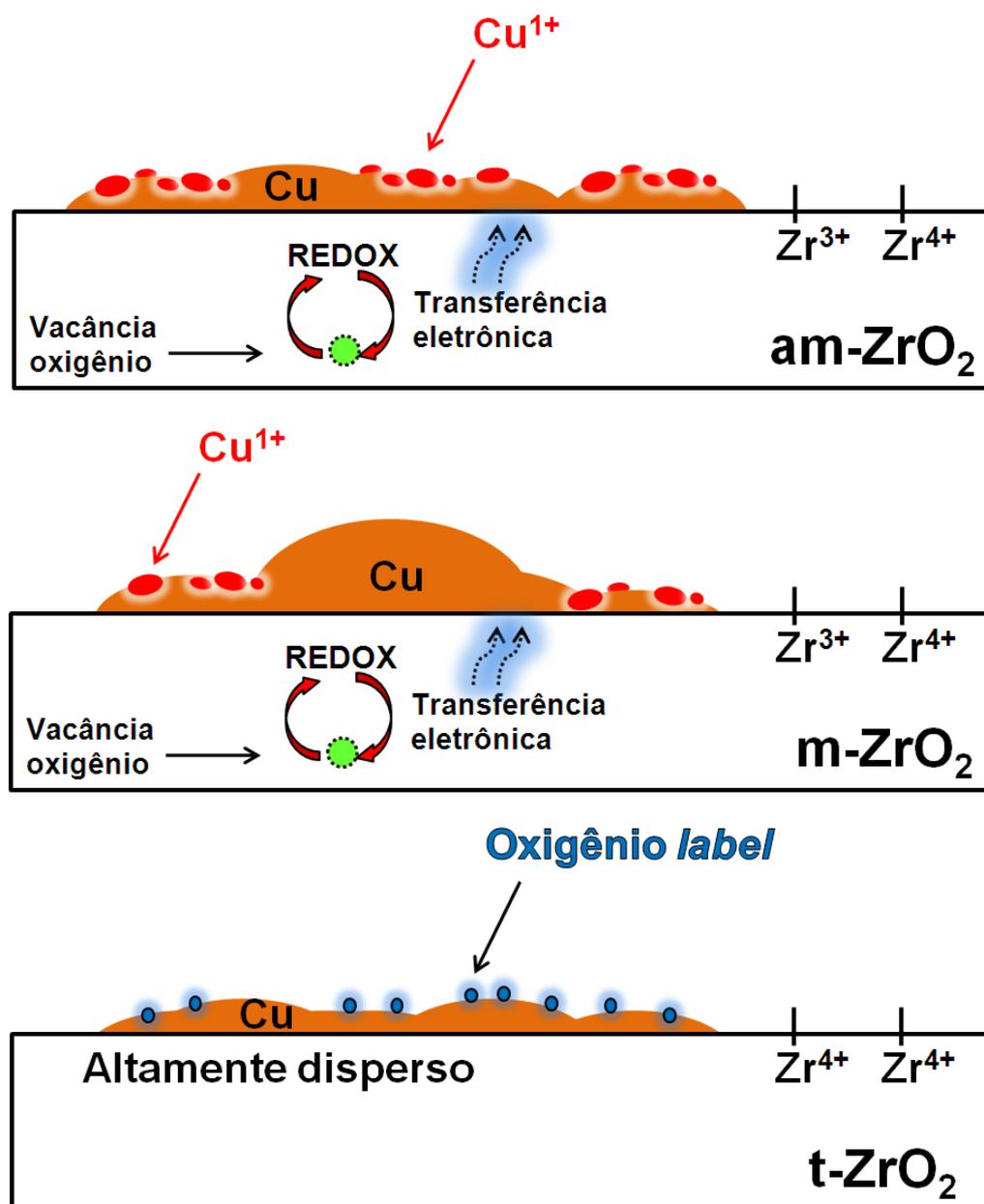


Figura 4. 41 - Ilustração dos sítios ativos nos Cu/ZrO₂ polimorfos.

Enquanto as espécies Cu¹⁺ formadas no 10Cu/am-ZrO₂, e no 10Cu/m-ZrO₂, sejam formadas devido à transferência eletrônica entre Cobre –suporte; no 10Cu/t-ZrO₂, observamos a presença de uma espécie Cu⁰ de alta densidade eletrônica formada por influência de uma alta dispersão da fase cobre no suporte t-ZrO₂. A predominância de Zr⁴⁺, no 10Cu/t-ZrO₂, determina sua propriedade ácida de Lewis.

Conclusão parcial

Observou-se que as propriedades catalíticas do Cu/ZrO₂ são determinadas pelas propriedades dos polimorfos da ZrO₂. A origem da propriedade de interface dos Cu/ZrO₂ polimorfos ativos deve ter ligação com a mobilidade e a forma como o Cobre está interagido com o oxigênio. Por meio do estudo da desativação do catalisador 10Cu/m-ZrO₂, foi possível observar que a formação de oxigênio atômico pode se dar de duas formas: por acoplamento de grupos hidroxilas ou por combinação de uma hidroxila com um íon hidrogênio atuando como base de Lewis.

4.4 – Efeito da dispersão das espécies ativas de cobre nos Cu/ZrO₂ polimorfos para a reação do etanol

A especificidade do Cu/ZrO₂ para o acetato de etila mostrou ser mais influenciada pelo tipo de sítio ativo formado devido à interação da fase cobre com cada um dos suportes polimorfos da ZrO₂ (ou seja, por suas propriedades de interface Cu-ZrO₂) do que pela área superficial específica de cada catalisador ou pela dispersão da fase de cobre metálico.

Poderíamos estudar o efeito dispersivo das espécies ativas de Cu suportadas nos polimorfos da ZrO₂ de duas maneiras: uma seria fixando a área superficial específica do suporte e variando o teor mássico de cobre suportado; a outra seria a fixação do teor, alterando-se, portanto, a área superficial específica do suporte.

Com a área superficial dos suporte fixados, alteramos o teor de cobre mássico em 5 e 20%, portanto um abaixo e outro acima dos 10% de cobre suportados nos polimorfos da ZrO₂ já estudados. E, para comparar o suporte comercial da m-ZrO₂ de ($S_{\text{BET}} = 92 \text{ m}^2/\text{g}$), sintetizamos um suporte m-ZrO₂ com ($S_{\text{BET}} = 176 \text{ m}^2/\text{g}$), designado m-ZrO₂ sint..

Os resultados da Figura 4.42A-C mostra que a mudança no teor da fase cobre entre 5 e 20% suportada nos diferentes polimorfos da ZrO_2 , não são significativos para alterar a conversão do etanol nos experimentos de baixo tempo de contato ($W/F = 1,2$ min). Em todos os experimentos o nível de conversão do etanol variou entre 10 e 60% (Tabela A.8 – Apêndice A).

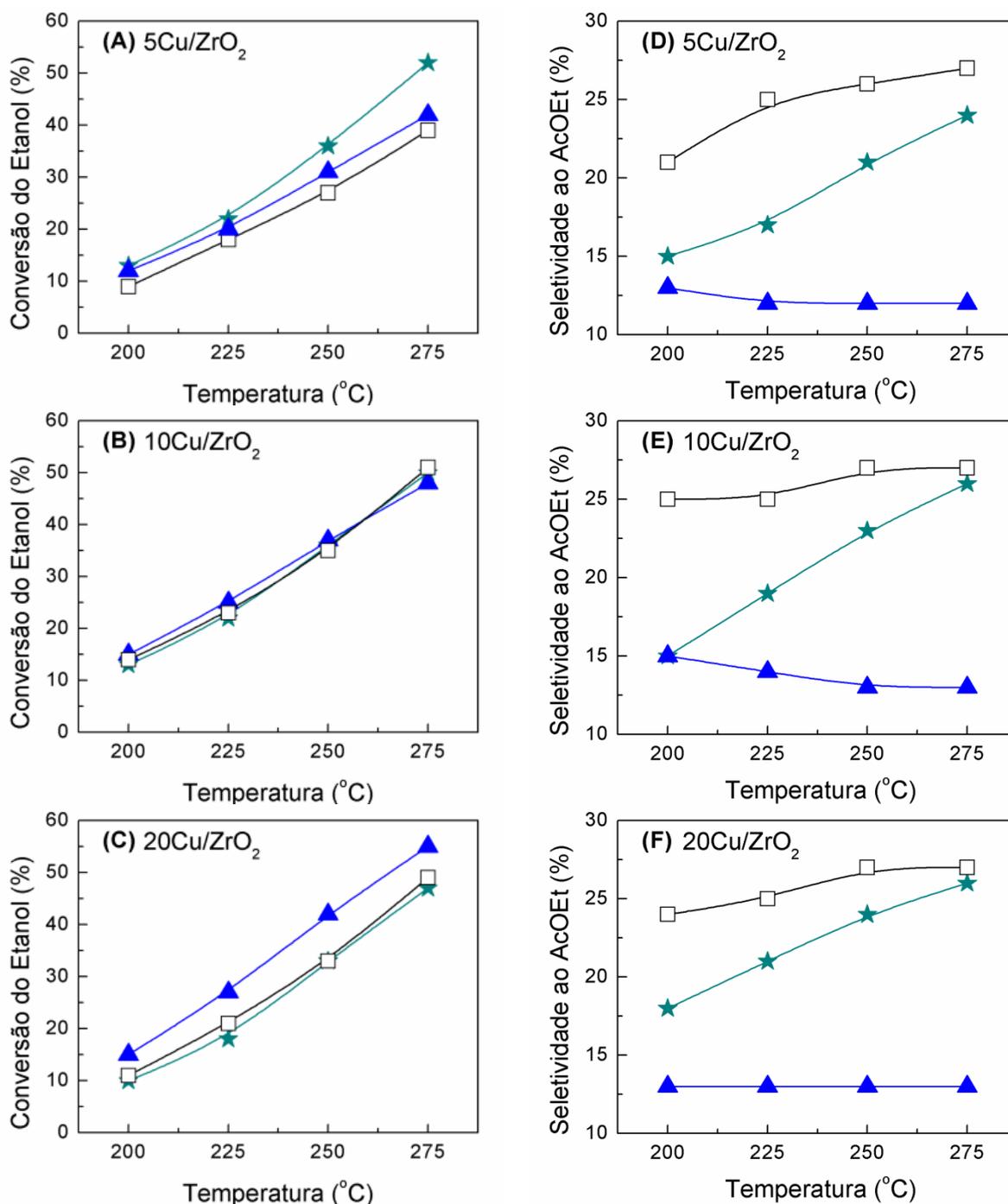


Figura 4. 42 - Efeito do teor da fase cobre na conversão do etanol e seletividade ao acetato de etila nos catalisadores 5Cu/ZrO₂ (A), 10Cu/ZrO₂ (B) e 20Cu/ZrO₂ (C). (★) Cu/am-ZrO₂, (□) Cu/m-ZrO₂ sint., (▲) Cu/t-ZrO₂. Experimentos com baixo tempo de contato ($W/F = 1,2$ min).

No intervalo de temperatura de 200 e 275 °C o comportamento dos catalisadores Cu/ZrO₂, independente do teor da fase cobre, demonstram ser equivalentes em relação à seletividade ao acetato de etila (Fig. 4.42D-F). Os catalisadores Cu/am-ZrO₂ continuam sendo os mais sensíveis à mudança de temperatura reacional na formação do acetato de etila. A mais elevada seletividade ao acetato de etila é observada para os catalisadores suportados na m-ZrO₂ em todos os teores de cobre, enquanto os catalisadores Cu/t-ZrO₂ continuam insensíveis a mudança no teor da fase cobre para a formação do acetato de etila.

A tabela 4.14 mostra que a velocidade de formação do acetato de etila nos catalisadores Cu/am-ZrO₂ e Cu/m-ZrO₂ continua sendo mais alta nos teores de 10% de cobre suportados.

Tabela 4. 14 - Efeito do teor da fase cobre na velocidade de formação de acetaldeído e do acetato de etila.

Catalisador	Velocidade (mmol/g _{cat} *h)							
	AcH				AcOEt			
	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C
5Cu/am-ZrO₂	100,8	160,0	239,4	326,9	9,6	18,4	36,0	60,4
10Cu/am-ZrO₂	99,1	164,1	243,7	322,6	9,6	20,4	40,4	64,1
20Cu/am-ZrO₂	76,4	130,3	223,6	304,9	8,9	18,3	40,1	61,1
5Cu/m-ZrO₂	64,2	120,1	172,2	246,7	9,4	21,6	33,8	50,6
10Cu/m-ZrO₂	96,5	154,9	232,5	330,1	17,1	28,2	46,3	66,7
10Cu/m-ZrO₂ com.*	72,9	129,8	189,8	284,3	13,0	24,6	36,9	53,5
20Cu/m-ZrO₂	78,7	141,5	219,6	313,3	13,0	25,5	43,6	64,1
5Cu/t-ZrO₂	91,6	146,4	223,4	300,8	7,4	11,6	17,7	24,2
10Cu/t-ZrO₂	111,1	182,1	269,5	351,8	10,6	16,7	24,0	30,8
20Cu/t-ZrO₂	119,1	200,4	297,8	385,6	10,1	17,9	27,3	36,0

*P*_{EtOH}: 37,42 kPa, (W/F = 1,2 min). Todos suportes (m-ZrO₂) de alta S_{BET}=176 m²/g, exceto * m-ZrO₂ comercial (S_{BET}=92 m²/g).

Comparando os dois catalisadores 10Cu/m-ZrO₂, um de (S_{BET}=76 m²/g) e outro de (S_{BET}=121 m²/g) podemos perceber um pequeno incremento na conversão do etanol no catalisador de maior área específica, pela Fig. 4.43A. Contudo, ao analisar a seletividade ao produto percebe-se que ambos apresentaram mesmo comportamento tanto na formação do acetaldeído como na formação do acetato de etila, como apresentado na Fig. 4.43B. A elevada área específica da m-ZrO₂ sint., porém, proporcionou maior exposição de sítios para a condensação do acetaldeído em crotonaldeído e MEC (vide Fig. 4.43C e D) comparado ao suporte m-ZrO₂ de menor área específica.

