

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Isabel Cristina de Freitas

“Formação de Acetato de Etila a partir do Etanol sobre catalisadores de Cu/ZrO₂: Efeito da carga de cobre nas propriedades físicas e catalíticas.”

Dissertação de Mestrado

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Isabel Cristina de Freitas

“Formação de Acetato de Etila a partir do Etanol sobre catalisadores de Cu/ZrO₂: Efeito da carga de cobre nas propriedades físicas e catalíticas.”

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

DEQ/UFSCar

São Carlos – SP

2010

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

F866fa

Freitas, Isabel Cristina de.

Formação de acetato de etila a partir do etanol sobre catalisadores de Cu/ZrO₂: efeito da carga de cobre nas propriedades físicas e catalíticas / Isabel Cristina de Freitas. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 70 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Engenharia química. 2. Catálise heterogênea. 3. Catalisadores de cobre. 4. Oxido de zircônio. 5. XPS. 6. Redução programada de temperatura (TPR). I. Título.

CDD: 660 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ISABEL CRISTINA DE FREITAS APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 10 DE MARÇO DE 2010.

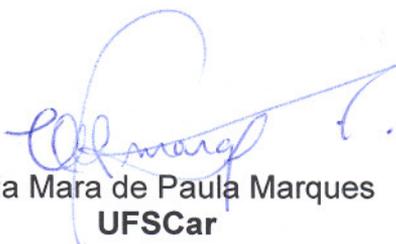
BANCA EXAMINADORA:



José Maria Corrêa Bueno
Orientador, UFSCar



Daniela Coelho de Oliveira
LNLS



Clélia Mara de Paula Marques
UFSCar



Everaldo César da Costa Araújo
UFSCar

Dedico este trabalho:

Aos meus pais, Antônio e Shirlene, pela dedicação e
pela determinação em estudar os filhos.

Aos meus irmãos, Rafael e Renato, pelo carinho e apoio.

Ao Cassiano, meu companheiro, por me dar forças para vencer os desafios encontrados.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado força e por me mostrar que sempre posso mais.

Agradeço ao Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno, por sua orientação, pelo exemplo e postura de trabalho, pela confiança e amizade durante todo o desenvolvimento desta dissertação.

Agradeço à Prof.a. Dra. Clélia Mara de Paula Marques pela amizade, incentivo e pela colaboração na realização deste trabalho.

Agradeço aos técnicos, Rômulo e Guilherme, pelas medidas de área superficial total e pelo auxílio nos ensaios de TPR e decomposição de N₂O.

Ao técnico Espanhol, pelas medidas de ATG.

Agradeço à minha amiga doutoranda Renata Uema pelas medidas de DRX.

Aos funcionários Daniela Coelho e Fábio do LNLS pelas medidas de XPS.

Aos amigos do grupo de pesquisa Wellington, André Sato, Cícero, Adriana; em especial, Renata Uema, Renata Bessa, Débora, Vanessa e Paulo pelos momentos inesquecíveis, pela grande amizade e por tornarem a minha vida mais divertida.

Aos amigos de Viçosa, Renata Aquino, Diego Sangi, Juliana Rosa, Anamaria, Priscila, Bruna pelo companheirismo, apoio e grande compreensão.

Aos colegas, funcionários e professores do DEQ que contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao meu namorado Cassiano, por todo amor e dedicação, pelo suporte emocional e por em todos os momentos me incentivar a buscar o crescimento pessoal.

E por fim, gostaria de expressar a minha gratidão aos meus pais, Antônio e Shirlene, e aos meus irmãos, Rafael e Renato, por sempre me apoiarem em todos os momentos da minha vida. Todas as minhas conquistas são consequência do que vocês me ensinaram.

Ao CNPq pelo suporte financeiro deste projeto.

***“A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original.”***

Albert Einstein

RESUMO

O desidroacoplamento do etanol em acetato de etila destaca-se dentre as reações de transformação de alcoóis em produtos de maior valor agregado. Devido à abundância de etanol no Brasil e a possibilidade de sua obtenção a partir da biomassa, a produção de acetato de etila desperta grande interesse, sendo a sua produção muito econômica. O desidroacoplamento do etanol em acetato de etila foi estudado sobre catalisadores de Cu/ZrO₂ preparados pelo método de impregnação, seguidos de calcinação em ar. As amostras com diferentes cargas de Cu foram caracterizadas por análise térmica, difração de Raios X, determinação da área superficial específica, redução à temperatura programada (TPR), decomposição do N₂O e espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS). Resultados de TPR mostraram a formação de espécies de cobre de baixa temperatura de redução (picos α_1 , α_2 e β) predominantes em baixas cargas de Cu suportados em ZrO₂, estas espécies são atribuídas ao CuO altamente disperso no suporte. Com o aumento da carga de Cu obteve-se a formação de espécies de CuO mássico de alta temperatura de redução (picos γ_1 e γ_2). Resultados de XPS para catalisadores de Cu/ZrO₂ reduzidos revelaram que com o aumento da carga de cobre suportado houve o deslocamento do pico da região Cu 2p_{3/2} para regiões de menor energia de ligação. Os espectros da região Auger do Cu sugerem que com a diminuição da carga de Cu tem-se o aumento da razão das espécies Cu⁺/Cu⁰. Ensaio catalítico para a reação de desidroacoplamento do etanol foram realizados a pressão atmosférica e mostraram o aumento da atividade por sítio de Cu para a formação de acetato de etila com o aumento da dispersão do cobre no suporte. Sobre a superfície do suporte ZrO₂ ocorre a formação de subprodutos devido à condensação do acetaldeído via condensação aldólica. Para catalisadores com carga de Cu de até 20% verifica-se o aumento da seletividade a acetato de etila com o aumento da carga de cobre, em decorrência do aumento do grau de recobrimento da ZrO₂ pela a fase ativa proporcionando a supressão de subprodutos formados via condensação aldólica.

Palavras chave: Síntese de Acetato de Etila. Catalisadores de cobre. Zircônia.

ABSTRACT

The ethanol dehydrocoupling in ethyl acetate distinguishes among the reactions of alcohol transformation in products with higher added value. Due to the possibility of obtaining ethanol from biomass in Brazil, the production of ethyl acetate is of great interest, being their production very economical. The ethanol dehydrocoupling in ethyl acetate was studied over Cu/ZrO₂ catalysts prepared by impregnation method followed by calcinations in air. The samples with different Cu loadings were characterized by thermal analyze, X-Ray powder diffraction, determination of the specific surface area, temperature-programmed reduction (TPR), decomposition of N₂O and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). TPR results showed the formation of low temperature reduction Cu species (peaks α_1 , α_2 e β) predominant at low loadings of supported Cu in ZrO₂, these species are attributed to CuO highly dispersed on support. The increase of Cu loading caused the formation of CuO bulk species with high temperature reduction (peaks γ_1 e γ_2). XPS results for Cu/ZrO₂ reduced catalysts showed that an increase in the Cu loading caused a shift in the Cu 2p_{3/2} peak to regions of lower binding energy. The spectra of Cu Auger region suggest that a decrease in the Cu loading increases the ratio of Cu⁺/Cu⁰ species. Catalytic tests for dehydrocoupling reaction of ethanol were carried out at atmospheric pressure and showed an increasing activity per Cu site for ethyl acetate formation with the increase in the dispersion of supported Cu. Furthermore, the by-products formation due the acetaldehyde via aldol condensation occurs on the ZrO₂ support surface. Also, it could be seen that catalysts with Cu loading up to 20% showed an increase in the ethyl acetate selectivity with an increase in the Cu loading. This can be attributed to the higher ZrO₂ coating by active phase providing the suppression of by-products that are formed via aldol condensation.

Keywords: Ethyl Acetate synthesis. Copper catalyst. Zirconia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Célula unitária para ZrO_2 : (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica. Os átomos de oxigênio estão representados na cor cinza e os de zircônio na cor preta. ... 7	7
Figura 2.2. Variações na conversão e na seletividade com a quantidade molar de cobre. (○) conversão de etanol; (■) seletividade para Ac. Etila; (▲) seletividade para MEK. Temperatura de reação de 493 K, exceto para Cu puro (513 K). 9	9
Figura 2.3. Variações na seletividade a acetato de etila (●) e derivados de aldol (○) com a pressão parcial do etanol. Temperatura reacional: (a) 473, (b) 493 e (c) 513K; W/F=3.16h. 10	10
Figura 2.4. Difractogramas de raios X para catalisadores de Cu/ZrO_2 e para ZrO_2 (○) CuO mássico; (★) ZrO_2 monoclinica e (■) ZrO_2 tetragonal. 11	11
Figura 2.5. Padrões de difração de raios X para catalisadores CuO/ZrO_2 (■ para zircônia monoclinica, ▲ para zircônia tetragonal e ● para CuO). 12	12
Figura 2.6. Espectros de TPR para os catalisadores de Cu/ZrO_2 13	13
Figura 2.7. Perfis de redução a temperatura programada para diversos catalisadores de CuO/ZrO_2 14	14
Figura 4.1. Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos. 23	23
Figura 5.1. Constantes de equilíbrio para as reações de desidrogenação do etanol (1.5) e condensação do acetaldeído com etanol (1.6) para as temperaturas de 200 a 275°C. 32	32
Figura 5.2. Frações molares no equilíbrio em função da temperatura para a reação de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila a $P=1\text{atm}$ 33	33
Figura 5.3. Conversão no equilíbrio em função da temperatura para as reações de desidrogenação do etanol (1.5) e desidroacoplamento do etanol a acetato de etila (1.7). 34	34

Figura 5.4. Curva termogravimétrica para o precursor 5Cu/ZrO ₂	35
Figura 5.5. Difratogramas de Raios X para catalisadores de Cu/ZrO ₂ , CuO e ZrO ₂ (◊) ZrO ₂ monoclínica, (◆) ZrO ₂ tetragonal e (●) CuO mássico.	37
Figura 5.6. Difratogramas de Raios X para catalisadores de Cu/ZrO ₂ reduzidos	38
(◊) ZrO ₂ monoclínica, (◆) ZrO ₂ tetragonal (▽) Cu ⁰	38
Figura 5.7. Difratogramas de Raios X para catalisadores de 5Cu/ZrO ₂ , 5Cu-3ZnO/ZrO ₂ , 5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂ , CuO e ZrO ₂ (◊) ZrO ₂ monoclínica, (◆) ZrO ₂ tetragonal e (●) CuO mássico.	39
Figura 5.8. Difratogramas de Raios X para catalisadores de 10Co/ZrO ₂ e ZrO ₂ (◆) ZrO ₂ tetragonal e (○) Co ₃ O ₄	40
Figura 5.9. Perfis de redução para catalisadores de Cu/ZrO ₂	41
Figura 5.10. Representação esquemática dos mecanismos através dos quais a redução do CuO interfacial é induzida devido à presença de sítios vacantes de oxigênio na superfície da ZrO ₂ . (a) quando um íon de oxigênio do CuO interfacial está situado acima do sítio vacante de oxigênio; (b) quando um íon de oxigênio do CuO interfacial é vizinho ao sítio vacante de oxigênio.....	42
Figura 5.11. Perfis de redução para os catalisadores 5Cu/ZrO ₂ , 5Cu-3ZnO/ZrO ₂ e 5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂	43
Figura 5.12. Perfil de redução do catalisador 10Co/ZrO ₂	44
Figura 5.13. Espectros de XPS na região do Zr 3d para catalisadores de Cu/ZrO ₂ , calcinaados (calc) e reduzidos (red).	49
Figura 5.14. Espectros de XPS na região do O 1s para catalisadores de Cu/ZrO ₂ , calcinaados (calc) e reduzidos (red).	49
Figura 5.15. Espectros de XPS na região do Cu 2p _{3/2} para catalisadores de Cu/ZrO ₂ , calcinaados (calc) e reduzidos (red).....	50