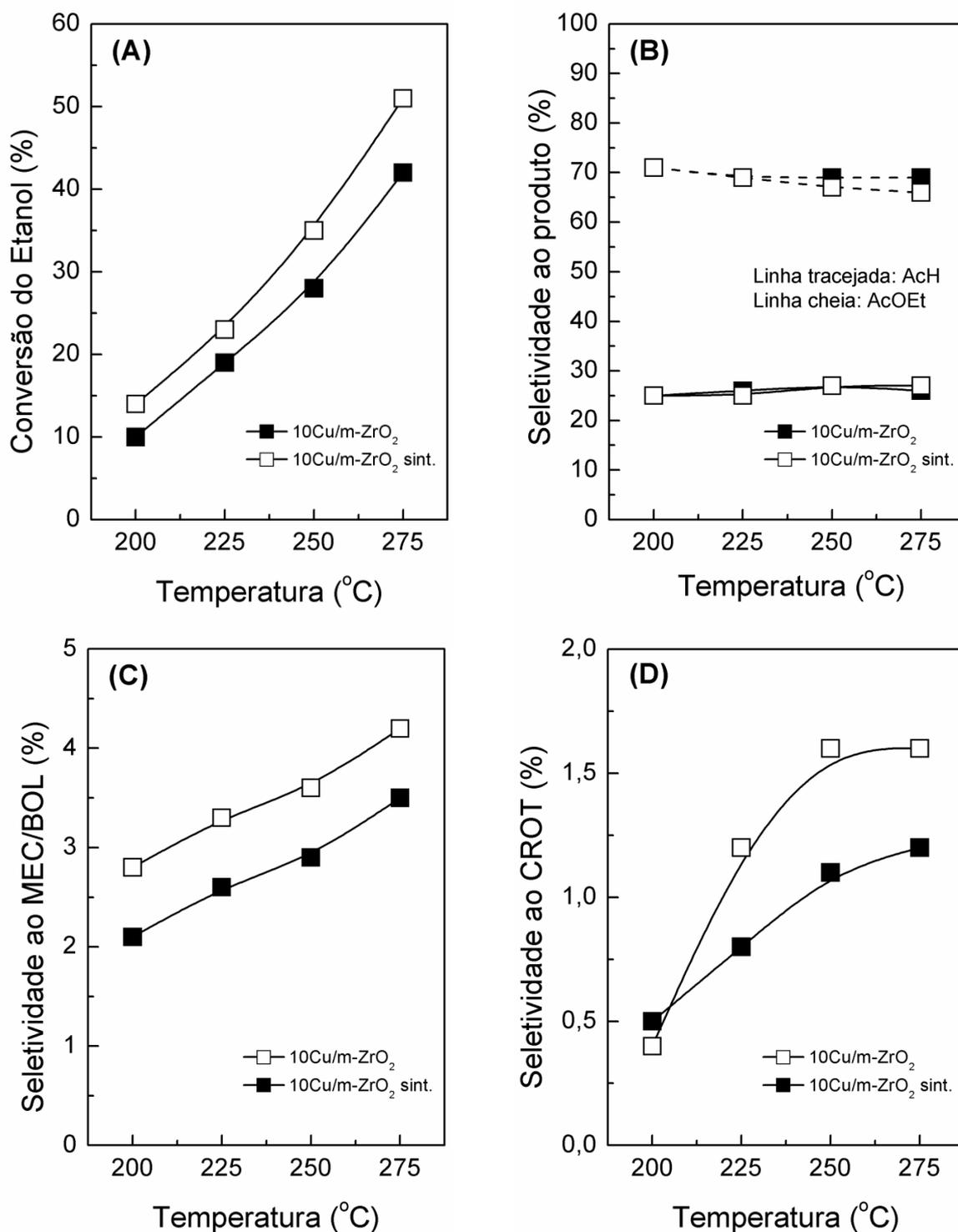


Figura 4. 43 - Efeito da área superficial do suporte m-ZrO₂ na conversão do etanol (A), seletividade ao Acetato de etila e Acetaldeído (B), ao MEC/BOL (C) e ao CROT (D).. (□) Cu/m-ZrO₂ sint., (■) 10Cu/m-ZrO₂. Experimentos com baixo tempo de contato ($W/F = 1,2$ min).

Dessa forma, podemos concluir que o incremento na área específica do suporte m-ZrO₂, além de não levar a um aumento significativo do etanol convertido, prejudica a fabricação do acetato de etila pela formação de mistura azeotrópica com o MEC.

Conclusão parcial

Testes catalíticos realizados nos catalisadores Cu/ZrO₂ variando o teor de cobre suportado em 5, 10 e 20%, assim como a comparação do efeito de dispersão em teor fixo de 10% de cobre no suporte m-ZrO₂ confirmam que o alto desempenho na formação do acetato de etila não ocorre devido à superfície da ZrO₂ ou à superfície do cobre mássico. Sugerindo que o acetato de etila seja formado preferencialmente na interface entre Cu-ZrO₂. O teor de cobre ao nível de 10% indica uma exposição otimizada desta interface Cu-ZrO₂ para a formação do acetato de etila.

4.5 – Avaliação dos efeitos difusivos nos catalisadores 10Cu/ZrO₂.

Esta seção é dedicada a mostrar os parâmetros calculados para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador. Detalhes das variáveis calculadas para a obtenção dos valores de variação de pressão e variação de temperatura assim como para o Critério de Weisz-Prater e o Critério de Weisz-Hicks podem ser encontradas no Apêndice B.

Estimativa da variação de pressão parcial sobre o filme - (Δp_A).

Em estudos experimentais sobre cinéticas, a questão que surge muitas vezes é se a variação da pressão parcial do reagente A (Δp_A) sobre a camada externa à superfície da partícula do catalisador pode ser desprezada. Esta verificação se faz necessária para saber a possibilidade da substituição da pressão parcial de A (p_A), do fluxo reagente, usado na expressão da velocidade de reação.

Estimativa da variação de temperatura sobre o filme - (ΔT).

A variação de temperatura (ΔT) sobre o filme é outro parâmetro de importância a ser calculado já que as reações catalíticas heterogêneas envolvem calor de adsorção entre o fluido “*bulk*” e a superfície do catalisador. Portanto, a medida da variação da temperatura sobre o filme é necessária para avaliar o quão significativo é o seu efeito sobre a reação.

Difusão interna de massa - (C_{WP}).

Para se determinar se a difusão interna está controlando a reação, utiliza-se o critério de Weisz-Prater (C_{WP}) que relaciona dois fatores importantes: o módulo de Thiele e fator de efetividade. E, para que os efeitos de transferência de massa interno não sejam significativos na reação o $C_{WP} \ll 1$.

Difusão interna de massa e calor - (C_{WH}).

Quando o calor de uma reação é elevado, o gradiente de temperatura na partícula do catalisador pode ter maior efeito na velocidade da reação do que o gradiente de concentração do reagente. Por outro lado, quando o calor de reação é baixo, as diferenças de temperatura no centro e na superfície do catalisador podem apresentar diferenças apreciáveis devido à baixa condutividade térmica da partícula sólida. Sendo assim, o efeito combinado da transferência de massa e de calor na velocidade da reação deve ser calculado. Utilizamos o Critério de

Weisz-Hicks (C_{WH}) sendo que este valor de $C_{WH} < 1$ definindo a condição sob a qual a reação está livre de efeitos difusivos significantes de massa e calor.

Pelas tabelas 4.15, 4.16 e 4.17 podemos acompanhar os parâmetros calculados para os catalisadores com teor de 10% em massa de cobre. Na tabela 4.15 as reações ocorreram em temperatura reacional isotérmica a 200 °C e sob um tempo de contato de 38 min com variação da pressão parcial do etanol reagente. Podemos observar que todos os parâmetros não indicam nenhuma variação de pressão ou temperatura significantes entre o fluido e a partícula de catalisador. Quanto aos critérios adotados para avaliação de difusão interna de massa bem como difusão interna de massa e calor, podemos observar que os valores calculados estão muito abaixo de 1, indicando que o catalisador está livre de efeitos difusivos internos significantes.

Tabela 4. 15 - Parâmetros para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.

Catalisador	P_{EtOH} [kPa]	Δp_A [kPa]	ΔT [°C]	C_{WP} [adim.]	C_{WH} [adim.]
10Cu/am-ZrO ₂	7,02	0,15	-0,44	2,60E-04	2,42E-04
	17,94	0,16	-0,47	3,12E-04	2,91E-04
	37,42	0,17	-0,47	3,32E-04	3,11E-04
	58,60	0,16	-0,45	2,86E-04	2,66E-04
10Cu/m-ZrO ₂	7,02	0,16	-0,45	2,73E-04	2,54E-04
	17,94	0,16	-0,44	2,77E-04	2,58E-04
	37,42	0,17	-0,45	2,84E-04	2,64E-04
	58,60	0,17	-0,45	2,94E-04	2,75E-04
10Cu/t-ZrO ₂	7,02	0,15	-0,53	4,00E-04	3,80E-04
	17,94	0,15	-0,48	2,82E-04	2,65E-04
	37,42	0,15	-0,46	2,49E-04	2,34E-04
	58,60	0,15	-0,45	2,28E-04	2,13E-04

Reação isotérmica a 200 °C com variação da Pressão parcial do etanol, operado com $W/F=38$ min.

Na tabela 4.16 as reações também ocorreram sob um alto tempo de contato de 38 min, entretanto com pressão parcial do etanol reagente fixado de 37,42 kPa, com variação da temperatura reacional.

Tabela 4. 16 - Parâmetros para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.

Catalisador	T [°C]	Δp_A [kPa]	ΔT [°C]	C_{WP} [adim.]	C_{WH} [adim.]
10Cu/am-ZrO₂	200	0,17	-0,47	3,38E-04	3,17E-04
	225	0,17	-0,53	5,31E-04	5,06E-04
	250	0,17	-0,58	9,44E-04	9,16E-04
	275	0,15	-0,61	1,31E-03	1,28E-03
10Cu/m-ZrO₂	200	0,16	-0,43	2,56E-04	2,38E-04
	225	0,18	-0,51	4,73E-04	4,50E-04
	250	0,16	-0,58	9,39E-04	9,11E-04
	275	0,14	-0,62	1,33E-03	1,30E-03
10Cu/t-ZrO₂	200	0,15	-0,46	2,48E-04	2,33E-04
	225	0,15	-0,55	4,48E-04	4,28E-04
	250	0,14	-0,60	7,42E-04	7,20E-04
	275	0,13	-0,63	1,14E-03	1,11E-03

Reação catalítica com pressão parcial do etanol a 37,42 kPa, operado com $W/F=38$ min.

Podemos observar um efeito maior da temperatura reacional comparado ao efeito da variação da pressão parcial de etanol na variação de temperatura entre o fluido e a partícula de catalisador assim como para os valores de C_{WP} e C_{WH} . Entretanto todos os parâmetros indicam estarem livres de efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.

A tabela 4.17 apresenta os resultados para as reações ocorrendo sob um baixo tempo de contato de 1,2 min e pressão parcial do etanol reagente fixado de 37,42 kPa, com variação da temperatura reacional.

Tabela 4. 17 - Parâmetros para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.

Catalisador	T [°C]	Δp_A [kPa]	ΔT [°C]	C_{WP} [adim.]	C_{WH} [adim.]
10Cu/am-ZrO ₂	200	0,90	-0,96	1,51E-03	1,35E-03
	225	1,35	-1,41	2,92E-03	2,65E-03
	250	1,75	-1,92	5,48E-03	5,08E-03
	275	1,95	-2,36	9,33E-03	8,80E-03
10Cu/m-ZrO ₂	200	0,78	-0,83	1,21E-03	1,08E-03
	225	1,22	-1,26	2,38E-03	2,15E-03
	250	1,55	-1,63	3,85E-03	3,53E-03
	275	1,77	-2,05	7,23E-03	6,78E-03
10Cu/t-ZrO ₂	200	1,01	-1,08	1,80E-03	1,64E-03
	225	1,43	-1,53	3,31E-03	3,06E-03
	250	1,73	-1,98	5,67E-03	5,32E-03
	275	1,87	-2,34	8,57E-03	8,14E-03

Reação catalítica com pressão parcial do etanol a 37,42 kPa, operado com $W/F=1,2$ min.

A ordem de grandeza dos valores calculados para Δp_A , C_{WP} e C_{WH} aumentaram cerca de uma ordem de grandeza comparado aos valores obtidos para a reação do etanol realizada em alto tempo de contato com o leito de catalisador. Dessa forma podemos concluir que o aumento da velocidade de fluxo do etanol reagente causa um maior distúrbio aos efeitos difusivos internos e externos do que o aumento de temperatura reacional.

Conclusão parcial

Embora todos os parâmetros indiquem os catalisadores estarem livres de efeitos difusivos internos e externos, ambos o tempo de contato e a pressão parcial do etanol exercem uma grande influência na seletividade ao acetato de etila. Assim a cinética na conversão do etanol não está obscurecida pelos gradientes de concentração e temperatura. Somente a etapa química é controladora da reação.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho permite concluir que:

Catalisadores Cu/ZrO₂ apresentam alta atividade e seletividade ao acetato de etila a partir da reação do etanol devido à combinação de propriedades eletrônicas do cobre e às propriedades de superfície ácido-base inerentes à ZrO₂. As propriedades superficiais ativas desse catalisador, por sua vez, sugerem ser determinadas pelo *bulk* da ZrO₂, pelo estabelecimento de uma interface Cu-ZrO₂ na qual, por meio do mecanismo redox, uma transferência eletrônica diferenciada do suporte para a superfície de cobre é criada.

A formação direta e eficiente de acetato de etila a partir do etanol depende de uma interface química entre Cu-ZrO₂. No entanto, a propriedade desta interface entre Cu-ZrO₂ é altamente influenciada pelo polimorfismo da ZrO₂. E, o melhor desempenho para a formação do acetato de etila foi encontrado no catalisador 10Cu/m-ZrO₂.

A origem da propriedade de interface do Cu-ZrO₂ estaria associada com a mobilidade e labilidade do oxigênio do *bulk* do catalisador. Por meio do mecanismo redox promovido pelas vacâncias oxigênio no am-ZrO₂ e no m-ZrO₂, uma transferência eletrônica entre Cu superficial e suporte seriam estabelecidas a ponto de formar espécies altamente ativas ao acetato de etila.

Comparando a seletividade aos produtos de condensação e de desidratação do etanol com a formação da acetona e de água no efluente reacional do 10Cu/m-ZrO₂, na temperatura de desativação do catalisador, foi possível concluir que a formação de oxigênio atômico pode se dar de duas formas: por acoplamento de dois grupos hidroxilas – com geração de água como subproduto; ou por combinação de uma hidroxila com um íon hidrogênio atuando como base de Lewis – gerando H₂. Em ambos processos, o oxigênio é prontamente consumido para a oxidação do acetaldol e subsequente formação da acetona, impedindo a regeneração eficaz do oxigênio do *bulk* da ZrO₂. A regeneração deste sítio de oxigênio permitiria a manutenção

do mecanismo redox - responsável pela transferência eletrônica entre fase Cu superficial e m-ZrO₂. E, a consequência dessa regeneração ineficaz teria como resposta a perda em especificidade ao acetato de etila do catalisador 10Cu/m-ZrO₂, em temperaturas acima de 250 °C.

Já para o catalisador 10Cu/am-ZrO₂, o aumento de temperatura em meio reacional redutor poderia ajustar a densidade eletrônica do cobre, permitindo também uma maior mobilidade de oxigênio, otimizando a transferência eletrônica do Cu-ZrO₂ e consequentemente sua propriedade para formar o acetato de etila. A forma com que o aglomerado de cobre se arranja localmente pode definir a resistência desse oxigênio em ser abstraído durante ativação em H₂ ou em meio reacional de etanol. Considerando que o oxigênio pertencente ao suporte determina a fase pelo qual a ZrO₂ se arranjará, e sua mobilidade, a transferência eletrônica entre o Cu-ZrO₂. Podemos sugerir que o oxigênio define a propriedade catalítica do Cu/ZrO₂.