Figura 5.16. Espectros de XPS na região Auger LMM do Cu para catalisadores de Cu/ZrO ₂ reduzidos.	51
Figura 5.17. Reação de condensação de Tishchenko a partir do acetaldeído.	58
Figura 5.18. Fluxo molar em função do tempo de reação para o catalisador 10Cu/ZrO ₂	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. Área superficial total (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p) para todos os catalisadores.	36
Tabela 5.2. Área metálica de Cu, dispersão e tamanho médio das partículas para catalisadores de Cu/ZrO ₂ , 5Cu-3ZnO/ZrO ₂ e 5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂	45
Tabela 5.3. Dados de energia de ligação (EL) e FWHM para as regiões Cu 2p _{3/2} , Zr 3d e razão atômica Cu/Zr na superfície dos catalisadores Cu/ZrO ₂ calcinados e reduzidos.	46
Tabela 5.4. Dados de conversão, atividade e seletividade para catalisador 10Cu/ZrO ₂ e W/F= 19 g _{cat} .mim/g _{EtOH}	52
Tabela 5.5. Dados de conversão, atividade e seletividade para catalisador 10Co/ZrO ₂ e W/F= 19 g _{cat} .mim/g _{EtOH}	52
Tabela 5.6. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 200°C para catalisadores de Cu/ZrO ₂ e W/F= 19 g _{cat} .mim/g _{EtOH}	53
Tabela 5.7. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 225°C para catalisadores de Cu/ZrO ₂ e W/F= 19 g _{cat} .mim/g _{EtOH}	53
Tabela 5.8. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 250°C para catalisadores de Cu/ZrO ₂ e W/F= 19 g _{cat} .mim/g _{EtOH}	54
Tabela 5.9. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 275°C para catalisadores de Cu/ZrO ₂ e W/F= 19 g _{cat} .mim/g _{EtOH}	54
Tabela 5.10. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 200°C para catalisadores de Cu/ZrO ₂ , 5Cu-3ZnO/ZrO ₂ e 5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂ e W/F= 19g _{cat} .mim/g _{EtOH}	55

Tabela 5.11. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 225 ^o C para catalisadores de Cu/ZrO ₂ , 5Cu-3ZnO/ZrO ₂ e 5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂ e W/F= 19gcat.mim/g _{EtOH}	55
Tabela 5.12. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 250 ^o C para catalisadores de Cu/ZrO ₂ , 5Cu-3ZnO/ZrO ₂ e 5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂ e W/F= 19gcat.mim/g _{EtOH}	55
Tabela 5.13. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 275 ^o C para catalisadores de Cu/ZrO ₂ , 5Cu-3ZnO/ZrO ₂ e 5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂ e W/F= 19gcat.mim/g _{EtOH}	56
Tabela 5.14. Dados de fluxo de etanol convertido e fluxo molar.....	57
Tabela 5.16. Dados de velocidade de formação de acetaldeído (V _{f AcH}) para catalisadores de Cu/ZrO ₂ em diferentes temperaturas.....	60
Tabela 5.17. Dados de fluxo de etanol e fluxos molares para o catalisador 5Cu/ZrO ₂	62
Tabela 5.18. Dados de fluxo de etanol e fluxos molares para o catalisador 20Cu/ZrO ₂	62
Tabela 5.19. Dados de fluxo de etanol e fluxos molares para o catalisador 30Cu/ZrO ₂	62

Sumário

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
1– INTRODUÇÃO.....	1
2– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1- Caracterização dos catalisadores.....	11
2.1.1- Difração de raios X	11
2.1.2- Redução à temperatura programada (TPR).....	13
3-OBJETIVO.....	16
4– MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1- Reagentes utilizados.....	17
4.1.1- Sólidos.....	17
4.1.2- Líquidos	17
4.1.3- Gases	17
4.2– Preparação dos catalisadores	17
4.3- Caracterização dos catalisadores.....	19
4.3.1- Análise térmica (ATG).....	19
4.3.2- Fisissorção de N ₂ : área superficial total (S _{BET}), volume dos poros (V _p) e diâmetro médio de poros (D _p).....	19

4.3.3- Difração de Raios X (DRX).....	20
4.3.4- Redução à temperatura programada (TPR).....	20
4.3.5- Determinação da superfície metálica de cobre (S_{Cu}) e tamanho médio das partículas.....	21
4.3.6- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	22
4.4- Ensaio catalítico	23
4.5- Procedimento Experimental	24
4.5.1- Análise cromatográfica	24
4.5.1.1- Condições de operação do cromatógrafo	24
4.5.1.2- Análise dos efluentes do reator	25
4.5.1.3- Estudo termodinâmico	27
4.5.1.4- Estimativa das constantes de equilíbrio.....	28
4.5.1.5- Cálculo da composição de equilíbrio	30
4.5.1.6- Cálculo da conversão de equilíbrio	30
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1- Estudo termodinâmico	32
5.2- Caracterizações dos catalisadores	35
5.2.1- Análise térmica (ATG).....	35
5.2.2- Área superficial total (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p).....	36
5.2.3- Difração de raios X (DRX)	37
5.2.4- Redução à temperatura programada (TPR).....	40

5.2.5- Determinação da área superficial do cobre metálico e tamanho médio de partículas	45
5.2.6- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	46
5.3-Teste catalíticos.....	52
5.3.1-Ensaio com etanol a pressão atmosférica	52
5.3.1.1- Fase Ativa	52
5.3.1.2- Adição de promotores à fase ativa	53
5.3.1.3- Formação de acetato de Etila	56
5.3.1.4- Desativação dos catalisadores	61
6-CONCLUSÕES	65
7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
8- REFERÊNCIAS	68

1– INTRODUÇÃO

Catalisadores de cobre são muito seletivos para reações de hidrogenação e desidrogenação de alcoóis e aldeídos (Rao *et al.*, 1997; Mendes e Schmal, 1997; Fridman e Davydov., 2000). As propriedades catalíticas da fase ativa do cobre podem ser fortemente influenciadas pelo suporte e pela dispersão do componente ativo. No entanto, a natureza das espécies ativas para estes catalisadores é objeto de investigação de vários pesquisadores (Dandekar e Vannice, 1998; Toyir *et al.*, 2001).

A reação de desidroacoplamento do etanol consiste na transformação de etanol em acetato de etila em uma única etapa. De acordo com dados da literatura o cobre tem sido descrito como um catalisador ativo para esta reação (Elliot e Pennella, 1989; Iwasa e Takezawa, 1991; Inui *et al.*, 2002), além de apresentar propriedades diferenciadas de redução fortemente influenciadas pelo suporte tais como SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ (Durán, 2000).

A zircônia tem atraído um interesse considerável recentemente pelo seu potencial uso como suporte para catalisadores, por apresentar características especiais, tais como alta estabilidade térmica e estabilidade sob condições de redução. Além disso, a ZrO₂ é um suporte bifuncional que apresenta sítios ácidos e básicos os quais a torna portadora de muitas aplicações catalíticas (Yamaguchi, 1994; Tanabe e Yamaguchi, 1994).

O estudo da dispersão da fase ativa em catalisadores de Cu suportados é um tópico interessante de pesquisa nos últimos anos visando compreender a influência da fase ativa nas propriedades catalíticas. Para isto, a decomposição do N₂O foi utilizada para determinar a dispersão da fase ativa em catalisadores de Cu suportados. Além disso, estudos de espectros de XPS foram realizados com a finalidade de caracterizar a superfície destes catalisadores.

Embora seja uma reação conhecida, os mecanismos de formação de acetato de etila na reação de desidroacoplamento do etanol ainda não foram suficiente e sistematicamente estudados. Durán (2000) obteve resultados satisfatórios para a reação de desidroacoplamento do etanol utilizando-se cobre suportado em zircônia. Em 2003, Pires observou que atividade dos catalisadores de Cu/ZrO₂ a acetato de etila na reação de desidroacoplamento do etanol, podem ter sido resultado não apenas da alta dispersão do Cu, mas principalmente de uma interação do Cu com o suporte. Entretanto, foram observados baixos valores de atividade e seletividade para estes catalisadores e considerável formação de subprodutos.

Portanto, um entendimento fundamental da relação entre estrutura superficial e atividade do catalisador na reação de desidroacoplamento do etanol em acetato de etila é de extrema importância para o desenvolvimento de novos materiais catalíticos e para melhorar o desempenho dos catalisadores existentes.

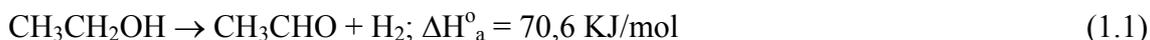
2– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O etanol advindo da fermentação de cana de açúcar tem despertado de modo crescente a atenção de pesquisadores, empresas e governos. Isso decorre das pressões de preços e perspectivas de esgotamento das fontes não-renováveis de combustíveis fósseis, assim como de preocupações de natureza ambiental, relacionadas à emissão de substâncias que comprometem o meio ambiente (Bastos, 2007).

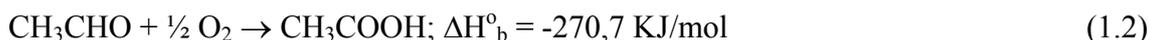
A formação de acetato de etila a partir do etanol destaca-se dentre as reações de transformação de alcoóis em produtos de maior valor agregado. O acetato de etila é um solvente orgânico, muito utilizado em tintas e adesivos, que contribui para a preservação do meio ambiente porque evita o uso de compostos aromáticos. Devido à abundância de etanol no Brasil e a possibilidade de sua obtenção a partir da biomassa, a produção de acetato de etila desperta grande interesse, sendo a sua produção muito econômica (Pires et al, 2009).

Atualmente a produção industrial convencional de acetato de etila a partir do etanol é realizada em um processo em três etapas, que se baseia nas seguintes reações:

a) Desidrogenação do etanol para acetaldeído:



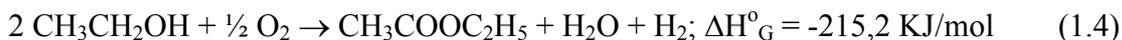
b) Oxidação do acetaldeído para ácido acético:



c) Esterificação do ácido acético com etanol:



Processo global:



Este processo envolve a utilização de três tipos de catalisadores usados em reatores distintos. Apesar de o processo global apresentar baixa variação de entalpia e ser exotérmico, as reações (1.1) e (1.2) apresentam fortes efeitos térmicos.

A produção do acetato de etila por um processo em uma só etapa, através da reação de desidroacoplamento do etanol, poderia trazer inúmeras vantagens do ponto de vista de facilidade de produção. O processo em uma etapa pode ser visto nas equações (1.5) a (1.7):

a) Desidrogenação do etanol para acetaldeído:



b) Condensação do acetaldeído com etanol:



De forma global:



Neste caso, a formação do acetato de etila a partir do etanol é um processo fracamente endotérmico. Apesar disso, este processo é vantajoso quando comparado com o processo convencional pela diminuição dos efeitos térmicos, pela maior produção de hidrogênio, por apresentar maior rendimento e por possuir menor custo de instalação e operação.

Embora seja uma reação conhecida, os mecanismos de formação para esta reação ainda não foram suficiente e sistematicamente estudados.

Moure (1984) apresentou uma série de trabalhos relacionados à produção de acetato de etila a partir do etanol no período de 1929 a 1972. Neste estudo, verificou-se o cobre como elemento ativo para esta reação. A adição de promotores de cobre para esta reação como U, Th, Zr, etc. também foi motivo de investigação. É importante ressaltar que os últimos trabalhos deste período apresentaram resultados de otimização dos catalisadores e das condições de reação.

Coelho (1990) estudou catalisadores de Cu/ZnO/Cr₂O₃ preparados pelo método de coprecipitação contínua para a reação de desidroacoplamento do etanol em acetato de etila. Como resultado deste estudo verificou-se que a presença de íons cobre promoveu a formação de acetaldeído e acetato de etila, mas a presença de óxido de zinco promoveu a formação de acetona e de metil-etil-cetona (MEK).

Catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ obtidos por coprecipitação foram estudados por Bueno (1991) na síntese de acetato de etila a partir do etanol, segundo o autor a alta dispersão do Cu metálico em ZnO favoreceu a conversão do etanol em acetato de etila. Reis (1991), realizou estudos utilizando catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ para a mesma reação, porém preparados via complexação por processo citrato. No entanto, foi verificado que quando comparados com os resultados apresentados por Bueno (1991), houve a diminuição da atividade específica para a formação de acetato de etila. Desta forma, sugeriu-se que o método de complexação utilizado teve como consequência, o aumento da segregação do Cu metálico.

Com o objetivo de estudar as diferentes espécies de cobre responsáveis pela formação de acetato de etila na reação de desidroacoplamento do etanol Durán (2000)

realizou ensaios utilizando catalisadores CuAlO_2 (espécie Cu^{1+}) e CuAl_2O_4 (espécie Cu^{2+}). Estes catalisadores apresentaram seletividade apenas para a formação do acetaldeído. Porém para o catalisador CuAl_2O_4 , verificou-se a formação de acetato de etila para temperaturas de reação superiores a 232°C , sendo este resultado atribuído ao CuO proveniente de contaminação que reduziu-se à sua forma metálica. Como consequência deste estudo, é necessária a presença de espécies de cobre totalmente reduzidas, ou seja, na forma metálica, para haja a formação de acetato de etila

Durán (2000), dando continuidade aos seus estudos preparou catalisadores de Cu/SiO_2 , via impregnação. O suporte utilizado foi a sílica por ser um suporte inerte e apresentar alta área superficial. Os catalisadores apresentaram cargas de cobre de 2,8%, 13% e 30% e os resultados obtidos foram para 10% de conversão do etanol. O catalisador com 2,8% de Cu apresentou seletividade nula a acetato de etila e alta seletividade a acetaldeído, embora estivesse totalmente reduzido. Verificou-se que com o aumento da carga de cobre obteve-se seletividade para o produto desejado atingindo 35,43%, para o catalisador com carga de Cu de 30%. Foram realizados ensaios para determinar a área superficial do cobre metálico, através da reação de decomposição de N_2O , e verificou-se a necessidade de dois sítios de Cu próximos para que ocorra a decomposição. Através destes ensaios chegou-se à conclusão que a formação do acetato de etila necessita de sítios vizinhos de Cu , pois para o catalisador de cobre altamente disperso em sílica (2,8% em massa) não foi observada a presença destes sítios de Cu , ou seja, não apresentou atividade para a decomposição de N_2O . Para os catalisadores com maiores cargas de cobre foi observada atividade para a reação de decomposição do N_2O . Desta forma, sugeriu-se que o acetato de etila estaria sendo formado a partir da condensação de um grupo acila ($\text{CH}_3\text{CO}-$) proveniente do acetaldeído e um grupo etóxido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$) proveniente do etanol.

Durán (2000) e Pires (2003) estudaram catalisadores de cobre suportados em zircônia. Segundo Jaenicke *et al.*(2008), a zircônia é um suporte semicondutor positivo e existe em fases distintas dependendo da temperatura. Abaixo de 1000°C, a fase monoclinica é a mais estável, enquanto que acima de 1170°C a fase tetragonal predomina, mas acima de 2370°C se transforma na fase cúbica. E o método de preparação de suporte é essencial para determinar as propriedades do mesmo. As três estruturas mencionadas podem ser verificadas na figura 2.1.

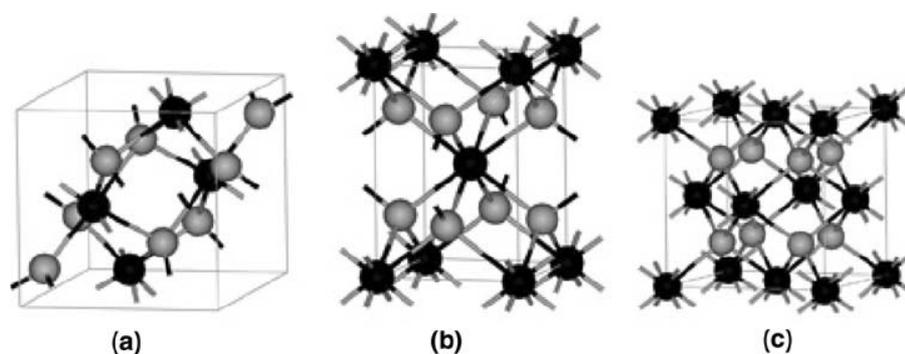


Figura 2.1. Célula unitária para ZrO_2 : (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica. Os átomos de oxigênio estão representados na cor cinza e os de zircônio na cor preta.

Dentre os catalisadores estudados por Durán (2000) os catalisadores de Cu/ZrO_2 foram os que apresentaram maior seletividade a acetato de etila. Verificou-se que com o aumento da carga de cobre teve-se uma diminuição da área superficial, porém obteve-se maior seletividade ao produto desejado. Como seus catalisadores apresentaram partículas de cobre de pequeno tamanho e altamente dispersas em ZrO_2 , sugeriu-se a possibilidade de interações eletrônicas metal-suporte. A capacidade do cobre suportado em aceitar elétrons em relação ao cobre metálico é maior, devido à transferência de densidade eletrônica que pode ocorrer do Cu para o suporte. De acordo com seus resultados, o autor também acrescentou que aparentemente existe uma participação da ZrO_2 como elemento ativo na formação de acetato de etila, desta forma a reação pode estar ocorrendo na interface metal-óxido.

Pires (2003), realizou estudos sobre catalisadores de Cu/ZrO₂, preparados via impregnação úmida, para a reação em questão. Segundo Pires, o cobre quando suportado em zircônia, apresentou espécies de CuO que foram reduzidas a baixas temperaturas quando comparado com catalisadores de Cu/SiO₂. As espécies de baixa temperatura de redução foram verificadas para todos os catalisadores de Cu/ZrO₂. O catalisador com carga de cobre de 5%, que apresentou somente estas espécies, foi o mais seletivo para a reação de desidroacoplamento do etanol em acetato de etila.

Iwasa e Takezawa (1991) estudaram catalisadores de Cu suportados em diferentes suportes (SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, MgO e ZnO) na reação de obtenção de acetato de etila a partir de etanol. Os catalisadores Cu/ZrO₂ e Cu/ZnO foram altamente seletivos a acetato de etila, ao passo que no catalisador Cu/Al₂O₃ uma apreciável quantidade de espécies C₄ e éter dietílico foi formada. Segundo os autores, o acetato de etila é formado praticamente sobre a superfície do cobre em catalisadores de Cu/SiO₂, enquanto que para catalisadores de Cu/ZrO₂ o suporte desempenha um importante papel na formação de acetato de etila.

Inui *et al.* (2002) investigaram catalisadores Cu-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ para síntese direta do acetato de etila a partir do etanol, a razão molar ZnO:ZrO₂:Al₂O₃ foi fixada em 1:2:2 e a quantidade molar de cobre variou entre 0 e 100%. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 2.2.

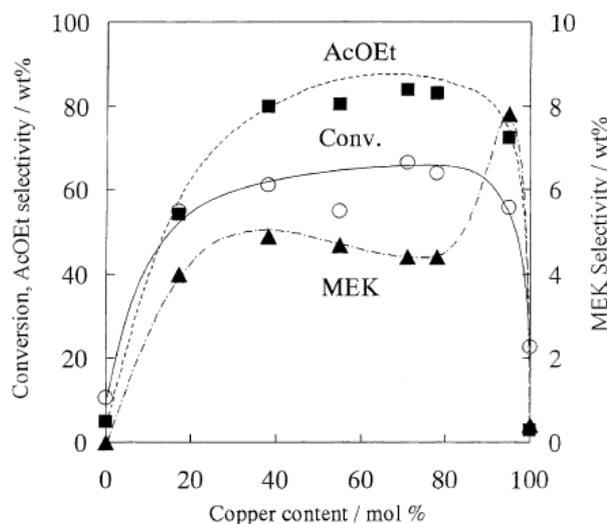


Figura 2.2. Variações na conversão e na seletividade com a quantidade molar de cobre. (○) conversão de etanol; (■) seletividade para Ac. Etila; (▲) seletividade para MEK. Temperatura de reação de 493 K, exceto para Cu puro (513 K).

Verificou-se que o etanol é convertido em acetato de etila apresentando alta seletividade, e baixa seletividade ao subproduto metil-etil-cetona (MEK). O catalisador com carga de cobre de 70% apresentou melhor desempenho catalítico. O autor propôs que um catalisador efetivo para a produção de acetato de etila requer um ótimo caráter ácido-básico além do poder desidrogenante.

Um tópico essencial esclarecido foi a contribuição de cada óxido metálico (ZrO_2 , ZnO e Al_2O_3) presente na composição do catalisador, para a reação estudada. A adição de ZrO_2 ao catalisador de Cu proporcionou uma excelente seletividade ao produto de maior interesse. O ZnO suprimiu a formação de subprodutos indesejados tais como MEK em co-existência com a zircônia. A Al_2O_3 promoveu um aumento na conversão do etanol devido à indução do decréscimo das partículas de CuO . Como consequência deste estudo, verificou-se que a adição dos óxidos ZrO_2 , ZnO e Al_2O_3 foi necessária para a formação seletiva de acetato de etila.

Dando continuidade aos seus estudos, Inui *et al.* (2002), estudaram catalisadores de $Cu-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ para a mesma reação preparados por coprecipitação, nos quais a

razão molar Cu:ZnO:ZrO₂:Al₂O₃ foi fixada em 12:1:2:4. A reação catalítica foi efetuada sob pressão, onde foi observado que a altas pressões houve supressão tanto da conversão do etanol quanto da formação de subprodutos derivados do acetaldol. A seletividade a acetato de etila obtida foi de 96%, e esta foi alcançada operando a 493K e 1.0 MPA (figura 2.3).