Sugestões para trabalhos futuros:

Alguns pontos do trabalho ainda faltam ser resolvidos, por exemplo:

1) Os sólidos catalíticos não foram monitorados durante reação do etanol no modo “operando” utilizando pressão parcial do etanol acima da T ambiente com análise do efluente de reação com cromatografia a gás. Sugere-se, portanto, trabalhos nas linhas de Luz DXAS e XAFS1/XAFS2 do LNLS abordando esta temática;

2) A mobilidade do oxigênio do *bulk* do catalisador, nos diferentes Cu/ZrO₂ polimorfos poderia ser acompanhado por Quick EXAFS *in situ* (QEXAFS) nas bordas do Zr e do Cu simultaneamente, para a observação da interação Cu-O e Zr-O em tempo real durante RTP-H₂, bem como durante reação do etanol;

3) Uma técnica que vale ser explorada é a chamada Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure (SEXAFS) na borda do cobre, para observação da mudança estrutural localizada na superfície do catalisador;

4) Microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que vem sendo desenvolvida sobretudo em condições reacionais próximas do real, dessa forma poderíamos “filmar” em tempo e condições experimentais a dinâmica da interação do meio reacional com o sólido catalisador;

5) A recuperação do mecanismo redox nos catalisadores Cu/m-ZrO₂, após a reação do etanol, poderia ser estudada no modo “operando”, por meio de uso de agentes oxidantes do tipo N₂O e O₂ - nas linhas de Luz DXAS e XAFS do LNLS;

6) A investigação da reação do etanol no Cu/ZrO₂ através de monitoramento por DRIFTS e espectroscopia Raman ainda não foram realizadas, de modo que estes estudos poderiam mostrar de forma mais precisa os sítios preferenciais de adsorção dos intermediários para a formação do acetato de etila;

7) Outros sistemas reacionais tais como: a reação de deslocamento água-gás (WGS), oxidação preferencial do CO, reforma do metanol, entre outros podem ser explorados com o emprego do Cu/ZrO₂ como catalisador.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS

- ¹ Key World Energy Statistics. 2010. Disponível em: <
http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key_stats_2010.pdf>.
- ² GOLDEMBERG, J.; NEGRO, F. E. B. C. S. T. **Bioenergia no estado de São Paulo: situação atual, perspectivas, barreiras e propostas**. Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2008. 150
- ³ BASTOS, V. D. **ETANOL, ALCOOLQUÍMICA E BIORREFINARIAS**. BNDES Setorial. 25: 5-38 p. 2007.
- ⁴ TSUCHIDA, T. et al. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 2, p. 183-189, 2008.
- ⁵ BUTWILL, M. E.; ROCKENFELLER, J. D. Heats of combustion and formation of ethyl acetate and isopropyl acetate. **Thermochimica Acta**, v. 1, n. 3, p. 289-295, 1970.
- ⁶ RICHARDS, T. W.; DAVIS, H. S. The heats of combustion of benzene, toluene, aliphatic alcohols, cyclohexanol, and other carbon compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 8, p. 1599-1617, 1920.
- ⁷ JONES, R. **Ethyl Acetate As Fuel Or Fuel Additive**. USA: Lurgi PSI Inc. US20110296744 A1 2011.
- ⁸ INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 237, p. 53-61, 2002.
- ⁹ MORGENSTERN, D. A.; FORNANGO, J. P. Low-Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 4, p. 1708-1716, 2005.
- ¹⁰ SATO, A. G. et al. **PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE SUPOSTADO EM HIDROXIAPATITA, E SUA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DIRETA DE CROTONALDEÍDO A PARTIR DO ETANOL**. Brasil: André Gustavo Sato. PI 1001649-0 A2 2010.
- ¹¹ INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S. Direct Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol Carried Out under Pressure. **Journal of Catalysis**, v. 212, p. 207-215, 2002.

- 12 GASPAR, A. B. et al. The one-pot ethyl acetate syntheses: The role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes. **Applied Catalysis A: General**, v. 380, p. 113-117, 2010.
- 13 WANG, L. et al. Direct transformation of ethanol to ethyl acetate on Cu/ZrO₂ catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 101, p. 365-375, 2010.
- 14 COLLEY, S. W. et al. The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr₂O₃ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 236, p. 21-33, 2005.
- 15 SZYMANSKI, G. S.; RYCHLICKI, G.; TERZYK, A. P. Catalytic conversion of ethanol on carbon catalysts. **Carbon**, v. 32, n. 2, p. 265-271, 1994.
- 16 MATSUMURA, Y.; HASHIMOTO, K.; YOSHIDA, S. Selective dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over silicalite-1. **Journal of Catalysis**, v. 122, n. 2, p. 352-361, 1990.
- 17 HAO, Y.; TAO, L.; ZHENG, L. Ethanol dehydrogenation on silica pillared rectorite. **Applied Catalysis A: General**, v. 115, n. 2, p. 219-228, 1994.
- 18 CHLADEK, P. et al. Characterization of Copper Foam as Catalytic Material in Ethanol Dehydrogenation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, p. 917-924, 2007.
- 19 London Metal Exchange. 2012. Disponível em: < <http://www.lme.com/> >.
- 20 Kitco Metals Inc., 2012. Disponível em: < <http://www.kitco.com/> >.
- 21 SODESAWA, T. Dynamic change in surface area of Cu in dehydrogenation of methanol over Cu–SiO₂ catalyst prepared by ion exchange method. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 24, n. 3, p. 259-264, 1984.
- 22 AGRELL, J. et al. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 219, p. 389-403, 2003.
- 23 SHIMOKAWABE, M.; ASAKAWA, H.; TAKEZAWA, N. Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method. **Applied Catalysis**, v. 59, p. 45-58, 1990.
- 24 IWASA, N.; TAKEZAWA, N. Reforming of Ethanol–Dehydrogenation to Ethyl Acetate and Steam Reforming to Acetic Acid over Copper-Based Catalysts. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 64, p. 2619-2623, 1991.
- 25 INUI, K. et al. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 216, p. 147-156, 2004.
- 26 ZONETTI, P. C. et al. Chemicals from ethanol - The dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 334, p. 29-34, 2010.

- 27 GASPAR, A. B. et al. Chemicals from ethanol-The ethyl acetate one-pot synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 109-114, 2009.
- 28 SOMORJAI, G. A. **Introduction to surface chemistry and catalysis**. New York: Wiley-Interscience, 1994. 694 ISBN 0471031925.
- 29 BAO, X. et al. Interaction of oxygen with silver at high temperature and atmospheric pressure: A spectroscopic and structural analysis of a strongly bound surface species. **Physical Review B**, v. 54, n. 3, p. 2249-2262, 1996.
- 30 MAVRIKAKIS, M.; HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 13, p. 2819-2822, 1998.
- 31 SÁNCHEZ, A. B. et al. New supported Pd catalysts for the direct transformation of ethanol to ethyl acetate under medium pressure conditions. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 431-435, 2005.
- 32 SANCHEZ, A. B. et al. Direct transformation of ethanol into ethyl acetate through catalytic membranes containing Pd or Pd-Zn: comparison with conventional supported catalysts. **Green Chemistry**, v. 13, n. 9, p. 2569-2575, 2011.
- 33 RAICH, B. A.; FOLEY, H. C. Ethanol Dehydrogenation with a Palladium Membrane Reactor: An Alternative to Wacker Chemistry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 3888-3895, 1998.
- 34 CHURCH, J. M.; JOSHI, H. K. Acetaldehyde by Dehydrogenation of Ethyl Alcohol. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 43, n. 8, p. 1804-1811, 1951.
- 35 BUSSI, J. et al. Catalytic transformation of ethanol into acetone using copper-pyroclore catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 172, n. 1, p. 117-129, 1998.
- 36 LIPPITS, M. J.; NIEUWENHUYS, B. E. Direct conversion of ethanol into ethylene oxide on copper and silver nanoparticles: Effect of addition of CeO_x and Li₂O. **Catalysis Today**, v. 154, n. 1-2, p. 127-132, 2010.
- 37 TAKESHITA, K.; NAKAMURA, S.; KAWAMOTO, K. Reduced Copper Catalyzed Conversion of Primary Alcohols into Esters and Ketones. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 51, p. 2622-2627, 1978.
- 38 MASTALIR, A. et al. Steam reforming of methanol over Cu/ZrO₂/CeO₂ catalysts: a kinetic study. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 464-475, 2005.
- 39 CHANG, F.-W.; KUO, W.-Y.; LEE, K.-C. Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, n. 2, p. 253-264, 2003.
- 40 BUENO, J. M. C.; ARAUJO, E. D. C.; PIRES, A. G. **Copper-based catalysts, process for preparing same and use thereof**. Brazil: Universidade Federal de São Carlos. WO2004080589-A2; BR200300729-A 2004.

- 41 CHEN, H.-W.; WHITE, J. M.; EKERDT, J. G. Electronic effect of supports on copper catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 99, p. 293-303, 1986.
- 42 SOTIROPOULOU, D.; LADAS, S. The growth of ultrathin films of copper on polycrystalline ZrO₂. **Surface Science**, v. 452, p. 58-66, 2000.
- 43 KELBER, J. A. et al. Copper wetting of α -Al₂O₃(0001): theory and experiment. **Surface Science**, v. 446, p. 76-88, 2000.
- 44 VIJAYAKRISHNANA, V.; RAO, C. N. R. An investigation of transition metal clusters deposited on graphite and metal oxide substrates by a combined use of XPS, UPS and Auger spectroscopy. **Surface Science Letter**, v. 255, p. L516-L522, 1991.
- 45 JIRKA, I. An ESCA study of copper clusters on carbon. **Surface Science**, v. 232, p. 307-315, 1990.
- 46 GUO, Q.; MØLLER, P. J. On the thermal stability of copper deposits on a (0001) sapphire surface. **Surface Science**, v. 244, p. 228-236, 1991.
- 47 MØLLER, P. J.; NERLOV, J. Ultrathin films of Cu on ZnO(110): growth and electronic structure. **Surface Science**, v. 307-309, p. 591-596, 1994.
- 48 MUÑOZ, M. C. et al. Adhesion at metal-ZrO₂ interfaces. **Surface Science Reports**, v. 61, p. 303-344, 2006.
- 49 JAENICKE, S. et al. Structural and Morphological Control in the Preparation of High Surface Area Zirconia. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, n. 3, p. 153-169, 2008.
- 50 NAVROTSKY, A. Energetic clues to pathways to biomineralization: Precursors, clusters, and nanoparticles. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 101, n. 33, p. 12096-12101, 2004.
- 51 _____. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism. **Geochemical Transactions**, v. 4, p. 34-37, 2003.
- 52 RHODES, M. D.; BELL, A. T. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts: Part I. Steady-state studies. **Journal of Catalysis**, v. 233, p. 198-209, 2005.
- 53 STICHERT, W. et al. Monoclinic and Tetragonal High Surface Area Sulfated Zirconias in Butane Isomerization: CO Adsorption and Catalytic Results. **Journal of Catalysis**, v. 198, p. 277-285, 2001.
- 54 XIE, S.; IGLESIA, E.; BELL, A. T. Water-Assisted Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation of ZrO₂ at Low Temperatures. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 2442-2447, 2000.

- 55 MA, Z.-Y. et al. Catalytic performance of copper supported on zirconia polymorphs for CO hydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 231, p. 75-81, 2005.
- 56 HERTL, W. Surface chemistry of zirconia polymorphs. **Langmuir**, v. 5, p. 96-100, 1989.
- 57 LI, W. et al. Facile Synthesis of Pure Monoclinic and Tetragonal Zirconia Nanoparticles and Their Phase Effects on the Behavior of Supported Molybdena Catalysts for Methanol-Selective Oxidation. **Langmuir**, v. 24, n. 15, p. 8358-8366, 2008.
- 58 RHODES, M. D.; POKROVSKI, K. A.; BELL, A. T. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts: Part II. Transient-response infrared studies. **Journal of Catalysis**, v. 233, p. 210-220, 2005.
- 59 BIANCHI, D. et al. Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: I. State of the catalyst surface before and after the adsorption of hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 101, p. 297-315, 1993.
- 60 JUNG, K.-D.; BELL, A. T. Role of Hydrogen Spillover in Methanol Synthesis over Cu/ZrO₂. **Journal of Catalysis**, v. 193, p. 207-223, 2000.
- 61 JUNG, K. T.; BELL, A. T. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 163, p. 27-42, 2000.
- 62 PEPPELEY, B. A. et al. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model. **Applied Catalysis A: General**, v. 179, n. 1-2, p. 31-49, 1999.
- 63 RODRIGUEZ, J. A. et al. Reduction of CuO in H₂: In Situ Time-Resolved XRD Studies. **Catalysis Letters**, v. 85, n. 3, p. 247-254, 2003.
- 64 CABALLERO, A. et al. An in situ XAS study of Cu/ZrO₂ catalysts under de-NO_x reaction conditions. **Journal of Catalysis**, v. 235, n. 2, p. 295-301, 2005.
- 65 RITZKOPF, I. et al. Decreased CO production in methanol steam reforming over Cu/ZrO₂ catalysts prepared by the microemulsion technique. **Applied Catalysis A: General**, v. 302, p. 215-223, 2006.
- 66 OGUCHI, H. et al. Cu₂O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 293, p. 64-70, 2005.
- 67 CEZAR, J. C. **Estudo das propriedades estruturais e magnéticas em materiais granulares por espectroscopia de absorção de raios X**. 2003. 202 (Doutorado). Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

- 68 BOITA, J. **Estudos *in situ* da formação de compostos de cobre nanoparticulados**. 2010. 87 (Mestrado). Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS
- 69 MAZALI, Í. O. **EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações**. 1998. 33 (Qualificação de doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
- 70 CHEN, Y.-W.; HO, J.-J. Dehydrogenation of Ethanol on a 2Ru/ZrO₂(111) Surface: Density Functional Computations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 6132 - 6139, 2009.
- 71 NATAL-SANTIAGO, M. A.; HILL, J. M.; DUMESIC, J. A. Studies of the adsorption of acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, and methyl trifluoroacetate on silica. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 140, n. 2, p. 199-214, 1999.
- 72 GURSAHANI, K. I. et al. Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, p. 369-392, 2001.
- 73 SANTIAGO, M. A. N. et al. Catalytic Reduction of Acetic Acid, Methyl Acetate, and Ethyl Acetate over Silica-Supported Copper. **Journal of Catalysis**, v. 193, p. 16-28, 2000.
- 74 VOLANTI, D. P. **Morfologias de óxido de cobre (II) na mesoescala: síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, mecanismo de crescimento e atividade catalítica na reação de desidrogenação do etanol**. 2011. 142 (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista - UNESP
- 75 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- 76 KUNG, H. H. Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis. In: (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. New York: Elsevier, v.45, 1989. p.1-285. ISBN 0-444-87394-5.
- 77 SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5^a edição. Rio de Janeiro - RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. 697 ISBN 007-059239-X.
- 78 PIRES, A. C. G. **Desidroacoplamento do etanol em acetato de etila sobre catalisadores Cu/ZrO₂**. 2003. 124 (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
- 79 FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3rd. New Jersey: Prentice Hall, 1999. ISBN 0-13-531708-8.
- 80 LOPEZ, O. W. P. **Desenvolvimento de catalisadores, modelagem cinética e modelagem de reator para a desidrogenação do 2-Butanol**. 2001. 219 (Doutorado).

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos.

- 81 FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical reactor analysis and design**. 2nd. New York: Wiley Series in Chemical Engineering, 1990. 664 ISBN 0-471-51044-0.
- 82 PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8th. McGraw-Hill, 2007. ISBN 978-0-07-142294-9.
- 83 REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. 4th. McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 1987. 741 ISBN 0-07-051799-1.
- 84 SATTERFIELD, C. N.; SHERWOOD, T. K. **The role of diffusion in catalysis**. Addison-Wesley Series in Chemical Engineering, 1963. 118
- 85 SLOCZYNSKI, J. et al. Reduction kinetics of CuO in CuO/ZnO/ZrO₂ systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 20, p. 4631-4640, 2003.
- 86 CHARY, K. V. R. et al. Characterization and Catalytic Functionalities of Copper Oxide Catalysts Supported on Zirconia. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 543-550, 2007.
- 87 KIM, J. Y. et al. Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 10684-10692, 2003.
- 88 YANG, F. et al. Autocatalytic Reduction of a Cu₂O/Cu(111) Surface by CO: STM, XPS, and DFT Studies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 17042-17050, 2010.
- 89 LIU, J. et al. Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO₂ catalysts used for the CO₂ + H₂ to methanol reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, p. 113-119, 2001.
- 90 ZHAO, Y.; TAO, K.; WAN, H. L. Effect of zirconia phase on the reduction behaviour of highly dispersed zirconia-supported copper oxide. **Catalysis Communication** 5, v. 5, p. 249-252, 2004.
- 91 WANG, Q.; HANSON, J. C.; FRENKEL, A. I. Solving the structure of reaction intermediates by time-resolved synchrotron x-ray absorption spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 23, p. 234502-7, 2008.
- 92 VAN STEEN, E. et al. Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Re-reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 8, p. 3575-3577, 2005.
- 93 SAIB, A. M. et al. Preparation and characterisation of spherical Co/SiO₂ model catalysts with well-defined nano-sized cobalt crystallites and a comparison of their stability against oxidation with water. **Journal of Catalysis**, v. 239, n. 2, p. 326-339, 2006.

- 94 KNAPP, R. et al. Water-gas shift catalysts based on ionic liquid mediated supported Cu nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 280-291, 2010.
- 95 DANDEKAR, A.; VANNICE, M. A. Determination of the Dispersion and Surface Oxidation States of Supported Cu Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 621-639, 1998.
- 96 HADJIIVANOV, K.; KNÖZINGER, H. FTIR study of CO and NO adsorption and coadsorption on a Cu/SiO₂ catalyst: Probing the oxidation state of copper. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 1132-1137, 2001.
- 97 DAVYDOV, A. A.; BUDNEVA, A. A. IR spectra of CO and NO adsorbed on CuO. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 25, n. 1, p. 121-124, 1984.
- 98 BIANCHI, D. et al. Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: III. Adsorption of carbon monoxide on copper containing solids. **Applied Catalysis A: General**, v. 112, p. 57-73, 1994.
- 99 POKROVSKI, K.; JUNG, K. T.; BELL, A. T. Investigation of CO and CO₂ Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia. **Langmuir**, v. 17, p. 4297-4303, 2001.
- 100 CERRATO, G. et al. A surface study of monoclinic zirconia (m-ZrO₂). **Surface Science**, v. 377-379, p. 50-55, 1997.
- 101 BACHILLER-BAEZA, B.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs. **Langmuir**, v. 14, p. 3556-3564, 1998.
- 102 COSIMO, J. I. D. et al. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 499-510, 1998.
- 103 FOSTER, A. S. et al. Structure and electrical levels of point defects in monoclinic zirconia. **Physical Review B**, v. 64, n. 22, p. 224108, 2001.
- 104 DURAN, R. M. **Desidroacoplamento do etanol para acetato de etila sobre catalisadores de cobre suportados**. 2000. 135 (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos.
- 105 ESPINÓS, J. P. et al. Interface Effects for Cu, CuO, and Cu₂O Deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS Determination of the Valence State of Copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ Catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 6921-6929, 2002.
- 106 SATO, A. G. et al. Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 122-126, 2012.
- 107 WOLLNER, A. et al. Characterization of mixed copper-manganese oxides supported on titania catalysts for selective oxidation of ammonia. **Applied Catalysis A: General**, v. 94, p. 181-203, 1993.

- 108 MOLODETSKY, I. et al. Energetics of X-ray-amorphous zirconia and the role of surface energy in its formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 262, p. 106-113, 2000.
- 109 ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L. Electrochemical features of zirconia polymorphs. The interplay between structure and surface OH species. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 465, p. 136-141, 1999.
- 110 SHIMIZU, K.-I. et al. Ligand field effect on the chemical shift in XANES spectra of Cu(II) compounds. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 5, p. 862-866, 2001.
- 111 PICKUP, D. M. et al. X-ray absorption spectroscopy and high-energy XRD study of the local environment of copper in antibacterial copper-releasing degradable phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 28-29, p. 3080-3087, 2006.
- 112 KAU, L. S. et al. X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper. Application to the type 3 site in *Rhus vernicifera* laccase and its reaction with oxygen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, p. 6433-6442, 1987.
- 113 GRUNES, L. A. Study of the K edges of 3d transition metals in pure and oxide form by x-ray-absorption spectroscopy. **Physical Review B**, v. 27, p. 2111-2131, 1983.
- 114 BOSTICK, B. C. et al. Record of redox status in laminated sediments from Lake Titicaca: A sulfur K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) study. **Chemical Geology**, v. 219, n. 1-4, p. 163-174, 2005.
- 115 CHOY, J.-H.; YOON, J.-B.; JUNG, H. Polarization-Dependent X-ray Absorption Spectroscopic Study of [Cu(cyclam)]²⁺-Intercalated Saponite. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 43, p. 11120-11126, 2002.
- 116 VELU, S. et al. XPS, XANES and EXAFS investigations of CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ mixed oxide catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, p. 1990-1999, 2002.
- 117 PENNER-HAHN, J. E. Characterization of “spectroscopically quiet” metals in biology. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 1-2, p. 161-177, 2005.
- 118 BIANCHI, D. et al. Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: II. Adsorption of carbon monoxide on pure zirconia and on zirconia containing zinc oxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 105, p. 223-249, 1993.
- 119 FURNARE, L. J.; VAILIONIS, A.; STRAWN, D. G. Polarized XANES and EXAFS spectroscopic investigation into copper(II) complexes on vermiculite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 22, p. 5219-5231, 2005.

- 120 STRIZHAK, P. et al. Geometric and electronic approaches to size effects in heterogeneous catalysis. **Kinetics and Catalysis**, v. 52, n. 1, p. 128-138, 2011.
- 121 NILSSON, A. et al. The electronic structure effect in heterogeneous catalysis. **Catalysis Letters**, v. 100, n. 3, p. 111-114, 2005.
- 122 VAN SANTEN, R. A. Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 1, p. 57-66, 2008.
- 123 OKAMOTO, Y. et al. XAFS study of zirconia-supported copper catalysts for the NO-CO reaction: Deactivation, rejuvenation and stabilization of Cu species. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, p. 3743, 1998.
- 124 POULSTON, S. et al. Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu₂O Studied Using XPS and XAES. **Surface and Interface Analysis**, v. 24, n. 12, p. 811-820, 1996.
- 125 ALEJO, L. et al. Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu-Zn-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 162, p. 281-297, 1997.
- 126 ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L. XPS characterization of sulphated zirconia catalysts: the role of iron. **Surface and Interface Analysis**, v. 30, p. 77-80, 2000.
- 127 YU, G. Q.; TAY, B. K.; ZHAO, Z. W. Structure and properties of zirconium oxide thin films prepared by filtered cathodic vacuum arc. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 81, n. 2, p. 405-411, 2005.
- 128 WU, G.-S. et al. Implication of the role of oxygen anions and oxygen vacancies for methanol decomposition over zirconia supported copper catalysts. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 2, p. 974-982, 2006.
- 129 NAVÍO, H. et al. Preparation and Physicochemical Properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ Prepared by a Sol-Gel Technique. **Langmuir**, v. 17, n. 1, p. 202-210, 2000.
- 130 MORANT, C. et al. An XPS study of the interaction of oxygen with zirconium. **Surface Science**, v. 218, n. 2-3, p. 331-345, 1989.
- 131 PETERSON, G. W. et al. Surface Chemistry and Morphology of Zirconia Polymorphs and the Influence on Sulfur Dioxide Removal. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 19, p. 9644-9650, 2011.
- 132 GRUENERT, W. et al. Structure, Chemistry, and Activity of Cu-ZSM-5 Catalysts for the Selective Reduction of NO_x in the Presence of Oxygen. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 10832-10846, 1994.
- 133 BLAJIEV, O. L.; HUBIN, A. Ab initio derivation of the electronic structure properties across the Cu-Cu₂O interface. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 4297-4307, 2005.

- 134 CHANQUÍA, C. M. et al. Nature and Location of Copper Nanospecies in Mesoporous Molecular Sieves. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 3, p. 1481-1490, 2010.
- 135 GUAN, Y.; HENSEN, E. J. M. Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: The effect of the gold particle size and the presence of oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 1–2, p. 49-56, 2009.
- 136 MIN, B. K.; FRIEND, C. M. Heterogeneous Gold-Based Catalysis for Green Chemistry: Low-Temperature CO Oxidation and Propene Oxidation. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2709-2724, 2007.
- 137 AZZAM, K. G. et al. Bifunctional catalysts for single-stage water–gas shift reaction in fuel cell applications.: Part 1. Effect of the support on the reaction sequence. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 153-162, 2007.
- 138 GRAF, P. O. et al. New insights in reactivity of hydroxyl groups in water gas shift reaction on Pt/ZrO₂. **Journal of Catalysis**, v. 262, n. 2, p. 181-187, 2009.
- 139 NISHIGUCHI, T. et al. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, n. 1–2, p. 273-277, 2005.
- 140 ELLIOTT, D. J.; PENNELLA, F. The formation of ketones in the presence of carbon monoxide over CuO/ZnO/Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 119, p. 359-367, 1989.
- 141 NAKAMURA, J.; RODRIGUEZ, J. A.; CAMPBELL, C. T. Does CO₂ dissociatively adsorb on Cu surfaces? **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 1, n. SB, p. SB149-SB160, 1989.
- 142 HENDERSON, M. A. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. **Surface Science Reports**, v. 46, n. 1–8, p. 1-308, 2002.
- 143 TANG, Q.-L.; LIU, Z.-P. Identification of the Active Cu Phase in the Water–Gas Shift Reaction over Cu/ZrO₂ from First Principles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 8423, 2010.
- 144 LIU, P.; RODRIGUEZ, J. A. Water-gas-shift reaction on metal nanoparticles and surfaces. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 16, p. 164705-8, 2007.
- 145 CHEN, H.-L.; CHEN, H.-T. Role of hydroxyl groups for the O₂ adsorption on CeO₂ surface: A DFT+U study. **Chemical Physics Letters**, v. 493, n. 4–6, p. 269-272, 2010.
- 146 TRUNSCHKE, A.; HOANG, D. L.; LIESKE, H. In situ FTIR studies of high-temperature adsorption of hydrogen on zirconia. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 91, n. 24, p. 4441-4444, 1995.

Apêndices

APÊNDICE A – Caracterização dos suportes puros e amostras em teores de 5, 10 e 20% de Cu/ZrO₂.

Ambas as zircônias comerciais (m- e t-ZrO₂) foram recebidas sob a forma de “*pellets*”. Esses materiais foram triturados em pistilo de ágata e peneirados em malha mesh 100, obtendo-se partículas iguais ou menores do que 150 µm. A técnica de ATG/ATD foi empregada com o objetivo de se estabelecer uma temperatura de tratamento para os suportes puros de ZrO₂ em pó, evidenciando a decomposição de algum componente orgânico ou água e mesmo para monitorar possíveis transição de fase cristalina.

No intervalo de temperatura de 20 a 400 °C as curvas de ATG mostram um total de perda de massa de 4% para a m-ZrO₂ e 6% para t-ZrO₂. De acordo com as curvas ATD da Fig. A.1 ambos os picos endotérmicos a 60 °C devem estar associados a decomposição de água e/ou algum aglomerante. A informação das curvas de ATD não indicam nenhuma transformação de fase para ambos os suportes de ZrO₂, demonstrando a estabilidade dos mesmos neste intervalo de temperatura experimental.

De posse destes resultados optou-se por tratar termicamente estes suportes em He puro a 400 °C durante 5 h, antes de prosseguir com a etapa de impregnação via úmida com precursores de cobre sobre os mesmos. Esta também foi a temperatura escolhida para a calcinação em fluxo de ar sintético super seco (100 mL/min) da ZrO₂ sintetizada por método sol-gel, na qual foi obtida a zircônia amorfa.

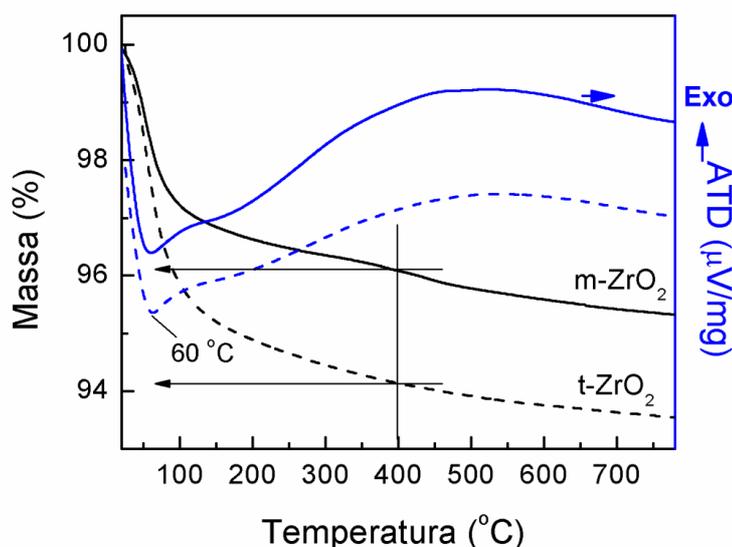


Figura A. 1 - Curvas ATG/ATD dos suportes comerciais, linha cheia (m-ZrO₂) e linha tracejada (t-ZrO₂).

A zircônia sintetizada por método hidrotérmico para obtenção de fase monoclinica (m-ZrO₂ sint.) também foi calcinada em ar sintético super seco a 400 °C permanecendo nesta temperatura por 5 h, nas mesmas condições que a am-ZrO₂.

Tabela A. 1 - Área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p), raio médio de poro para os catalisadores Cu/ZrO₂.

	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{poro} (cm ³ g ⁻¹)	Raio médio (Å)
am-ZrO ₂	376	0,59	62
m-ZrO ₂	92	0,28	121
m-ZrO ₂ sint.	176	0,26	58
t-ZrO ₂	152	0,19	50
5Cu/am-ZrO ₂	285	0,47	66
5Cu/m-ZrO ₂ sint.	154	-	-
5Cu/t-ZrO ₂	121	-	-
10Cu/am-ZrO ₂	265	0,43	65
10Cu/m-ZrO ₂	76	0,22	117
10Cu/m-ZrO ₂ sint.	121	0,23	77
10Cu/t-ZrO ₂	115	0,13	47
20Cu/am-ZrO ₂	216	-	-
20Cu/m-ZrO ₂ sint.	100	0,25	98
20Cu/t-ZrO ₂	102	0,12	49

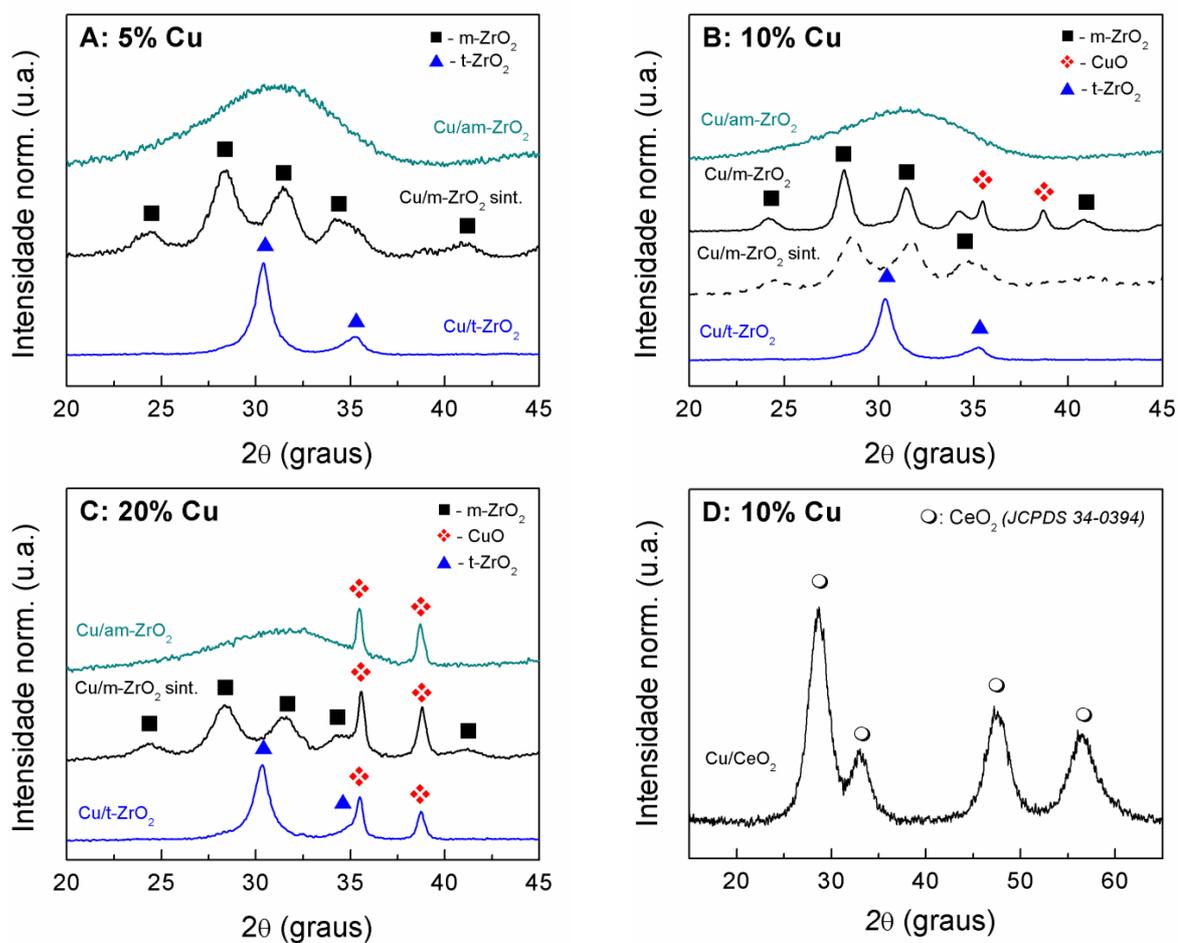


Figura A. 2 - Difratomogramas de raios X das amostras calcinadas frescas de Cu/ZrO₂ polimorfos variação do teor de Cu em massa de 5% (A); 10% (B), 20% (C) e 10% em CeO₂.