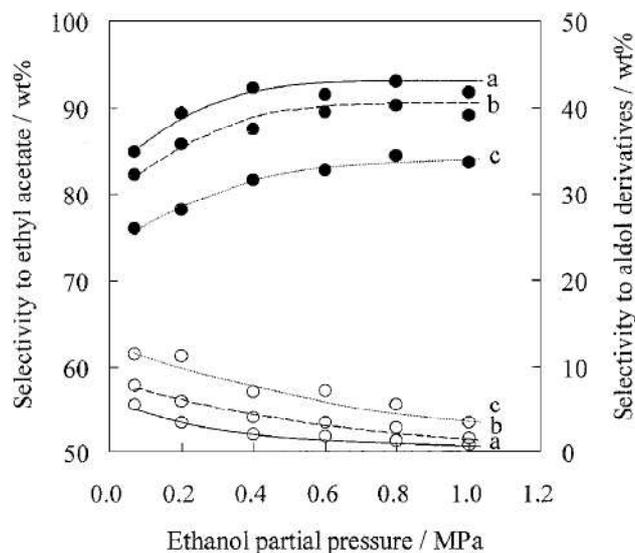


Figura 2.3. Variações na seletividade a acetato de etila (●) e derivados de aldol (○) com a pressão parcial do etanol. Temperatura reacional: (a) 473, (b) 493 e (c) 513K; W/F=3.16h.

Inui *et al.* (2004), estudaram o efeito do pós-tratamento utilizando-se soluções alcalinas de carbonatos sobre catalisadores Cu-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ reduzidos para a síntese direta do acetato de etila a partir do etanol. Os catalisadores foram preparados por co-precipitação e a razão molar Cu:ZnO:ZrO₂:Al₂O₃ foi fixada em 12:1:2:2.

Os resultados obtidos demonstraram que os catalisadores tratados com soluções de Na₂CO₃ e K₂CO₃ reprimiram fortemente a formação de subprodutos, tais como MEK e 2-butanol, e resultaram no aumento da seletividade a acetato de etila. Isto se deve a neutralização dos sítios ácidos da superfície que são formados depois da redução do precursor óxido misto.

2.1- Caracterização dos catalisadores

2.1.1- Difração de raios X

Pires (2003) realizou análises de DRX para catalisadores de Cu/ZrO_2 , apresentados na figura 2.4.

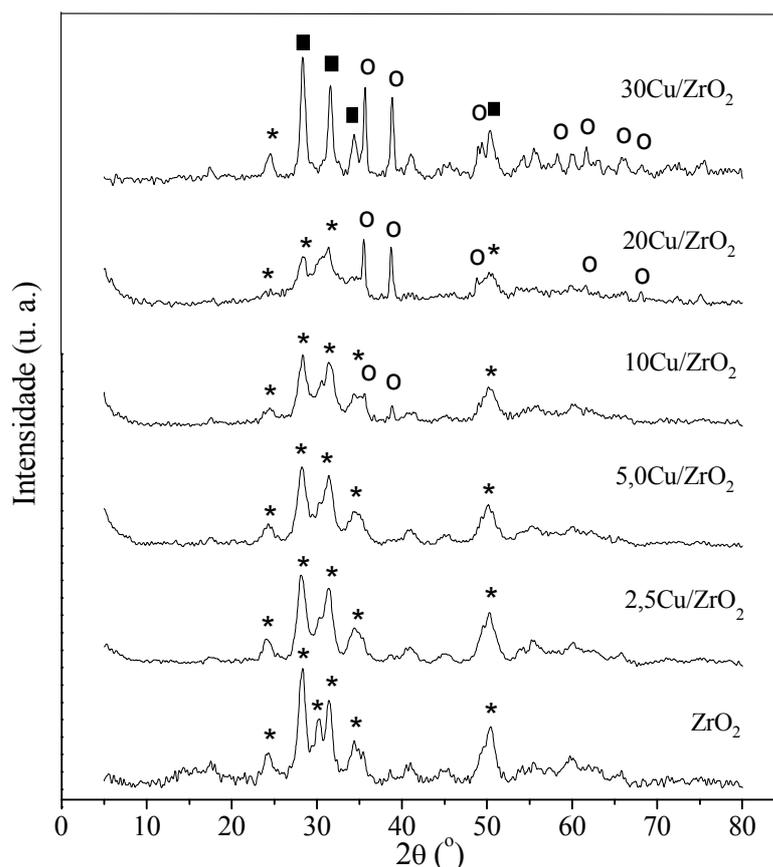


Figura 2.4. Difratogramas de raios X para catalisadores de Cu/ZrO_2 e para ZrO_2 (o) CuO mássico; (★) ZrO_2 monoclinica e (■) ZrO_2 tetragonal.

Foi verificado que, para cargas de cobre acima de 5% há presença de CuO mássico. Verificou-se também a ocorrência da transição de fase do suporte de monoclinica para tetragonal com o aumento da carga de Cu , sendo esta mudança atribuída à interação metal-suporte. Para o catalisador $30\text{Cu}/\text{ZrO}_2$, é possível observar alguns picos típicos de ZrO_2 tetragonal, indicando a mudança de fase e ainda picos característicos de CuO mássico de alta cristalinidade, sendo que os principais são vistos a 35 e 39° .

Chary *et al.* (2007) realizaram análises de DRX para catalisadores CuO/ZrO₂ calcinados apresentados na figura 2.5.

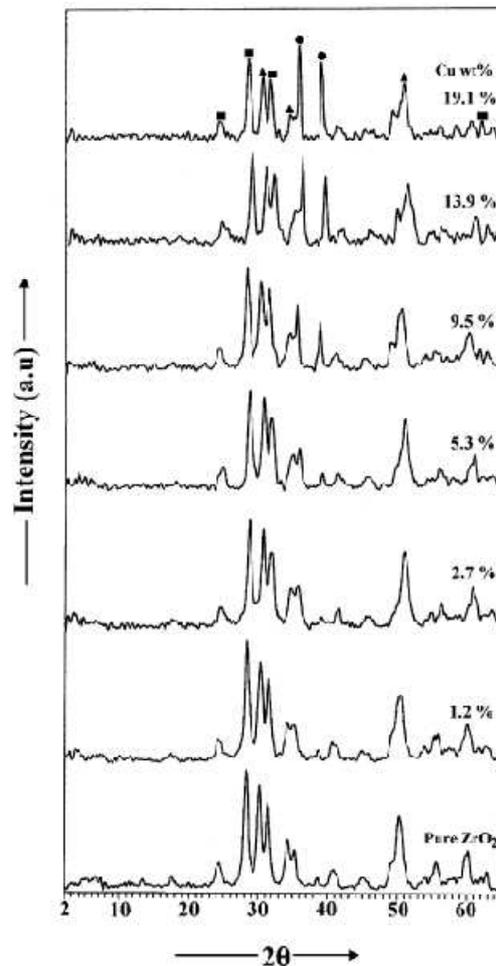


Figura 2.5. Padrões de difração de raios X para catalisadores CuO/ZrO₂ (■ para zircônia monoclinica, ▲ para zircônia tetragonal e ● para CuO).

A zircônia sintetizada apresentou uma mistura de fase monoclinica e tetragonal. Foi verificado para cargas de cobre maiores que 2,7% a presença de picos relativos à fase do CuO cristalino em adição aos picos característicos da zircônia, e as intensidades destes picos aumentaram com o aumento da carga de cobre suportado. Segundo Chary *et al.* (2007) não foi verificada a presença de transição de fase após impregnação quando as amostras foram calcinadas.

2.1.2- Redução à temperatura programada (TPR)

Pires (2003) caracterizou catalisadores de cobre suportados em zircônia por redução a temperatura programada. A figura 2.6 apresenta os perfis de redução dos precursores de CuO suportados em ZrO₂ com diferentes cargas de cobre, calcinados a 500°C.

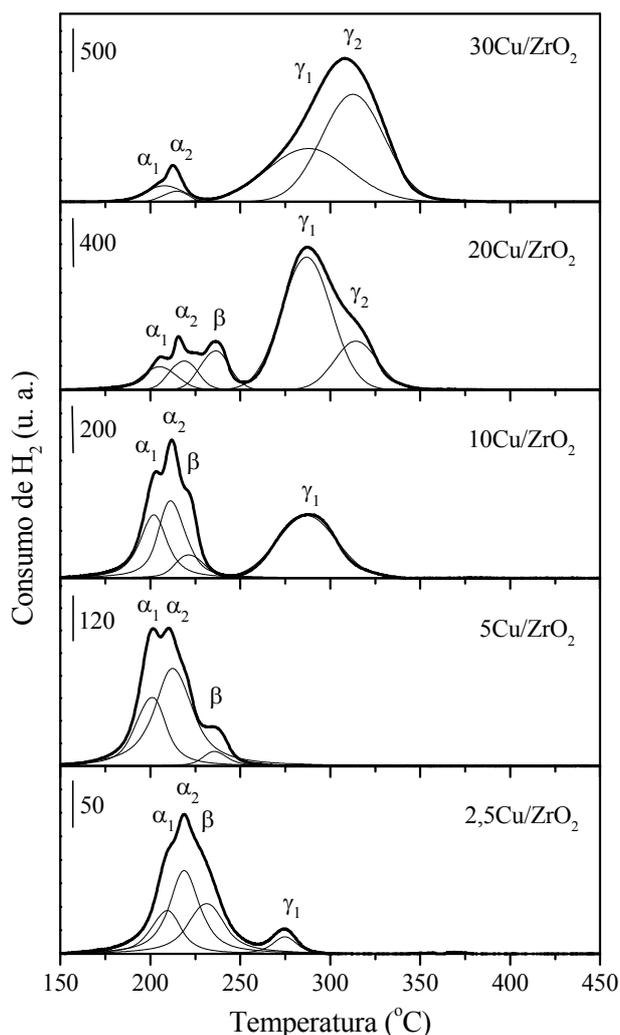


Figura 2.6. Espectros de TPR para os catalisadores de Cu/ZrO₂.

Duas regiões de redução foram observadas para as espécies de CuO. A baixa temperatura de redução entre 200 e 240°C, foi verificado a presença de três picos (α_1 , α_2 e β) para as amostras com carga de cobre inferiores a 10%. O autor sugere a existência de uma interação Cu-O-Zr-O que resulta em um oxigênio de alta reatividade, em

comparação com o CuO quando suportado em outros óxidos. Com o aumento da carga de cobre ($\geq 10\%$ em massa), ocorre o predomínio de espécies que se reduzem a temperaturas mais altas, entre 260 e 320°C. Nesta região verifica-se a presença de dois picos (γ_1 e γ_2), que são atribuídos a redução do CuO mássico.

Chary et al (2007), estudaram catalisadores de CuO/ZrO₂ e observaram a presença de duas regiões de redução, representados pelos picos α e β , através dos perfis de redução obtidos. Seus resultados podem ser verificados na figura 2.7.

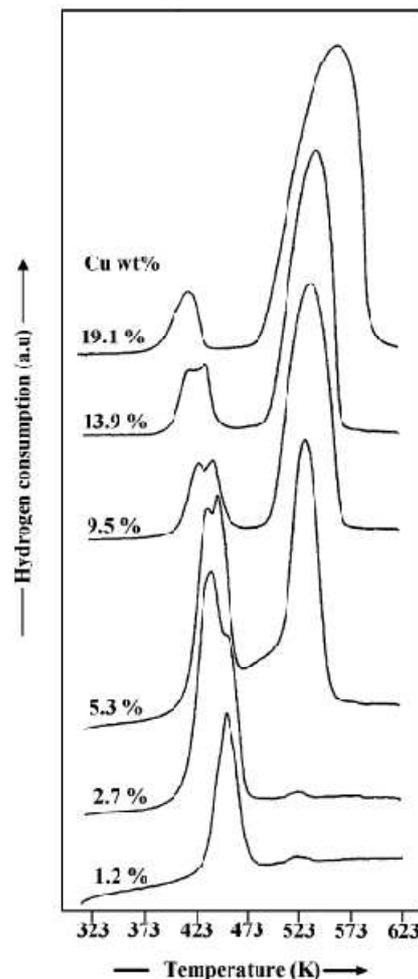


Figura 2.7. Perfis de redução a temperatura programada para diversos catalisadores de CuO/ZrO₂.