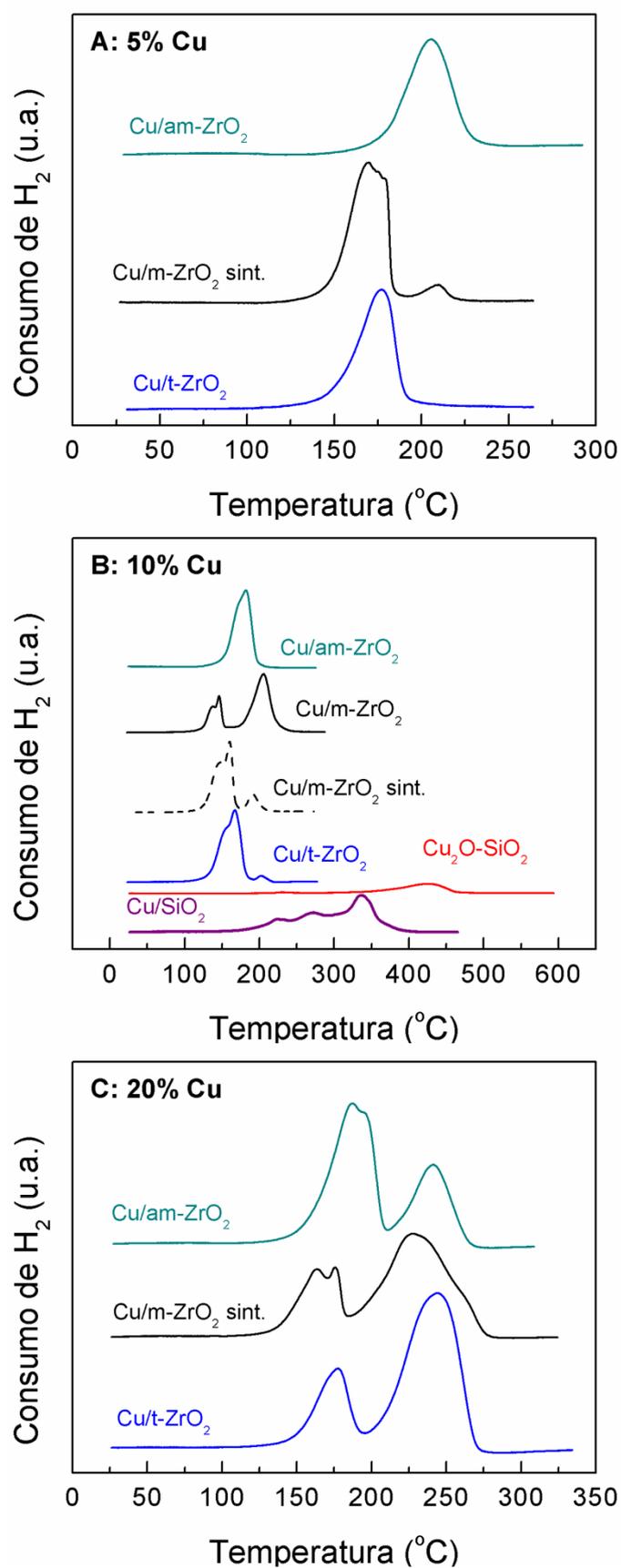


Figura A. 3 - Perfis de RTP-H₂ das amostras Cu/ZrO₂ e Cu/SiO₂ com diferentes teores de cobre 5% (a); 10% (b) e 20% (c) suportado nos polimorfos puros da ZrO₂.

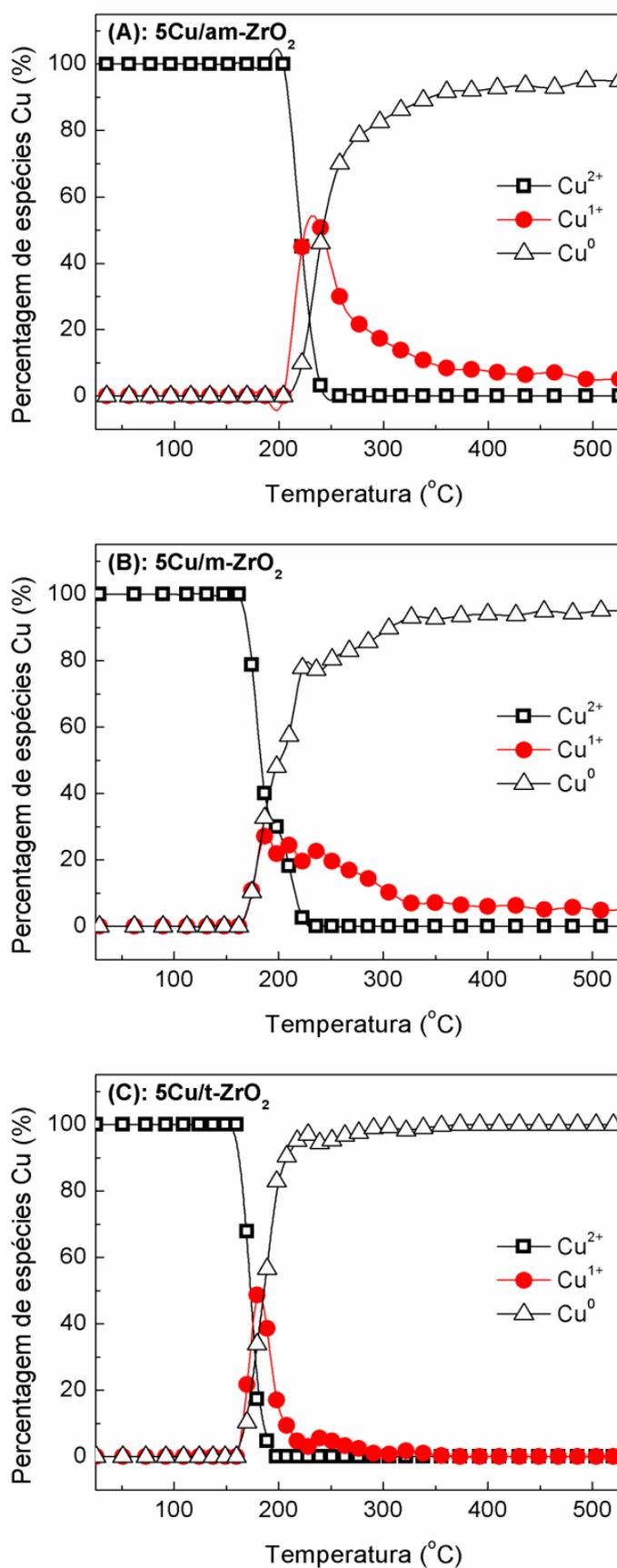


Figura A. 4 - Evolução das espécies cobre obtida por tratamento semi-quantitativo dos espectros de XANES na borda K do cobre resolvidos no tempo sob RTP-H₂ para as amostras 5Cu/ZrO₂ (A-C).

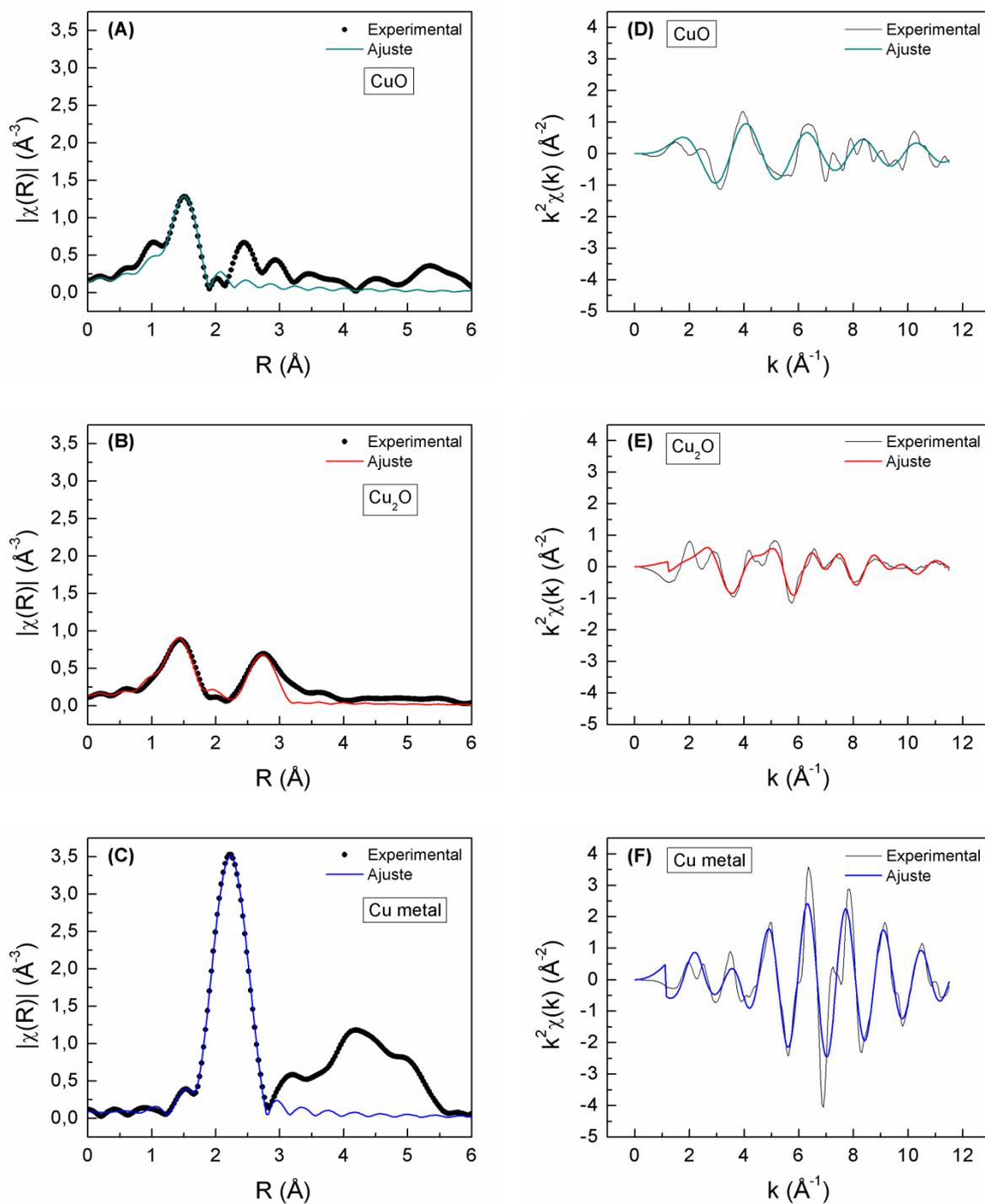


Figura A. 5 - Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS: no espaço em R (A-C), e no espaço em k (D-F) obtidos na borda K do cobre para os padrões CuO; Cu₂O e cobre metálico.

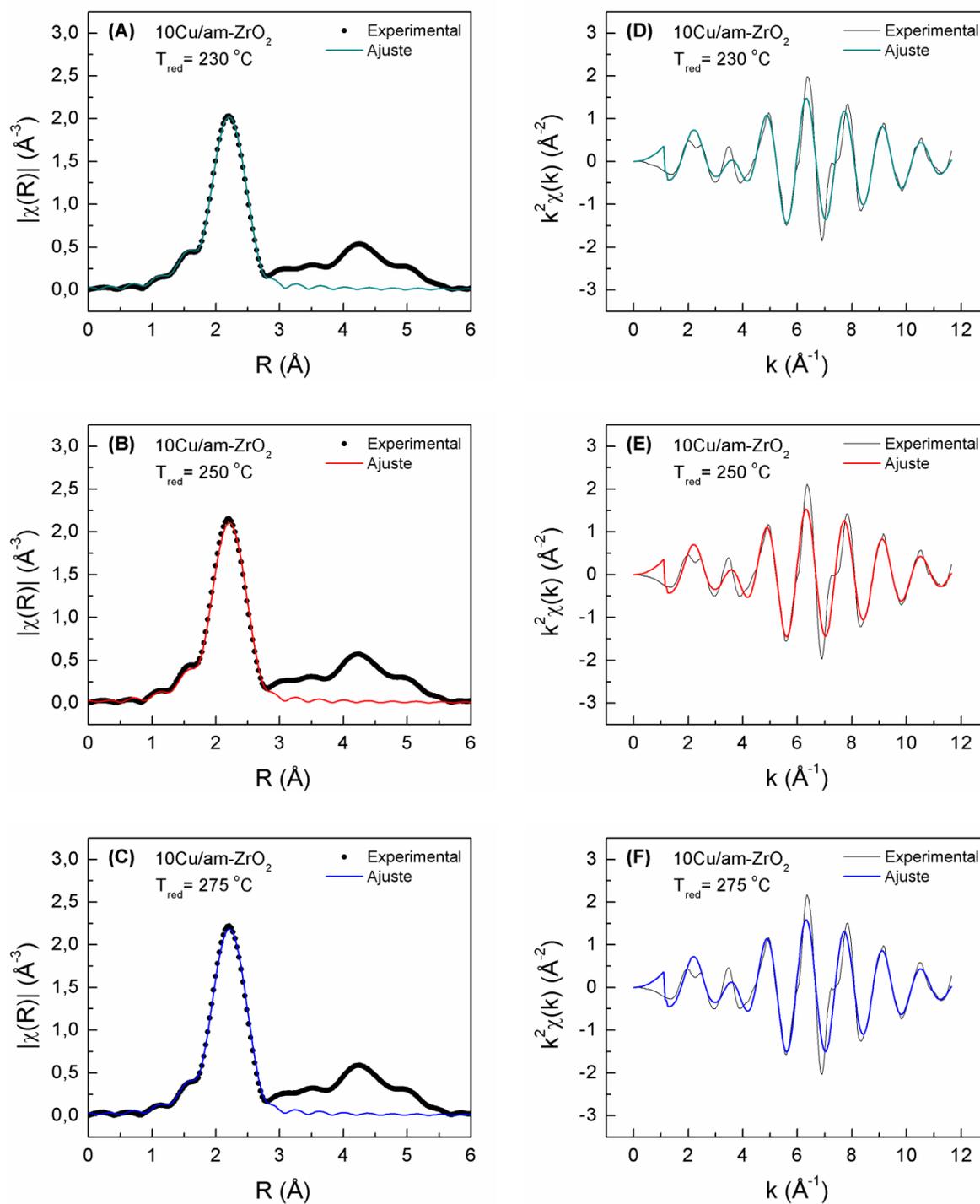


Figura A. 6 - Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS: no espaço em R (A-C), e no espaço em k (D-F) obtidos na borda K do cobre para amostra 10Cu/am-ZrO₂; reduzidas em H₂ a 230 °C, 250 °C e 275 °C.