Os resultados apresentados demonstraram que para cargas de cobre acima de 1,2% o pico α divide-se em dois picos (α_1 e α_2). Na região de alta temperatura de redução observa-se a presença do pico β , quando se tem cargas de cobre acima de 2,7%,

e a intensidade do pico aumenta com o aumento da carga de cobre. Os picos verificados a baixas temperaturas são atribuídos as espécies de CuO altamente disperso na superfície, e os picos observados a alta temperatura de redução são relativos ao CuO mássico. Espécies obtidas a baixa temperatura de redução também foram relatadas por Dow *et al.* (1996) e por Durán (2003), estes autores sugeriram que os picos de baixa temperatura de redução são devidos ao CuO altamente disperso, em um ambiente octaédrico dos íons de Cu^{2+} . Uma explicação para as espécies de CuO suportadas em ZrO_2 se reduzirem em baixas temperaturas quando se tem as espécies de CuO mássico como referência, pode ser um efeito de dispersão, mas também pode ser um efeito da interação entre o suporte e as espécies de cobre.

Chary *et al.*(2007), sugeriu que as espécies de cobre altamente dispersas incluem ambas as espécies isoladas de íons de Cu^{2+} , que interagem fortemente e fracamente com o suporte, e também pequenos clusters. O pico observado em altas temperaturas de redução foi atribuído a grandes clusters. Com aumento da carga de Cu, o pico se torna mais largo e é deslocado para temperaturas mais altas, isto pode ser devido ao aumento da cristalinidade do CuO mássico.

3-OBJETIVO

A finalidade deste trabalho é compreender a influência das diferentes espécies de CuO formadas quando se tem diferentes cargas de CuO suportado em zircônia na formação de acetato de etila a partir do etanol. Avaliar as propriedades catalíticas dos catalisadores de Cu/ZrO₂ na reação de desidroacoplamento do etanol em acetato de etila.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1- Reagentes utilizados

4.1.1- Sólidos

Os reagentes e gases que foram utilizados na síntese dos catalisadores e nos ensaios catalíticos estão listados abaixo:

- $Zr(OH)_4$ - Hidróxido de zircônio Aldrich
- $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$ -Nitrato de cobre 98% Aldrich
- $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - Nitrato de zinco Merck
- $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – Nitrato de lantânio J.T.Baker
- $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – Nitrato de cobalto Acrós Organics
- $CuCO_3$ – Carbonato de cobre Sigma-Aldrich
- $NH_4(OH)$ – Hidróxido de amônio Synth

4.1.2- Líquidos

- CH_3OH –Metanol 99% Merck

4.1.3- Gases

- Ar sintético A.G.A
- H_2 –Hidrogênio 99,997% A.G.A
- He –Hélio 99,997% A.G.A

4.2– Preparação dos catalisadores

O suporte utilizado foi ZrO_2 , preparada pela decomposição de hidróxido de zircônio, sob fluxo de ar de 120 ml/mim de ar comprimido com taxa de aquecimento de $2^\circ C/mim$ até chegar a $500^\circ C$ e permanecendo nestas condições por 8h. Para a

impregnação da fase ativa, foram preparadas soluções utilizando o metanol como solvente e o nitrato correspondente do metal desejado.

Na etapa de impregnação, a solução foi preparada adicionando-se um peso do nitrato do correspondente metal relativo à quantidade desejada do metal a ser impregnado, a um volume de solvente equivalente a 5 ml de solução por grama de suporte. Com o objetivo de umedecer toda a massa de suporte, a solução foi adicionada gota a gota de forma uniforme, mediante a agitação em um recipiente inclinado e giratório acoplado a um roto-evaporador. A amostra foi seca por meio de aquecimento utilizando-se uma lâmpada incandescente de 150 Watts durante a agitação. Os precursores foram mantidos em estufa por 12h a 80°C.

Os precursores contendo diferentes cargas de cobre (5, 10, 20 e 30%) e carga de 10% de cobalto suportados em ZrO_2 , foram submetidos a um tratamento térmico aquecendo-se as amostras até 500°C com taxa de aquecimento de 3°C/mim, permanecendo nesta temperatura por 5h em fluxo de ar sintético (120 ml/mim).

A adição de promotores tais como lantânio e zinco, foi efetuada utilizando-se o método chamado *impregnação sucessiva*, que consiste na impregnação do promotor de acordo com método descrito anteriormente ao catalisador de 5Cu/ ZrO_2 já calcinado. A carga de ZnO e La_2O_3 impregnado foi de 3%. Estes precursores foram em seguida tratados em ar sintético a 350°C com vazão de 120 ml/mim, com taxa de aquecimento de 3°C/mim e permaneceram nesta temperatura por 4h.

As partículas de CuO foram sintetizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), segundo método descrito por Keyson *et al.*, 2008.

Os catalisadores metálicos foram submetidos a um tratamento térmico em hidrogênio, a ativação foi efetuada em fluxo de H₂ puro, com vazão de 100 ml/min e aquecimento programado com taxa de 10°C/min, da temperatura ambiente até 300°C onde esta temperatura foi mantida por 2,5h.

4.3- Caracterização dos catalisadores

4.3.1- Análise térmica (ATG)

Esta técnica permite selecionar as condições adequadas de calcinação assim como, conhecer as possíveis transformações de fase do precursor. Através do ATG foi possível acompanhar a perda de massa das amostras e assim identificar as temperaturas de remoção do nitrato de cobre [Cu(NO₃)₂.2,5H₂O] que decompõe-se quase totalmente a CuO.

Os dados relativos à análise termogravimétrica (ATG), foi obtido em uma termobalança TA Micrometrics 2050 TGA. As amostras foram aquecidas em atmosfera oxidante, utilizando-se ar sintético, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 1000°C.

4.3.2- Fisissorção de N₂: área superficial total (S_{BET}), volume dos poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p)

A área superficial total, o volume e o raio médio de poros de todas as amostras foram determinados através do método BET, utilizando os dados das isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura de -196°C. O experimento foi realizado em um medidor Quantachrome Nova modelo 1200. Primeiramente, as amostras foram mantidas a 200°C sob vácuo por 2h, com a finalidade de remover água ou gases adsorvidos. Após

o tratamento térmico, o sistema foi resfriado a -196°C e submetido a uma pressão de 1 atm (10% de N_2/He).

4.3.3- Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de determinar de forma precisa a estrutura cristalina da amostra, pois cada estrutura química cristalina apresenta certos picos característicos, podendo identificar qual o tipo de estrutura que apresenta o catalisador.

Os dados de difração de Raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku DMAX modelo 2500 PC, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). O difratômetro foi operado a 40 kV e 40 mA. A varredura foi realizada com 2θ variando de 5 a 85° , com passo de $0,02^{\circ}$.

4.3.4- Redução à temperatura programada (TPR)

Esta técnica é baseada no consumo de hidrogênio (ou do agente redutor) associado com as reduções das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Esta técnica é utilizada para prever o grau de interação entre o suporte e as espécies oxidadas do metal e para identificar as espécies presentes no precursor.

Os ensaios de TPR foram realizados em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705. Cada amostra (50mg) foi aquecida em um reator de quartzo em atmosfera redutora contendo $5\%\text{H}_2/\text{N}_2$ a um fluxo total de $30 \text{ cm}^3/\text{mim}$, partindo da temperatura ambiente até 1000°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{mim}$. Os efluentes gasosos provenientes da cela foram passados por um “trap” a -4°C , onde foi retirada a

água. O consumo de hidrogênio foi monitorado através de detector de condutividade térmico (TCD).

4.3.5- Determinação da superfície metálica de cobre (S_{Cu}) e tamanho médio das partículas

A quimissorção do oxigênio via adsorção dissociativa do N_2O foi utilizada para contabilizar os átomos de cobre metálicos na superfície do catalisador. Área metálica do cobre, dispersão e o tamanho médio dos cristais foram calculados através do método de decomposição do N_2O conduzido em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705. Este método consiste em duas etapas: (i) oxidação do Cu^0 a Cu_2O utilizando N_2O como agente oxidante e (ii) redução a temperatura programada das espécies de Cu_2O superficial (s-TPR). Inicialmente realizou-se uma pré-redução in-situ do CuO para Cu^0 em atmosfera redutora contendo 5% H_2/N_2 a um fluxo total de 30 cm^3/mim , partindo da temperatura ambiente até a temperatura final da redução. Logo em seguida, o catalisador foi resfriado até atingir a temperatura ambiente (30°C) e então exposto ao N_2O (30ml/mim) por 10 mim, onde obteve-se a oxidação das espécies de Cu^0 para Cu_2O através da decomposição do N_2O . Na sequencia, o s-TPR foi realizado de forma similar ao primeiro, em atmosfera redutora contendo 5% H_2/N_2 aumentou-se a temperatura até o término da redução das espécies de Cu_2O oxidadas com a finalidade de reduzi-las a cobre metálico. O consumo de hidrogênio foi monitorado através de detector de condutividade térmico (TCD).

A área superficial do cobre foi estimada considerando que a distribuição dos átomos de cobre por unidade de superfície é $1,46 \times 10^{19}$ átomos de Cu/m^2 (Dandekar e Vannice, 1998), a expressão utilizada para os cálculos foi:

$$S_{Cu}(m^2/g_{Cu})= 649,55.D \quad (4.1)$$

Onde:

D: dispersão calculada através do consumo de H₂.

Considerando que as partículas de cobre são esféricas, de igual tamanho e com densidade 8,92 g/cm³, o tamanho médio das partículas de Cu foi estimado através da expressão (Chary, 2007):

$$d_{\text{Cu}}(\text{nm}) = 6000 / (S_{\text{Cu}} \cdot 8,92) \quad (4.2)$$

4.3.6- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), sendo obtidas em um espectrômetro SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 canais), utilizando fonte de Al K α (1486,6 eV). As amostras na forma de pastilhas (150 mg) foram transferidas para uma câmara de pré-tratamento em atmosfera inerte (N₂) e sequencialmente permaneceram nesta câmara sob vácuo por 12h. As amostras foram reduzidas sob fluxo de H₂ (200 mL.min⁻¹) a 300°C por 3,5h em uma câmara de tratamento e foram posteriormente transferidas para a pré-câmara. Após esta etapa, os catalisadores foram transferidos para a câmara de análise e submetidos a uma pressão residual abaixo de 1×10⁻⁹ Torr. Os valores de energia de ligação (EL) do Cu 2p, O 1s, Zr 3d foram determinados por análise computacional dos espectros utilizando a energia do C 1s (284,5 eV) como referência. Os espectros adquiridos foram processados utilizando o programa Casa XPS® versão 2.3.13. Todos os espectros apresentados tiveram o “background” subtraído utilizando-se função do tipo Shirley. Com a finalidade de se obter informações quantitativas da composição química da superfície, razões atômicas foram calculadas através das razões das áreas corrigidas pelo fator de sensibilidade relativa.