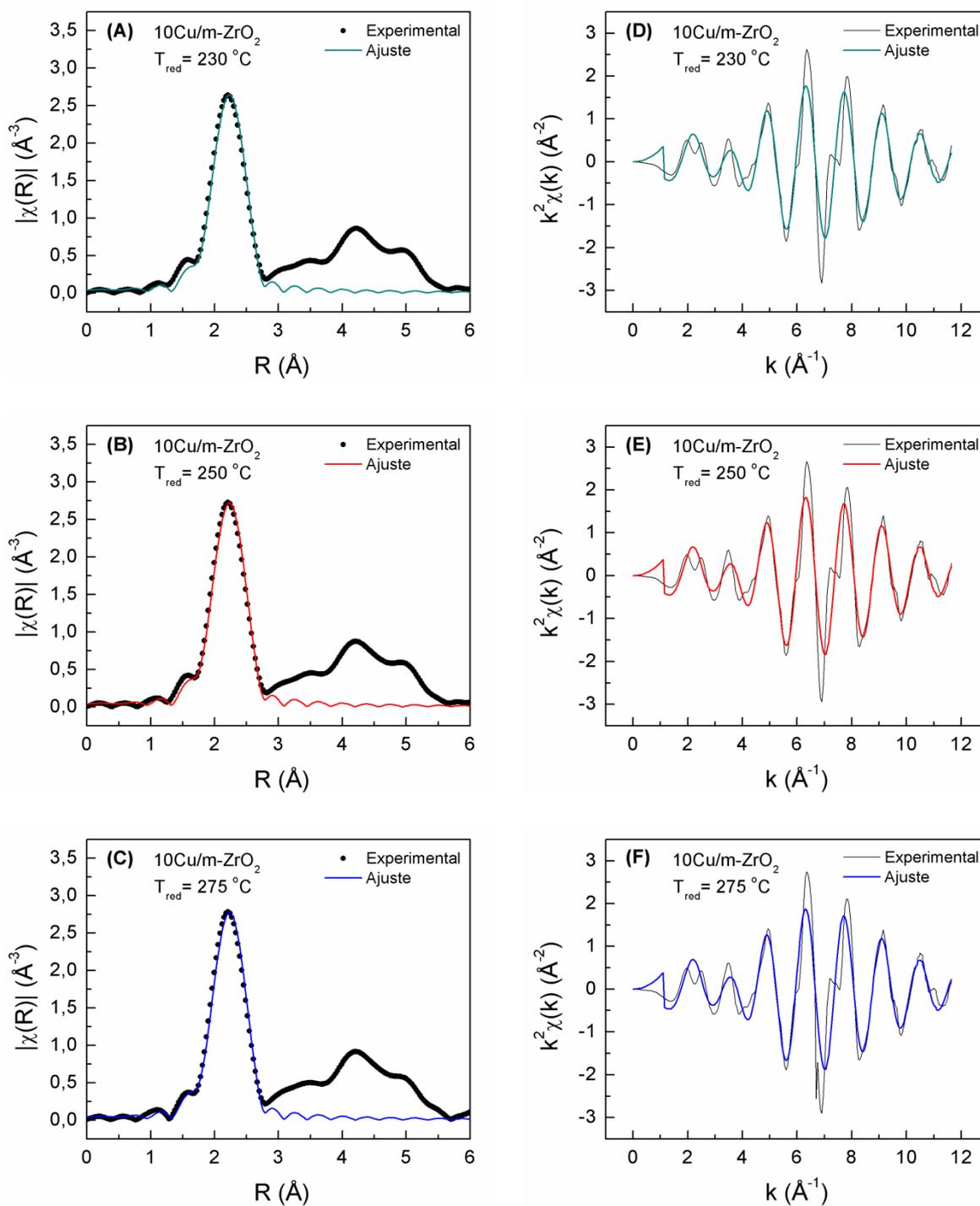


Figura A. 7 - Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS: no espaço em R (A-C), e no espaço em k (D-F) obtidos na borda K do cobre para amostra 10Cu/m-ZrO₂; reduzidas em H₂ a 230 °C, 250 °C e 275 °C.

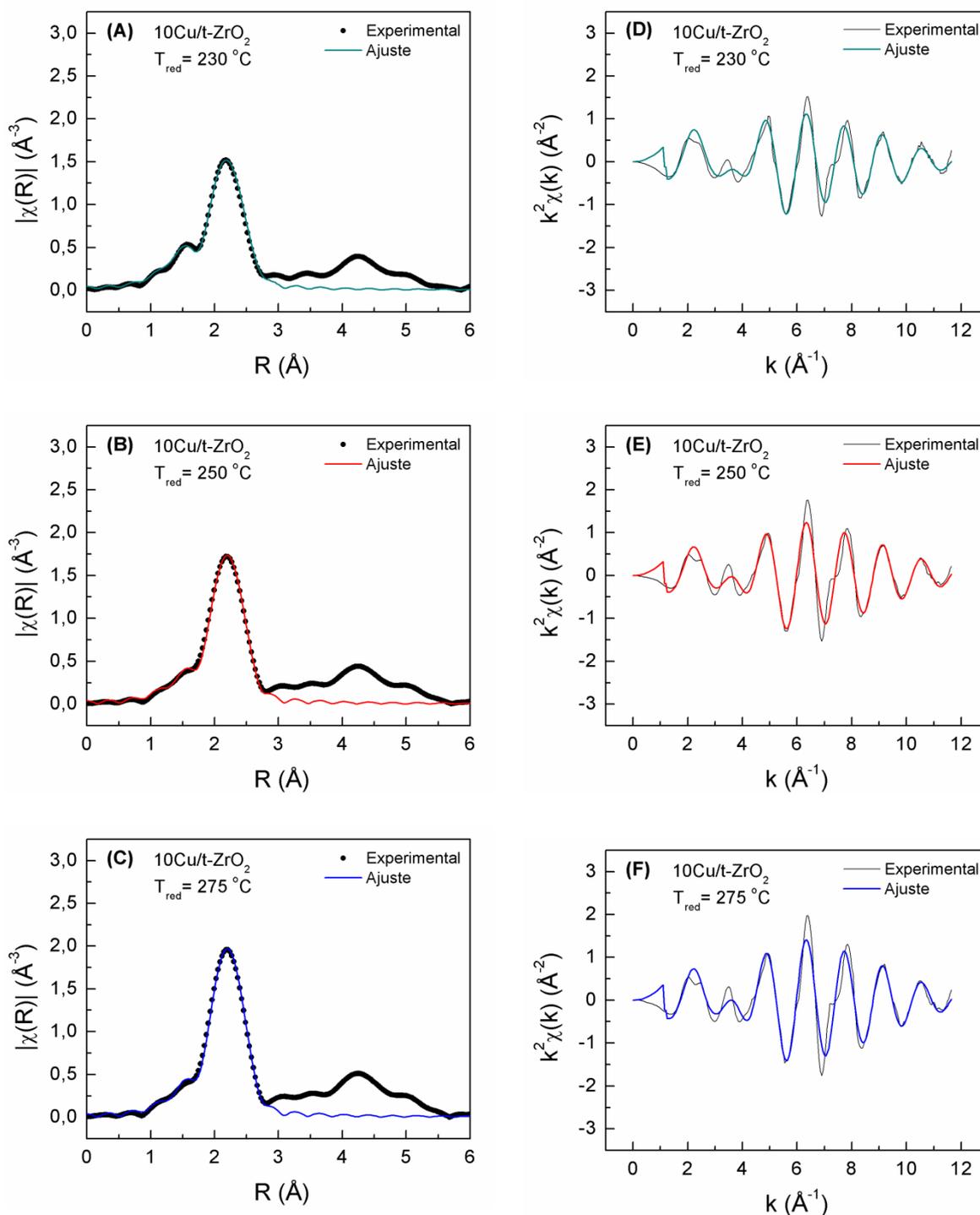


Figura A. 8 - Curvas experimentais e ajustadas dos espectros de EXAFS: no espaço em R (A-C), e no espaço em k (D-F) obtidos na borda K do cobre para amostra 10Cu/t-ZrO₂; reduzidas em H₂ a 230 °C, 250 °C e 275 °C.

Tabela A. 2 - Parâmetros do ajuste de dados experimentais dos espectros de EXAFS dos padrões de cobre.

CuO					
	<i>N</i>	<i>Amp</i>	<i>E₀</i>	<i>r</i>	σ^2
Cu-O	4	2,724 (±0,411)	-2,907 (±2,045)	1,937 (±0,006)	0,002 (±0,001)
Cu₂O					
Cu-O	2	0,849 (±0,099)	5,804 (±1,274)	1,836 (±0,007)	0,004 (±0,001)
Cu-Cu	12	0,368 (±0,060)	5,804 (±1,274)	3,032 (±0,004)	0,012 (±0,002)
Cu metálico					
Cu-Cu	12	0,957 (±0,062)	5,007 (±0,687)	2,544 (±0,002)	0,009 (±0,0005)

Tabela A. 3 - Parâmetros do ajuste de dados experimentais dos espectros de EXAFS do catalisador 10Cu/am-ZrO₂.

Cu/am-ZrO₂ ativada a 230 °C			
	<i>N</i>	<i>R</i>	σ^2
Cu-Cu	7,09 (±0,12)	2,53 (±0,001)	0,009 (±0,0002)
Cu-O	0,67 (±0,11)	1,88 (±0,01)	0,007 (±0,002)
Cu-Cu*	2,33 (±0,26)	2,67 (±0,002)	0,005 (±0,001)
Cu/am-ZrO₂ ativada a 250 °C			
	<i>N</i>	<i>R</i>	σ^2
Cu-Cu	7,43 (±0,16)	2,53 (±0,0006)	0,009 (±0,0002)
Cu-O	0,62 (±0,13)	1,89 (±0,01)	0,007 (±0,0030)
Cu-Cu*	2,41 (±0,26)	2,67 (±0,002)	0,004 (±0,0009)
Cu/am-ZrO₂ ativada a 275 °C			
	<i>N</i>	<i>R</i>	σ^2
Cu-Cu	7,74 (±0,15)	2,53 (±0,0006)	0,008 (±0,0002)
Cu-O	0,45 (±0,14)	1,89 (±0,015)	0,008 (±0,004)
Cu-Cu*	2,37 (±0,24)	2,67 (±0,002)	0,006 (±0,001)

* Contribuição do Cu-Cu do Cu₂O.

Tabela A. 4 - Prâmetros do ajuste de dados experimentais dos espectros de EXAFS do catalisador 10Cu/m-ZrO₂.

Cu/m-ZrO₂ ativada a 230 °C			
	<i>N</i>	<i>R</i>	σ^2
Cu-Cu	8,91 (±0,27)	2,54 (±0,001)	0,009 (±0,0002)
Cu/m-ZrO₂ ativada a 250 °C			
	<i>N</i>	<i>R</i>	σ^2
Cu-Cu	9,29 (±0,24)	2,54 (±0,001)	0,009 (±0,0002)
Cu/m-ZrO₂ ativada a 275 °C			
	<i>N</i>	<i>R</i>	σ^2
Cu-Cu	9,61 (±0,27)	2,55 (±0,001)	0,009 (±0,0002)

Tabela A. 5 - Parâmetros do ajuste de dados experimentais dos espectros de EXAFS do catalisador 10Cu/t-ZrO₂.

Cu/t-ZrO₂ ativada a 230 °C			
	<i>N</i>	<i>R</i>	σ^2
Cu-Cu	5,44 (±0,20)	2,54 (±0,001)	0,009 (±0,0003)
Cu-O	1,14 (±0,10)	1,88 (±0,006)	0,007 (±0,0014)
Cu-Cu*	2,58 (±0,41)	2,71 (±0,012)	0,006 (±0,001)
Cu/t-ZrO₂ ativada a 250 °C			
	<i>N</i>	<i>R</i>	σ^2
Cu-Cu	6,03 (±0,17)	2,54 (±0,0014)	0,009 (±0,0003)
Cu-O	0,72 (±0,11)	1,87 (±0,011014)	0,008 (±0,003)
Cu-Cu*	2,21 (±0,70)	2,70 (±0,017)	0,006 (±0,003)
Cu/t-ZrO₂ ativada a 275 °C			
	<i>N</i>	<i>R</i>	σ^2
Cu-Cu	6,89 (±0,55)	2,53 (±0,003)	0,008 (±0,0004)
Cu-O	0,71 (±0,17)	1,87 (±0,01)	0,007 (±0,003)
Cu-Cu*	2,31 (±1,39)	2,67 (±0,01)	0,005 (±0,002)

* Contribuição do Cu-Cu do Cu₂O.

Tabela A. 6 - Tamanho de partícula considerando modelo esférico.

<i>T</i> [°C]	Tamanho de partícula [nm]		
	10Cu/am-ZrO₂	10Cu/m-ZrO₂	10Cu/t-ZrO₂
230	4,5	7,6	3,3
250	4,8	8,4	3,7
275	5,2	9,5	4,3

Tabela A. 7- Teste catalítico sobre 10Cu/SiO₂, 10Cu₂O-SiO₂, m-ZrO₂ pura, mistura física de leitos entre 10Cu/SiO₂ e m-ZrO₂, 10Cu/SiO₂ e m-ZrO₂ em leitos separados, e etanol co-alimentado com acetaldeído sobre 10Cu/m-ZrO₂.

T (°C)	Fluxo	Catalisador	X (%)	Seletividade (%)							
				AcH	AcOEt	MEC ^c	CROT	DEE	PROP	ETE	Outros ^d
200	EtOH	m-ZrO₂	0,2	5,0	-	-	-	87,0	-	6,4	1,6
	EtOH	10Cu/SiO₂	27,4	89,4	4,9	3,5	0,2	0,8	0,8	-	0,4
	EtOH	10Cu/SiO₂//m-ZrO₂	24,4	60,5	17,8	5,3	9,8	0,8	0,1	0,1	5,6
	EtOH	10Cu/SiO₂+m-ZrO₂ mix	31,9	48,9	15,3	12,7	22,1	0,8	0,1	0,1	-
	EtOH+AcH	10Cu/m-ZrO₂	42,9	31,9	54,3	5,3	7,4	0,2	0,5	0,1	0,3
	EtOH	10Cu₂O-SiO₂	2,4	100,0	-	-	-	-	-	-	-
225	EtOH	m-ZrO₂	0,7	30,4	-	-	-	45,7	-	16,8	7,1
	EtOH	10Cu/SiO₂	40,7	86,8	5,3	6,3	0,7	0,4	0,3	0,3	-
	EtOH	10Cu/SiO₂//m-ZrO₂	40,8	66,0	11,3	7,8	9,1	0,5	0,2	0,2	4,9
	EtOH	10Cu/SiO₂+m-ZrO₂ mix	47,2	51,0	10,9	18,4	18,7	0,6	0,1	0,1	0,2
	EtOH+AcH	10Cu/m-ZrO₂	56,7	31,7	54,7	6,3	5,5	0,1	0,9	0,2	0,5
	EtOH	10Cu₂O-SiO₂	8,4	100,0	-	-	-	-	-	-	-
250	EtOH	10Cu/SiO₂	58,2	84,9	5,2	7,9	1,0	0,2	0,4	0,2	-
	EtOH	(10Cu/SiO₂//m-ZrO₂)^b	53,8	69,9	8,5	8,7	8,8	0,4	0,3	0,3	3,1
	EtOH	10Cu/SiO₂+m-ZrO₂ mix	65,0	53,2	7,8	24,2	13,8	0,3	0,2	0,1	0,4
	EtOH+AcH	10Cu/m-ZrO₂	71,3	31,0	52,5	7,3	5,4	0,1	2,2	0,4	1,2
	EtOH	10Cu₂O-SiO₂	13,9	100,0	-	-	-	-	-	-	-
275	EtOH	10Cu/SiO₂	72,6	83,5	6,1	8,4	0,8	0,1	0,6	0,5	0,1
	EtOH	10Cu/SiO₂//m-ZrO₂	68,8	68,6	8,9	10,5	8,5	0,2	0,4	0,4	2,5
	EtOH	10Cu/SiO₂+m-ZrO₂ mix	75,7	52,4	6,3	26,9	13,5	0,1	0,3	0,1	0,4
	EtOH+AcH ^a	10Cu/m-ZrO₂	81,2	32,7	46,5	8,2	3,5	0,2	5,3	0,5	3,0
	EtOH	10Cu₂O-SiO₂	17,0	100,0	-	-	-	-	-	-	-

^a razão EtOH/AcH: 1,65;

^b Reator de leito duplo: 10Cu/SiO₂ (primeira camada = 100 mg) e ZrO₂ (segunda camada = 90 mg)

^c e/ou butanol (BOL);

^d Outros: CO₂, pesados.

W/F= 38min. P_{EtOH} =37,4 kPa.

Tabela A. 8 - Efeito do teor da fase cobre nos polimorfos da ZrO₂ na conversão do etanol e seletividade ao produto.

Catalisador	X (%)				Seletividade (%)																											
					AcH				AcOEt				MEC/BOL				CROT				DEE				ETE				Outros*			
	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C	200 °C	225 °C	250 °C	275 °C
5Cu/am-ZrO₂	13,0	21,9	35,7	52,2	79,2	74,7	68,6	64,1	15,0	17,2	20,7	23,7	3,3	4,6	5,9	7,4	1,2	2,6	4,0	4,2	1,2	0,7	0,4	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,3
10Cu/am-ZrO₂	12,7	22,4	36,1	50,5	80,1	75,0	69,1	65,3	15,5	18,6	22,9	26,0	3,4	4,5	5,1	5,7	0,3	1,2	2,2	2,3	0,7	0,4	0,3	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,3
20Cu/am-ZrO₂	10,1	18,2	33,5	47,2	77,1	73,3	68,3	66,1	18,0	20,6	24,5	26,5	2,9	4,0	4,8	5,0	0,3	0,7	1,4	1,4	1,8	1,1	0,6	0,4	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,3	0,5
5Cu/m-ZrO₂	9,0	17,9	26,6	38,9	73,2	68,5	66,3	64,8	21,4	24,7	26,0	26,6	2,5	3,6	4,2	5,3	1,1	2,2	2,6	2,4	1,9	0,9	0,6	0,4	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,4
10Cu/m-ZrO₂	14,0	22,9	35,4	50,9	70,7	69,3	67,3	66,4	25,1	25,3	26,8	26,8	2,8	3,3	3,6	4,2	0,4	1,2	1,6	1,6	0,8	0,6	0,4	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,6
20Cu/m-ZrO₂	11,2	20,8	33,5	48,7	71,8	69,6	67,0	65,9	23,7	25,0	26,6	27,0	2,6	3,3	3,8	4,4	0,3	1,0	1,6	1,6	1,6	0,8	0,5	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,4	0,6
5Cu/t-ZrO₂	11,9	19,6	30,7	42,0	79,0	76,4	74,5	73,2	12,7	12,1	11,8	11,8	5,4	7,0	8,5	9,9	1,5	3,3	4,3	4,3	1,3	0,9	0,6	0,4	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2	0,2	0,3
10Cu/t-ZrO₂	14,7	24,7	36,9	48,2	77,3	75,4	74,7	74,6	14,7	13,8	13,3	13,1	6,2	7,4	8,2	8,6	0,8	2,4	3,0	2,9	0,8	0,5	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4
20Cu/t-ZrO₂	15,4	27,2	41,9	55,2	79,3	75,4	72,8	71,5	13,5	13,5	13,3	13,4	4,8	7,0	8,8	10,0	1,2	3,1	4,3	4,3	1,1	0,7	0,5	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3

P_{EtOH} : 37,42 kPa, (W/F = 1,2 min). Todos suportes (m-ZrO₂) de alta S_{BET} =176 m²/g.

APÊNDICE B – Efeitos difusivos

Tabela B. 1 - Dados experimentais comum a todos catalisadores.

Diâmetro interno reator	$8,0 \times 10^{-03}$	m
ρ_{aparente} do leito de catal.	1500	kg/m ³
Peneira mesh 150	$1,00 \times 10^{-04}$	m
Volume da part. esférica de catal.	$5,24 \times 10^{-13}$	m ³
Área superf. da part. esférica de catal.	$3,14 \times 10^{-08}$	m ²
a_m	40	m ² /kg
ρ_{CuO}	6320	kg/m ³
ρ_{ZrO_2}	5380	kg/m ³
λ_{ZrO_2}	$2,00 \times 10^{-03}$	kJ/s m K

Tabela B. 2 - Constantes críticas dos componentes puros gasosos, variação de entalpia e entropia de vaporização e condutividade térmica (λ).

	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	
T_b	351,7	294	20,4	350,3	K
T_c	516,3	461	33,3	523,2	K
P_c	67,29	54,73	-	38,3	bar
ΔH_v	38,60	27,00	-	32,13	kJ/mol
ΔS_v	109,76	91,86	-	91,71	J/mol K
λ	$4,61 \times 10^{-05}$	$3,98 \times 10^{-05}$	$2,72 \times 10^{-04}$	-	kJ/m s K

Avaliação do efeito da pressão parcial de etanol reagente.

Testes catalíticos em amostras com teor de cobre a 10% em massa de catalisador.
Temperatura reacional isotérmica a 200 °C.

Tabela B. 3 - Dados de reação comum aos catalisadores para o ensaio analisando o efeito da variação da pressão parcial de etanol reagente.

Fluxo volumétrico EtOH (g)	2,75	ml/min
Massa de catalisador	0,2	g

Tabela B. 4 - Energia de ativação aparente.

	E_a [kJ/mol]
10Cu/am-ZrO₂	40
10Cu/m-ZrO₂	40
10Cu/t-ZrO₂	34

Tabela B. 5 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/am-ZrO₂.

P [kPa]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{FA}	$Cs \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
7,02	0,4058	0,1448	0,3071	0,0811	1,37	1,41	10,46	10,17	-7,08	33,42
17,94	0,3702	0,1167	0,3465	0,1149	1,53	1,37	9,54	10,17	-6,61	33,42
37,42	0,3564	0,0924	0,3616	0,1346	1,59	1,36	9,18	10,17	-6,44	33,42
58,60	0,3936	0,0751	0,3387	0,1318	1,47	1,39	10,14	10,17	-6,92	33,42

P [kPa]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	J_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
7,02	1,28	32,79	0,84	1,92	6,36	69,54	0,43	0,79	1,22	15,73
17,94	1,28	32,97	0,85	1,96	6,89	70,63	0,40	0,77	1,22	15,71
37,42	1,26	33,03	0,85	1,99	7,06	71,09	0,39	0,75	1,23	15,62
58,60	1,26	33,69	0,87	1,93	6,74	72,11	0,40	0,75	1,23	15,62

Tabela B. 6 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO₂.

P [kPa]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{FA}	$Cs \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
7,02	0,4042	0,1413	0,3314	0,0950	1,41	1,40	10,41	10,17	-6,96	33,42
17,94	0,4037	0,1036	0,3418	0,1191	1,43	1,40	10,40	10,17	-6,96	33,42
37,42	0,3999	0,0778	0,3512	0,1367	1,46	1,40	10,30	10,17	-6,92	33,42
58,60	0,3926	0,0586	0,3611	0,1513	1,50	1,39	10,12	10,17	-6,83	33,42

P [kPa]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	J_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
7,02	1,32	33,84	0,87	1,89	6,76	72,02	0,42	0,80	1,18	15,98
17,94	1,31	34,29	0,88	1,89	6,86	73,25	0,41	0,78	1,19	15,90
37,42	1,30	34,55	0,89	1,90	6,96	74,02	0,40	0,77	1,20	15,83
58,60	1,29	34,67	0,89	1,91	7,08	74,50	0,39	0,75	1,21	15,78

Tabela B. 7 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/t-ZrO₂.

P [kPa]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{FA}	$Cs \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
7,02	0,2919	0,2087	0,3133	0,0523	1,74	1,29	7,52	8,65	-5,86	33,42
17,94	0,3821	0,1567	0,2738	0,0586	1,47	1,38	9,85	8,65	-7,01	33,42
37,42	0,4173	0,1215	0,2619	0,0702	1,38	1,42	10,75	8,65	-7,43	33,42
58,60	0,4468	0,0988	0,2525	0,0768	1,32	1,45	11,51	8,65	-7,77	33,42

P [kPa]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	J_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
7,02	1,18	27,84	0,72	2,20	6,31	59,50	0,40	0,74	1,33	15,06
17,94	1,20	30,18	0,78	2,02	5,78	63,75	0,44	0,76	1,30	15,19
37,42	1,20	31,24	0,81	1,96	5,60	65,84	0,45	0,76	1,30	15,20
58,60	1,21	32,17	0,83	1,91	5,47	67,63	0,46	0,76	1,29	15,25

* considerando reação de Etanol + Acetaldeído > Acetato de etila + Hidrogênio

Alta conversão do etanol – efeito da temperatura reacional.

Testes catalíticos em alta conversão do etanol em amostras com teor de cobre a 10% em massa de catalisador. Alimentação de etanol a pressão parcial de 37,42 kPa.

Tabela B. 8 - Dados de reação comum aos catalisadores para o ensaio analisando o efeito da variação da pressão parcial de etanol reagente.

Fluxo volumétrico EtOH (g)	2,75	ml/min
Massa de catalisador	0,2	g

Tabela B. 9 - Energia de ativação aparente.

	E_a [kJ/mol]
10Cu/am-ZrO₂	40
10Cu/m-ZrO₂	40
10Cu/t-ZrO₂	34

Tabela B. 10 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/am-ZrO₂.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{FA}	$C_s \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,3535	0,0916	0,3655	0,1370	1,61	1,35	9,11	10,17	-6,40	33,42
225	0,2421	0,1011	0,4350	0,1670	2,01	1,24	5,93	9,66	-4,96	34,36
250	0,1375	0,1009	0,4959	0,1975	2,43	1,14	3,20	9,20	-3,31	35,30
275	0,0941	0,1075	0,5000	0,1963	2,65	1,09	2,09	8,78	-2,54	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,27	33,07	0,85	1,99	7,12	71,24	0,38	0,75	1,23	15,63
225	1,28	31,15	0,76	2,43	8,28	70,46	0,35	0,69	1,22	15,70
250	1,27	29,14	0,68	3,06	9,31	68,98	0,32	0,61	1,23	15,67
275	1,26	27,33	0,61	3,67	9,52	66,71	0,32	0,56	1,24	15,58

Tabela B. 11 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO₂.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{FA}	$C_s \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,4254	0,0787	0,3333	0,1273	1,38	1,43	10,96	10,17	-7,23	33,42
225	0,2698	0,0946	0,4304	0,1679	1,92	1,27	6,60	9,66	-5,31	34,36
250	0,1363	0,1014	0,4850	0,1918	2,43	1,14	3,18	9,20	-3,33	35,30
275	0,0863	0,1263	0,4538	0,1638	2,66	1,09	1,92	8,78	-2,51	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,30	34,90	0,90	1,87	6,73	74,43	0,41	0,78	1,19	15,87
225	1,30	32,21	0,79	2,33	8,25	72,60	0,36	0,71	1,20	15,87
250	1,25	28,58	0,67	3,10	9,11	67,63	0,32	0,60	1,25	15,52
275	1,17	24,85	0,55	3,95	8,71	60,50	0,33	0,54	1,33	15,02

Tabela B. 12 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/t-ZrO₂.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{FA}	$C_s \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,4183	0,1245	0,2605	0,0680	1,38	1,42	10,78	8,65	-7,45	33,42
225	0,2595	0,1413	0,3301	0,0944	1,91	1,26	6,35	8,21	-5,59	34,36
250	0,1551	0,1526	0,3808	0,1141	2,32	1,16	3,62	7,82	-4,00	35,30
275	0,0949	0,1583	0,3983	0,1200	2,59	1,09	2,11	7,46	-2,87	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,20	31,23	0,80	1,96	5,58	65,78	0,45	0,76	1,30	15,21
225	1,14	27,12	0,66	2,55	6,60	60,37	0,38	0,67	1,37	14,83
250	1,12	24,66	0,57	3,28	7,45	57,48	0,35	0,60	1,39	14,72
275	1,10	22,69	0,50	4,10	7,82	54,80	0,34	0,53	1,41	14,59

* considerando reação de Etanol + Acetaldeído > Acetato de etila + Hidrogênio

Baixa conversão do etanol – efeito da temperatura reacional.

Testes catalíticos em baixa conversão do etanol em amostras com teor de cobre a 10% em massa de catalisador. Alimentação de etanol a pressão parcial de 37,42 kPa.

Tabela B. 13 - Dados de reação comum aos catalisadores para o ensaio analisando o efeito da variação da pressão parcial de etanol reagente.

Fluxo volumétrico EtOH (g)	17,55	ml/min
Massa de catalisador	0,04	g

Tabela B. 14 - Energia de ativação aparente.

	E_a [kJ/mol]
10Cu/am-ZrO₂	40
10Cu/m-ZrO₂	40
10Cu/m-ZrO₂ sint.	37
10Cu/t-ZrO₂	34

Tabela B. 15 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO₂ sint.

T [°C]	P parcial ou y =Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{fA}	$C_s \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,7723	0,0869	0,1167	0,0149	13,64	1,77	19,90	9,41	-10,88	33,42
225	0,6469	0,1329	0,1814	0,0243	22,34	1,65	15,83	8,94	-9,77	34,36
250	0,4950	0,1863	0,2592	0,0364	34,56	1,49	11,53	8,51	-8,26	35,30
275	0,3590	0,2355	0,3267	0,0456	49,73	1,36	7,98	8,12	-6,73	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,43	40,89	1,05	1,55	3,97	82,94	0,73	0,88	6,93	6,48
225	1,45	38,11	0,93	1,79	5,04	80,84	0,61	0,87	6,87	6,51
250	1,45	34,69	0,81	2,12	6,31	76,98	0,51	0,85	6,84	6,52
275	1,46	31,54	0,70	2,55	7,48	72,93	0,45	0,82	6,79	6,54

Tabela B. 16 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/am-ZrO₂.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{FA}	$C_s \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,7849	0,0911	0,1087	0,0088	12,37	1,78	20,22	10,17	-11,00	33,42
225	0,6529	0,1411	0,1762	0,0175	21,88	1,65	15,98	9,66	-9,83	34,36
250	0,4940	0,1925	0,2563	0,0319	35,26	1,49	11,51	9,20	-8,26	35,30
275	0,3518	0,2346	0,3279	0,0466	49,38	1,35	7,82	8,78	-6,66	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,44	41,11	1,06	1,54	3,87	83,22	0,75	0,88	6,89	6,49
225	1,45	38,14	0,93	1,78	4,98	80,79	0,62	0,87	6,84	6,52
250	1,45	34,52	0,80	2,12	6,27	76,54	0,51	0,85	6,85	6,52
275	1,45	31,26	0,70	2,57	7,48	72,33	0,45	0,81	6,84	6,52

Tabela B. 17 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/m-ZrO₂.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{FA}	$C_s \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,8235	0,0677	0,0912	0,0117	10,26	1,82	21,22	10,17	-11,38	33,42
225	0,6989	0,1144	0,1567	0,0212	18,67	1,70	17,10	9,66	-10,30	34,36
250	0,5832	0,1569	0,2167	0,0299	27,68	1,58	13,59	9,20	-9,22	35,30
275	0,3983	0,2328	0,3095	0,0384	41,40	1,40	8,86	8,78	-7,20	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,45	42,07	1,08	1,52	3,63	84,98	0,81	0,88	6,86	6,51
225	1,46	39,36	0,96	1,74	4,71	83,14	0,66	0,87	6,79	6,54
250	1,48	36,79	0,86	2,01	5,74	80,98	0,57	0,86	6,71	6,58
275	1,49	32,56	0,72	2,46	7,28	74,93	0,47	0,84	6,68	6,60

Tabela B. 18 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 10Cu/t-ZrO₂.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{FA}	$C_s \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,7561	0,1008	0,1200	0,0096	14,38	1,76	19,48	8,65	-10,74	33,42
225	0,6227	0,1540	0,1823	0,0141	24,14	1,62	15,24	8,21	-9,56	34,36
250	0,4803	0,2096	0,2470	0,0187	36,09	1,48	11,19	7,82	-8,16	35,30
275	0,3664	0,2544	0,2989	0,0222	47,13	1,37	8,15	7,46	-6,91	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,43	40,30	1,04	1,56	4,01	81,75	0,72	0,88	6,96	6,46
225	1,43	37,03	0,91	1,82	5,03	78,54	0,60	0,87	6,95	6,47
250	1,43	33,45	0,78	2,16	6,11	74,05	0,52	0,85	6,96	6,46
275	1,44	30,61	0,68	2,56	7,05	70,38	0,47	0,82	6,91	6,49

* considerando reação de Etanol + Acetaldeído > Acetato de etila + Hidrogênio

Baixa conversão do etanol – efeito da temperatura reacional.