4.4- Ensaio catalíticos

A atividade catalítica dos catalisadores e sua seletividade para os diversos produtos da reação de desidroacoplamento do etanol foram realizados em um micro-reator tubular de leito fixo de vidro. Este reator possui um braço lateral onde entram os gases, e na abertura da extremidade superior é inserido um termopar em um poço de termopar, também de vidro, localizado ao longo do eixo do reator. A extremidade inferior do poço deve estar em contato com o catalisador, que se encontra na forma de pó sobre um leito de lã de quartzo.

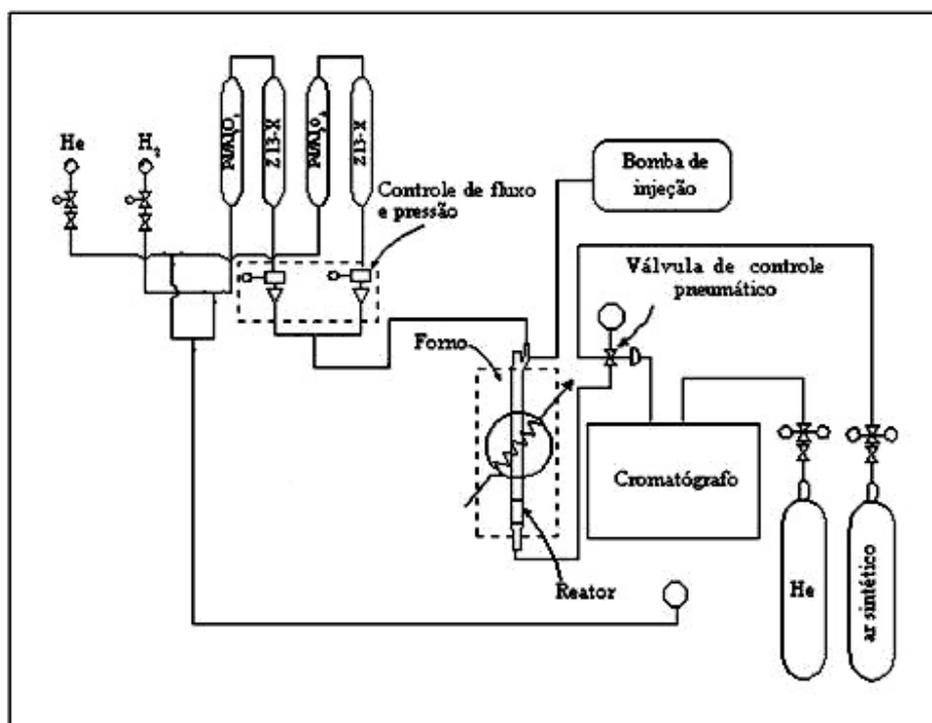


Figura 4.1. Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos.

O equipamento utilizado neste trabalho está representado na figura 4.1, o qual possui um sistema de alimentação de gases com controladores de fluxo mássico, um medidor de pressão, um forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo Varian 3400 CX acoplado a uma “Workstation”. O reagente (etanol puro) foi alimentado ao reator através de uma bomba de injeção (KD Scientific- Model 100)

acoplada ao reator e a vazão ajustada foi de 2ml/h. Os efluentes da reação foram separados e identificados em linha por cromatografia gasosa, empregando uma coluna Cromosorb-102, e utilizando-se um detector de condutividade térmica (TCD).

4.5- Procedimento Experimental

Os catalisadores preparados foram utilizados na reação de desidroacoplamento do etanol em acetato de etila, no equipamento representado anteriormente, mediante o seguinte procedimento:

1. Limpeza do reator com água régia (3 ml HCL: 1 ml de HNO₃), seguido de lavagem com água deionizada e secagem em estufa;
2. Carregamento do reator com 500 mg de amostra para os ensaios de atividade catalítica;
3. Ativação dos catalisadores em H₂ puro (100 ml/min), conforme descrito no item 4.2;
4. Aquecimento do reator até a temperatura de operação, variando de 200 a 275°C;
5. Ajuste do fluxo do gás de arraste He, vazão de 10 ml/min;
6. Ajuste da vazão de etanol puro na bomba de injeção (2ml/h).

4.5.1- Análise cromatográfica

4.5.1.1- Condições de operação do cromatógrafo

Durante a realização do teste catalítico o cromatógrafo foi operado nas seguintes condições:

- Gás de arraste: He com vazão de 30 ml/min, nas colunas frontal e posterior;

- Temperatura da coluna para as análises com a bomba de injeção: 120°C por 6 min, seguido por aquecimento de 10°C/min até 130°C por 9 min e novo aquecimento de 30°C/min até 160°C por 6 min;
- Temperatura do injetor: 150°C;
- Temperatura do detector de condutividade térmica (TCD): 150°C.

4.5.1.2– Análise dos efluentes do reator

Os dados obtidos no decorrer das reações de desidroacoplamento do etanol foram expressos em termos das seguintes variáveis:

- Número de mols

O número de mols de cada componente da mistura gasosa foi obtido usando-se a expressão 4.1:

$$\text{Mols}_i = A_i/RTR_i \quad (4.3)$$

onde:

Mols_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 .

- Conversão do etanol

O grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j foi calculado mediante a relação apresentada em 4.2:

$$X_{etOH} = \frac{\sum_j (v_j \cdot Mols_j)}{\sum_i (v_i \cdot Mols_i)} \quad (4.4)$$

onde:

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

i = refere-se a todas a espécies presentes na corrente de saída, exceto o H₂;

j = refere-se a todos os produtos da reação, excluindo o etanol e o H₂;

v_i = n^o de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie i;

v_j = n^o de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie j.

- Seletividade para os diferentes produtos

A seletividade da reação para os diferentes produtos (S_j) foi determinada pela equação 4.3:

$$S_j = \frac{v_j \cdot Mols_j}{\sum_j (v_j \cdot Mols_j)} \quad (4.5)$$

onde:

S_j = seletividade da reação para o produto j.

- Atividade dos catalisadores

Os cálculos das atividades dos catalisadores utilizados foram realizados através da equação 4.4:

$$Atividade_k = \frac{W_{etOH} \cdot X_{etOH}}{m_{Cu}} \quad (4.6)$$

onde:

$Atividade_k$ = atividade referente ao catalisador k, em mol/h/g_{Cu};

W_{etOH} = vazão molar de etanol na alimentação, em mol/h;

m_{Cu} = massa de cobre contida no catalisador k, em gramas.

- Velocidade de formação

As velocidades de formação para os diferentes produtos, em diferentes catalisadores, foram calculadas pela equação 4.5:

$$V_{f,j} = S_j \cdot Atividade_k \quad (4.7)$$

onde:

V_{fj} = velocidade de formação do produto j para um catalisador k, em mol/h/g_{Cu}.

4.5.1.3- Estudo termodinâmico

Suponha-se r reações independentes envolvendo n espécies químicas A_j sendo que, nas equações que se seguem, i representa a reação e j representa a espécie química (Smith & Van Ness, 2000).

As reações independentes são representadas pela equação 4.6:

$$\sum_{j=1}^n \nu_{ij} A_j = 0, i = 1, 2, \dots, r \quad (4.8)$$

onde:

ν_{ij} = coeficiente estequiométrico da espécie química j na reação i.

4.5.1.4– Estimativa das constantes de equilíbrio

Para o cálculo das constantes de equilíbrio, deve-se conhecer todos os parâmetros da equação 4.7, que representa a dependência com a temperatura das capacidades caloríficas de cada espécie.

$$\frac{C_{p,j}^o}{R} = A_j + B_j T + C_j T^2 + D_j T^{-2} \quad (4.9)$$

onde:

$C_{p,j}^o$ = capacidade calorífica padrão da espécie química j a pressão constante, em J/mol.K;

A_j, B_j, C_j, D_j , = constantes características da espécie química j;

T = temperatura da reação, em K.

Deve-se conhecer também os seguintes parâmetros:

$G_{j,298}^o$ = energia livre de Gibbs padrão a 298 K de formação para a espécie química j, em J/mol;

$H_{j,298}^o$ = entalpia padrão de formação a 298 K para a espécie química j, em J/mol.

De posse destes dados, as equações 4.8 a 4.10 podem ser calculadas:

$$\Delta G_0^o = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} G_{0,j}^o \quad (4.10)$$

$$\Delta H_0^o = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} H_{0,j}^o \quad (4.11)$$

$$\Delta A_i = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} A_j \quad (4.12)$$

Com definições análogas para ΔB , ΔC , e ΔD .

onde:

ΔG_0^o = energia livre padrão (298 K) da reação i, em J/mol;

ΔH_0^o = entalpia padrão (298 K) da reação i, em J/mol;

$\Delta A_i, \Delta B_i, \Delta C_i, \Delta D_i$ = constantes características da reação j.

Através destas informações, o valor da constante de equilíbrio da reação i (K_i) a uma dada temperatura (T) pode ser então calculado pelas equações 4.11 a 4.15:

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{\Delta G_0^o - \Delta H_0^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^o}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (4.13)$$

A primeira integral da equação (4.11) é dada pela equação (4.12):

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{R} dT = (\Delta A_i) T_0 (\tau - 1) + \frac{\Delta B_i}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C_i}{T_0} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D_i}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad (4.14)$$

Onde:

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0} \quad (4.15)$$

A segunda integral da equação (4.11) é dada pela equação (4.14):

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P}{R} \frac{dT}{R} = \Delta A_i \ln \tau + \left[\Delta B_i T_0 + \left(\Delta C_i T_0^2 + \frac{\Delta D_i}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1) \quad (4.16)$$

Desta forma, pode obter a constante de equilíbrio K_i através da equação 4.15:

$$\ln K_i = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (4.17)$$

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

4.5.1.5- Cálculo da composição de equilíbrio

A composição de equilíbrio para sistemas monofásicos gasosos pode ser aproximada pela equação 4.16:

$$K_i = \prod_{j=1}^n (y_j \cdot P)^{\nu_{ij}} \quad (4.18)$$

onde:

y_i = fração molar da espécie química j ;

P = pressão da reação, em atm.

4.5.1.6- Cálculo da conversão de equilíbrio

Sabe-se, pelas equações 4.17 e 4.18:

$$N = \sum_{j=1}^n N_j \quad (4.19)$$

$$N_j = N_{j0} + \sum_{i=1}^r \nu_{ij} \xi_i \quad (4.20)$$

onde:

N = n^o total de mols;

$N_j = n^{\circ}$ de mols da espécie química j;

$N_{j0} = n^{\circ}$ inicial de mols da espécie química j.

$\xi_i =$ grau de avanço (coordenada de reação) da reação i.

E, pela equação 4.19, que:

$$y_j = \frac{N_j}{N} = \frac{N_{j0} + \sum_{i=1}^r \nu_{ij} \xi_i}{\sum_{j=1}^n \left(N_{j0} + \sum_{i=1}^r \nu_{ij} \xi_i \right)} \quad (4.21)$$

Portanto, substituindo a equação 4.19 na equação 4.16, pode-se calcular o valor de ξ_i . De posse deste parâmetro, a conversão de equilíbrio pode ser calculada segundo a equação 4.20:

$$X_j^{eq} = \frac{N_{j0} - N_j}{N_{j0}} \quad (4.22)$$

Onde:

$X_j^{eq} =$ conversão de equilíbrio da espécie química j.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Estudo termodinâmico

Os resultados referentes às constantes de equilíbrio (K_{eq}) para as reações 1.5 (desidrogenação do etanol) e 1.6 (condensação do acetaldeído com o etanol) foram obtidos utilizando o software Aspen Plus (2006) e estão apresentados na figura 5.1.