Testes catalíticos em baixa conversão do etanol em amostras com teor de cobre a 5% em massa de catalisador. Alimentação de etanol a pressão parcial de 37,42 kPa.

Tabela B. 19 - Dados de reação comum aos catalisadores para o ensaio analisando o efeito da variação da pressão parcial de etanol reagente.

Fluxo volumétrico EtOH (g)	17,55	ml/min
Massa de catalisador	0,04	g

Tabela B. 20 - Energia de ativação aparente.

	E_a [kJ/mol]
5Cu/am-ZrO₂	40
5Cu/m-ZrO₂ sint.	42
5Cu/t-ZrO₂	37

Tabela B. 21 - Parâmetros para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.

Catalisador	T [°C]	Δp_A [kPa]	ΔT [°C]	C_{WP} [adim.]	C_{WH} [adim.]
5Cu/am-ZrO₂	200	0,92	-0,99	1,54E-03	1,37E-03
	225	1,32	-1,40	2,81E-03	2,55E-03
	250	1,72	-1,92	5,32E-03	4,93E-03
	275	1,93	-2,43	9,78E-03	9,23E-03
5Cu/m-ZrO₂ sint.	200	0,68	-0,73	1,01E-03	8,90E-04
	225	1,15	-1,21	2,18E-03	1,96E-03
	250	1,47	-1,57	3,50E-03	3,19E-03
	275	1,77	-1,99	5,90E-03	5,48E-03
5Cu/t-ZrO₂	200	0,85	-0,92	1,38E-03	1,24E-03
	225	1,22	-1,31	2,44E-03	2,22E-03
	250	1,57	-1,76	4,27E-03	3,95E-03
	275	1,77	-2,15	6,66E-03	6,25E-03

Tabela B. 22 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 5Cu/am-ZrO₂.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{fA}	$C_s \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,7846	0,0899	0,1065	0,0083	12,73	1,78	20,22	10,17	-11,01	33,42
225	0,6570	0,1377	0,1693	0,0158	21,41	1,66	16,08	9,66	-9,90	34,36
250	0,4970	0,1892	0,2462	0,0285	34,87	1,50	11,58	9,20	-8,33	35,30
275	0,3351	0,2362	0,3230	0,0434	51,03	1,34	7,45	8,78	-6,51	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,44	40,99	1,06	1,54	3,83	82,96	0,76	0,88	6,92	6,48
225	1,44	38,01	0,93	1,78	4,87	80,44	0,63	0,87	6,88	6,50
250	1,43	34,19	0,80	2,13	6,10	75,70	0,52	0,84	6,93	6,47
275	1,42	30,27	0,67	2,64	7,34	70,07	0,45	0,80	7,01	6,44

Tabela B. 23 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 5Cu/m-ZrO₂ sint.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{fA}	$C_s \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,8435	0,0607	0,0785	0,0089	8,77	1,84	21,73	10,68	-11,58	33,42
225	0,7137	0,1066	0,1449	0,0192	17,53	1,71	17,47	10,14	-10,47	34,36
250	0,6017	0,1444	0,2011	0,0284	25,99	1,60	14,02	9,66	-9,46	35,30
275	0,4628	0,1912	0,2697	0,0392	38,07	1,46	10,29	9,22	-8,05	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,45	42,41	1,09	1,51	3,45	85,48	0,85	0,88	6,86	6,51
225	1,46	39,50	0,97	1,74	4,53	83,28	0,68	0,87	6,82	6,53
250	1,47	36,93	0,86	2,00	5,49	81,11	0,59	0,85	6,77	6,55
275	1,47	33,69	0,75	2,36	6,65	77,08	0,51	0,83	6,75	6,56

Tabela B. 24 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 5Cu/t-ZrO₂.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{fA}	$C_s \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,7981	0,0836	0,0974	0,0069	11,59	1,80	20,56	9,41	-11,16	33,42
225	0,6864	0,1279	0,1482	0,0101	19,16	1,69	16,80	8,94	-10,23	34,36
250	0,5482	0,1807	0,2094	0,0143	29,99	1,55	12,77	8,51	-8,94	35,30
275	0,4259	0,2261	0,2625	0,0182	41,09	1,43	9,47	8,12	-7,70	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,44	41,19	1,06	1,54	3,70	83,25	0,78	0,88	6,93	6,48
225	1,44	38,39	0,94	1,76	4,56	80,95	0,67	0,87	6,90	6,49
250	1,43	34,85	0,81	2,07	5,57	76,62	0,57	0,85	6,93	6,48
275	1,43	31,66	0,70	2,46	6,49	72,34	0,50	0,83	6,94	6,47

* considerando reação de Etanol + Acetaldeído > Acetato de etila + Hidrogênio

Baixa conversão do etanol – efeito da temperatura reacional.

Testes catalíticos em baixa conversão do etanol em amostras com teor de cobre a 20% em massa de catalisador. Alimentação de etanol a pressão parcial de 37,42 kPa.

Tabela B. 25 - Dados de reação comum aos catalisadores para o ensaio analisando o efeito da variação da pressão parcial de etanol reagente.

Fluxo volumétrico EtOH (g)	17,55	ml/min
Massa de catalisador	0,04	g

Tabela B. 26 - Energia de ativação aparente.

	E_a [kJ/mol]
20Cu/am-ZrO₂	45
20Cu/m-ZrO₂ sint.	42
20Cu/t-ZrO₂	37

Tabela B. 27 - Parâmetros para avaliação dos efeitos difusivos internos e externos ao catalisador.

Catalisador	T [°C]	Δp_A [kPa]	ΔT [°C]	C_{WP} [adim.]	C_{WH} [adim.]
20Cu/am-ZrO₂	200	0,75	-0,80	1,19E-03	1,05E-03
	225	1,17	-1,22	2,28E-03	2,03E-03
	250	1,68	-1,83	4,99E-03	4,56E-03
	275	1,91	-2,25	8,40E-03	7,84E-03
20Cu/m-ZrO₂ sint.	200	0,81	-0,87	1,34E-03	1,19E-03
	225	1,28	-1,34	2,70E-03	2,43E-03
	250	1,69	-1,82	5,00E-03	4,60E-03
	275	1,93	-2,30	8,90E-03	8,35E-03
20Cu/t-ZrO₂	200	1,04	-1,11	1,93E-03	1,75E-03
	225	1,51	-1,64	3,84E-03	3,53E-03
	250	1,82	-2,16	7,02E-03	6,58E-03
	275	1,92	-2,56	1,12E-02	1,06E-02

Tabela B. 28 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 20Cu/am-ZrO₂.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{fA}	$Cs \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,8190	0,0735	0,0911	0,0088	9,91	1,82	21,10	11,44	-11,34	33,42
225	0,7081	0,1153	0,1477	0,0162	17,77	1,71	17,33	10,87	-10,40	34,36
250	0,5211	0,1791	0,2434	0,0321	32,73	1,52	12,14	10,35	-8,56	35,30
275	0,3811	0,2251	0,3152	0,0451	46,11	1,38	8,47	9,88	-7,02	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,45	41,86	1,08	1,52	3,63	84,53	0,80	0,88	6,87	6,50
225	1,46	39,37	0,96	1,74	4,58	83,02	0,67	0,87	6,80	6,54
250	1,46	35,17	0,82	2,09	6,09	77,80	0,53	0,85	6,83	6,53
275	1,47	32,03	0,71	2,50	7,31	73,89	0,46	0,82	6,78	6,55

Tabela B. 29 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 20Cu/m-ZrO₂ sint.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{fA}	$Cs \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,8037	0,0757	0,1001	0,0122	10,96	1,80	20,71	10,68	-11,19	33,42
225	0,6736	0,1231	0,1674	0,0221	20,32	1,67	16,48	10,14	-10,05	34,36
250	0,5208	0,1759	0,2458	0,0349	32,76	1,52	12,14	9,66	-8,55	35,30
275	0,3671	0,2292	0,3230	0,0469	47,56	1,37	8,16	9,22	-6,84	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,44	41,58	1,07	1,53	3,75	84,09	0,78	0,88	6,89	6,49
225	1,45	38,68	0,95	1,77	4,85	81,87	0,63	0,87	6,84	6,52
250	1,46	35,26	0,82	2,09	6,12	78,05	0,53	0,85	6,82	6,53
275	1,46	31,74	0,71	2,53	7,42	73,35	0,46	0,82	6,80	6,54

Tabela B. 30 - Dados da reação do etanol sobre catalisador 20Cu/t-ZrO₂.

T [°C]	P parcial ou y=Frações molares				$r_{global} \times 10^2$	p_{fA}	$Cs \times 10^3$	γ	$\beta \times 10^3$	$*\Delta H_{T0}$
	Etanol	Acetaldeído	Hidrogênio	Acetato de etila	mol/g h	bar	kmol/m ³	adim.	adim.	kJ/mol
200	0,7438	0,1069	0,1254	0,0093	15,01	1,74	19,17	9,41	-10,62	33,42
225	0,5907	0,1665	0,1962	0,0149	26,57	1,59	14,46	8,94	-9,23	34,36
250	0,4312	0,2257	0,2671	0,0207	40,94	1,43	10,05	8,51	-7,61	35,30
275	0,3077	0,2706	0,3211	0,0253	53,91	1,31	6,84	8,12	-6,17	36,26

T [°C]	$\mu_m \times 10^5$	M_m	ρ_m	$D_{EtOHm} \times 10^5$	$\lambda_m \times 10^5$	C_{pm}	Pr	Sc	$Re \times 10^2$	j_D
	Pa s	g/mol	kg/m ³	m ² /s	kJ/m s K	J/mol K	adim.	adim.	adim.	adim.
200	1,42	39,99	1,03	1,57	4,08	81,19	0,71	0,88	6,98	6,45
225	1,42	36,20	0,89	1,85	5,21	76,97	0,58	0,87	7,01	6,44
250	1,41	32,12	0,75	2,24	6,37	71,42	0,49	0,84	7,07	6,41
275	1,40	28,93	0,64	2,73	7,31	66,90	0,44	0,80	7,08	6,41

* considerando reação de Etanol + Acetaldeído > Acetato de etila + Hidrogênio

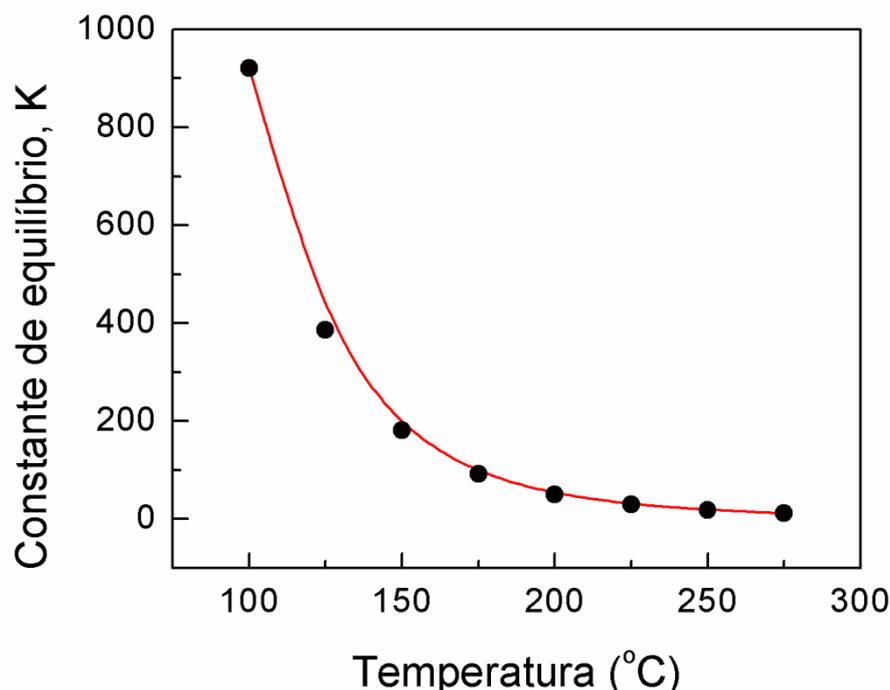


Figura B. 1 - Variação da constante de equilíbrio em função da temperatura na reação de etanol e acetaldeído para acetato de etila e hidrogênio.

Tabela B. 31 - Velocidade de consumo de etanol observada e direta para 10Cu/am-ZrO₂.

K_{eq}	T [oC]	X_A	$r_{A\ obs}$	P_{EtOH}	P_{AcH}	P_{AcOEt}	P_{H_2}	$r_{A\ direta}$
			mmol _{EtOH} /g _{cat} h	kPa	kPa	kPa	kPa	mmol _{EtOH} /g _{cat} h
50,62	200	0,12	121,89	0,78	0,09	0,01	0,11	121,92
29,56	225	0,22	218,95	0,65	0,14	0,02	0,18	219,20
18,18	250	0,36	352,86	0,49	0,19	0,03	0,26	354,54
11,68	275	0,51	493,61	0,35	0,23	0,05	0,33	501,57

Tabela B. 32 - Velocidade de consumo de etanol observada e direta para 10Cu/m-ZrO₂.

K_{eq}	T [oC]	X_A	$r_{A\ obs}$	P_{EtOH}	P_{AcH}	P_{AcOEt}	P_{H_2}	$r_{A\ direta}$
			mmol _{EtOH} /g _{cat} h	kPa	kPa	kPa	kPa	mmol _{EtOH} /g _{cat} h
50,62	200	0,11	102,63	0,82	0,07	0,01	0,09	102,67
29,56	225	0,19	186,69	0,70	0,11	0,02	0,16	186,96
18,18	250	0,28	276,62	0,58	0,16	0,03	0,22	277,70
11,68	275	0,42	414,44	0,40	0,23	0,04	0,31	419,03

Tabela B. 33 - Velocidade de consumo de etanol observada e direta para 10Cu/t-ZrO₂.

K_{eq}	T [oC]	X_A	$r_{A\ obs}$	P_{EtOH}	P_{AcH}	P_{AcOEt}	P_{H_2}	$r_{A\ direta}$
			mmol _{EtOH} /g _{cat} h	kPa	kPa	kPa	kPa	mmol _{EtOH} /g _{cat} h
50,62	200	0,12	121,89	0,76	0,10	0,01	0,12	121,92
29,56	225	0,22	218,95	0,62	0,15	0,01	0,18	219,15
18,18	250	0,36	352,86	0,48	0,21	0,02	0,25	353,75
11,68	275	0,51	493,61	0,37	0,25	0,02	0,30	496,65