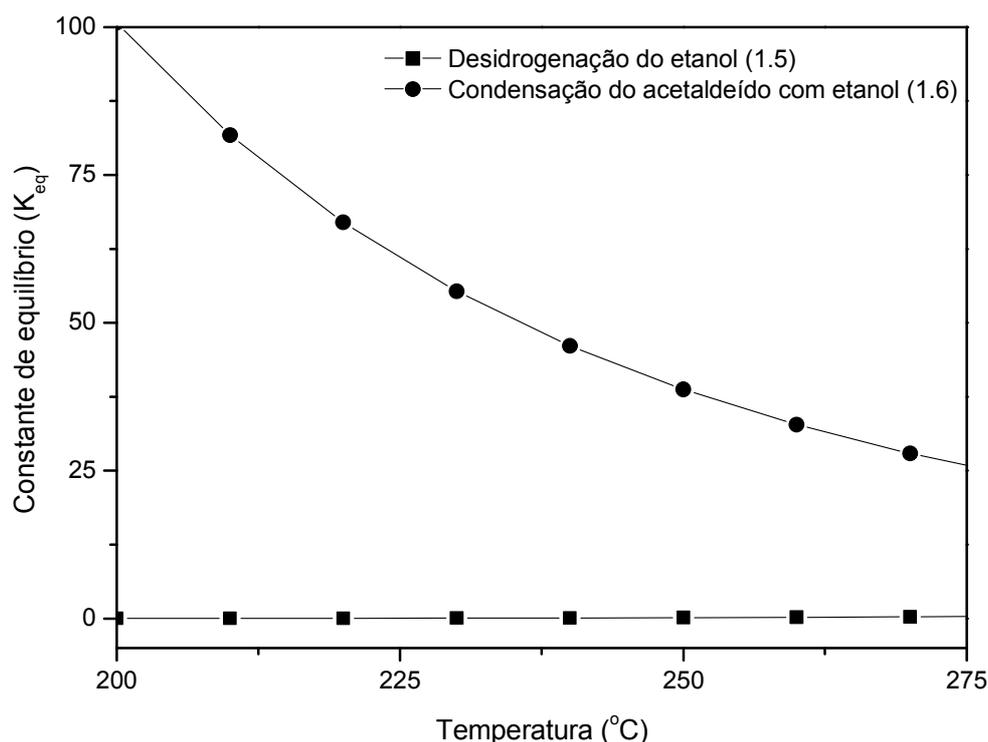


Figura 5.1. Constantes de equilíbrio para as reações de desidrogenação do etanol (1.5) e condensação do acetaldeído com etanol (1.6) para as temperaturas de 200 a 275°C.

A constante de equilíbrio de uma reação é uma expressão concisa da tendência dos reagentes de se converterem em produtos (Mahan, 1995). De acordo com os resultados apresentados na figura 5.1 verifica-se que a constante de equilíbrio para a reação 1.5 (desidrogenação do etanol) apresentou valores baixos (entre 0,029 e 0,35), segundo Smith & Van Ness (2000), estes valores indicam que a reação não ocorrerá com um grau de extensão apreciável, pois $K_i \ll 1$. Entretanto, a constante de equilíbrio para a reação 1.6 (condensação do acetaldeído com o etanol) apresentou valores

elevados (entre 25 e 100), indicando que a formação do produto será bastante favorecida.

Logo altos rendimentos em acetato de etila podem ser esperados, pois apesar de a constante de equilíbrio para a reação de desidrogenação do etanol ($K_{eq\ 1.5}$) apresentar valores baixos, a pequena quantidade de acetaldeído formada deve ser rapidamente condensada com o etanol para que ocorra a formação de acetato de etila devido aos grandes valores de $K_{eq\ 1.6}$ desta segunda reação.

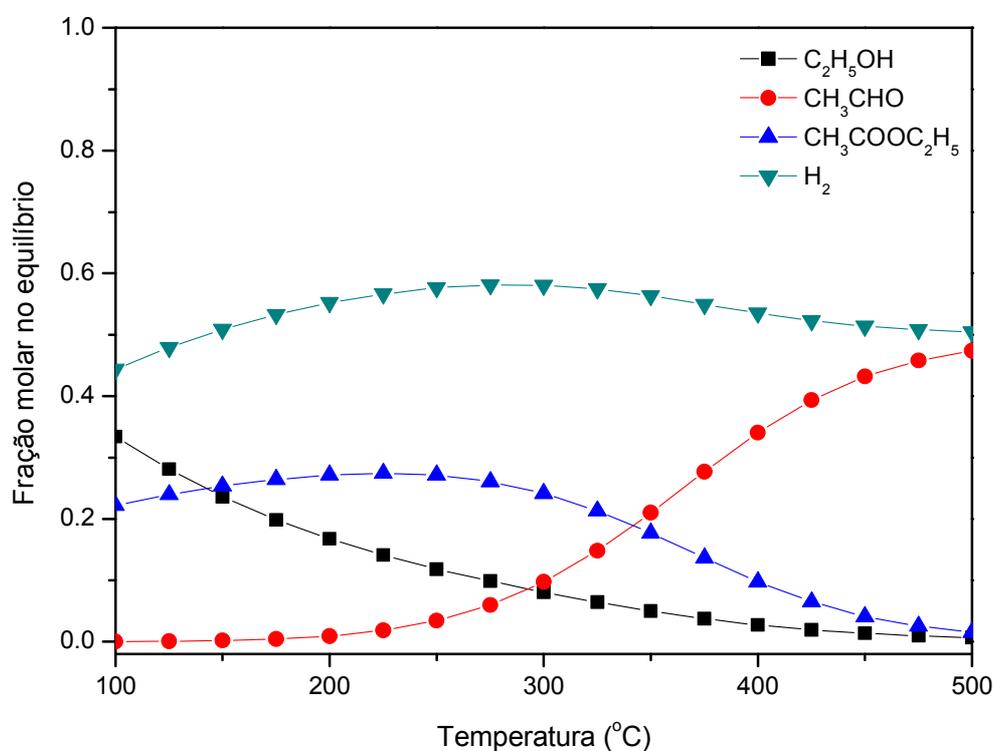


Figura 5.2. Frações molares no equilíbrio em função da temperatura para a reação de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila a $P=1\text{atm}$.

A distribuição para os produtos no equilíbrio para a reação de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila está apresentada na figura 5.2. Estes resultados mostram claramente que o acetato de etila é um produto termodinamicamente favorecido a baixas temperaturas, a altas temperaturas o produto favorecido é o acetaldeído. Visto que a reação de desidrogenação do etanol é endotérmica o equilíbrio aumenta lentamente com

a elevação da temperatura sendo o contrário para a reação de condensação do acetaldeído com o etanol, que por se tratar de uma reação exotérmica o equilíbrio é favorecido por temperaturas mais baixas.

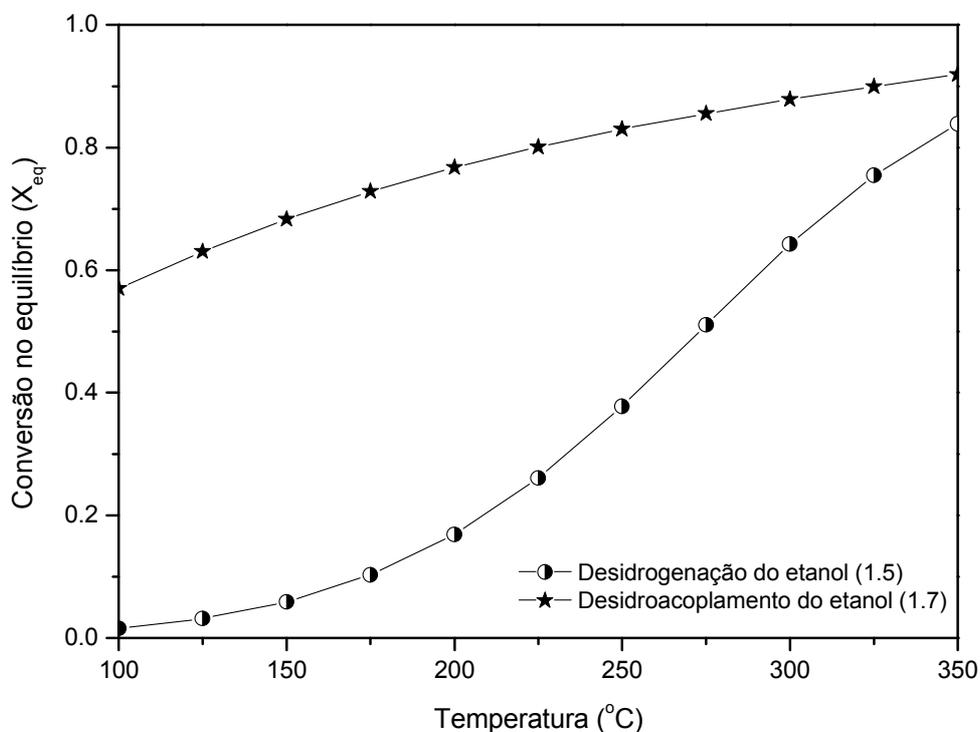


Figura 5.3. Conversão no equilíbrio em função da temperatura para as reações de desidrogenação do etanol (1.5) e desidroacoplamento do etanol a acetato de etila (1.7).

Na figura 5.3, tem-se a conversão no equilíbrio para as reações de desidrogenação do etanol e desidroacoplamento do etanol. É possível observar que a reação de desidroacoplamento do etanol apresenta maiores valores de conversão no equilíbrio em relação à reação de desidrogenação do etanol em todas as temperaturas. A $225^{\circ}C$, se tivermos somente a reação de desidrogenação ocorrendo a conversão do etanol no equilíbrio é de 26%, entretanto quando tem-se a reação de desidroacoplamento a conversão do equilíbrio é de 80%, nas mesmas condições. Este aumento de conversão observado para a reação de desidroacoplamento do etanol em relação à reação de desidrogenação é devido à formação de acetato de etila e de subprodutos da reação.

5.2- Caracterizações dos catalisadores

5.2.1- Análise térmica (ATG)

Os resultados da análise termogravimétrica (ATG) estão apresentados na Figura 5.4, para o precursor $5\text{Cu}/\text{ZrO}_2$. A curva termogravimétrica exibe três regiões de perda de massa, na primeira região (i) houve perda de aproximadamente 5% m/m, para temperaturas de até 120°C , o que pode estar associado à água fisicamente adsorvida, na segunda região (ii) houve perda de 6% m/m, para temperaturas até 200°C , possivelmente corresponde a água quimicamente adsorvida. Ao passo que na terceira região (iii), ocorreu a perda de aproximadamente 5% m/m referente à decomposição do nitrato de cobre $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$ em CuO .

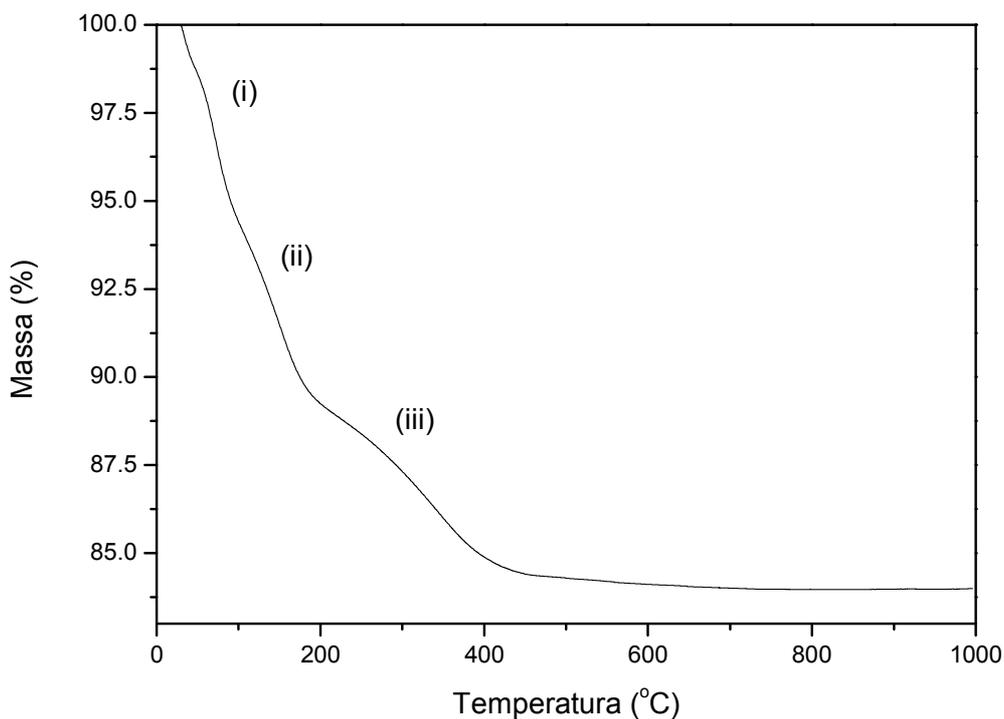


Figura 5.4. Curva termogravimétrica para o precursor $5\text{Cu}/\text{ZrO}_2$.

5.2.2- Área superficial total (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p)

A tabela 5.1 apresenta os resultados da área superficial, volume e raio médio de poros para todos os catalisadores.

Tabela 5.1. Área superficial total (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p) para todos os catalisadores.

Amostras	$S_{BET}(m^2/g_{cat})$	$S_{BET}(m^2/g_{ZrO_2})$	V_p (cm^3/g_{cat})($\times 10^1$)	$D_p(\text{Å})$
ZrO ₂	212,1	212,1	0,9	28,4
5Cu/ZrO ₂	186,4	195,7	0,8	28,6
10Cu/ZrO ₂	174,7	192,1	0,7	28,7
20Cu/ZrO ₂	146,2	175,4	0,6	29,2
30Cu/ZrO ₂	136,5	177,4	0,6	29,4
5Cu-3ZnO/ZrO ₂	150,6	162,6	0,4	33,4
5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂	150,8	162,8	0,5	34,9
10Co/ZrO ₂	137,1	150,8	0,8	27,7

Nos dados apresentados na tabela 5.1 é possível verificar para os catalisadores de Cu suportados em zircônia com carga de até 10% um pequeno decréscimo da área superficial e do volume de poros quando comparados com a ZrO₂. Ao passo que, com o aumento da carga de cobre, tem-se um grande decréscimo da área superficial e do volume de poros quando comparados com o suporte. Sugere-se que para catalisadores com carga de Cu de até 10% tem-se primeiramente a deposição de Cu nas paredes dos poros da ZrO₂ e com o aumento da carga de cobre tem-se então o bloqueio dos poros do suporte, ocasionando o decréscimo da área superficial e do volume de poros observado.

Comparando-se os catalisadores promovidos (adição de óxidos de La₂O₃ e ZnO aos catalisadores de 5Cu/ZrO₂) e não promovidos observa-se que há um decréscimo nos valores de S_{BET} e V_p . Este efeito se deve principalmente ao bloqueio dos poros da zircônia por La₂O₃ e ZnO.

Para o catalisador de cobalto suportado foi verificado também a diminuição da área superficial do suporte, devido ao preenchimento dos poros da zircônia pela fase ativa.

5.2.3- Difração de raios X (DRX)

Estão apresentados na Figura 5.5, os difratogramas de raios X para as amostras as amostras de Cu/ZrO₂ e ZrO₂.

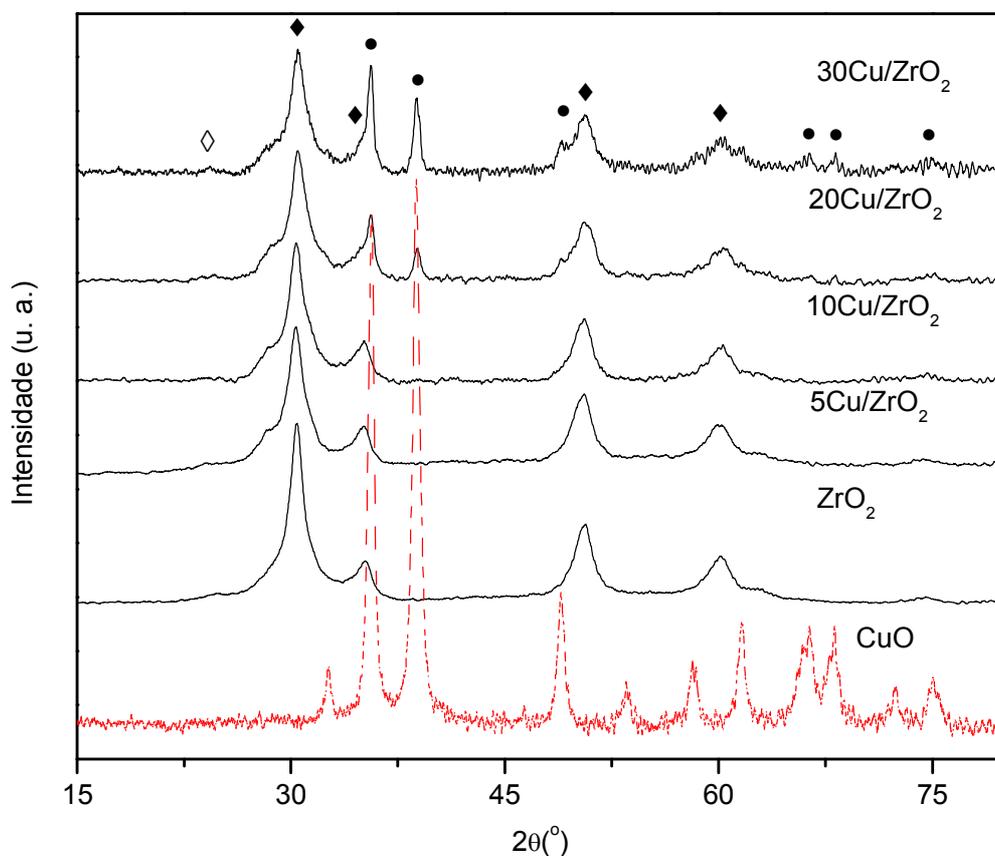


Figura 5.5. Difratogramas de Raios X para catalisadores de Cu/ZrO₂, CuO e ZrO₂ (◊) ZrO₂ monoclinica, (◆) ZrO₂ tetragonal e (●) CuO mássico.

Pode-se verificar que o suporte apresenta uma mistura de fases monoclinica ($2\theta=24^\circ$) e tetragonal ($2\theta=30^\circ, 35^\circ, 51^\circ$ e 60°), sendo a fase tetragonal predominante. O aumento da carga de Cu no suporte proporciona uma pequena diminuição na intensidade dos picos característicos da ZrO₂. Para as amostras que possuem cargas de cobre acima de 10%, pode-se verificar a presença da fase tenorita indicando a presença

de CuO mássico, onde seus principais picos são em $2\theta=35,7^\circ$; $38,9^\circ$; $48,8^\circ$, $66,2^\circ$, 68° e 75° (JCPDS-48-1548) em adição aos picos característicos da zircônia.

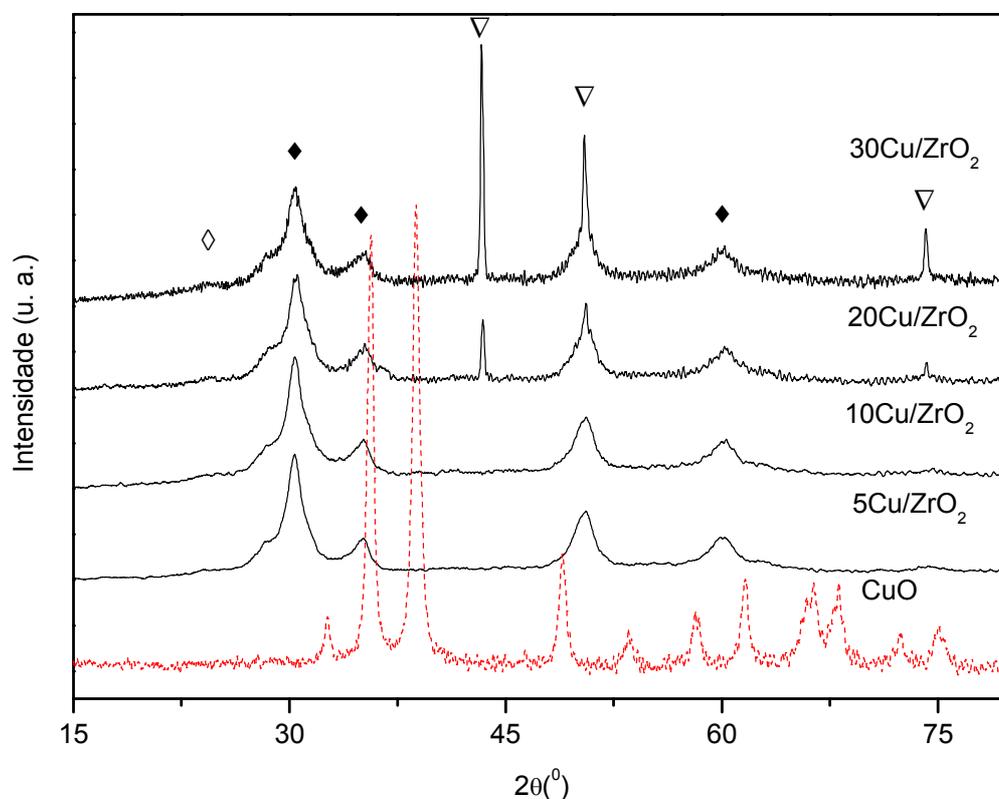


Figura 5.6. Difratogramas de Raios X para catalisadores de Cu/ZrO₂ reduzidos (◊) ZrO₂ monoclinica, (◆) ZrO₂ tetragonal (▽) Cu⁰.

A Figura 5.6 apresenta os difratogramas de raios X para catalisadores de Cu/ZrO₂ reduzidos, verifica-se que com o aumento da carga de cobre suportado é possível observar picos de difração referentes ao cobre metálico em $2\theta=43^\circ$, 50° e 74° . Estes resultados sugerem a segregação do cobre para amostras com cargas de Cu acima de 10%, estando em concordância com o discutido anteriormente para as amostras não reduzidas.

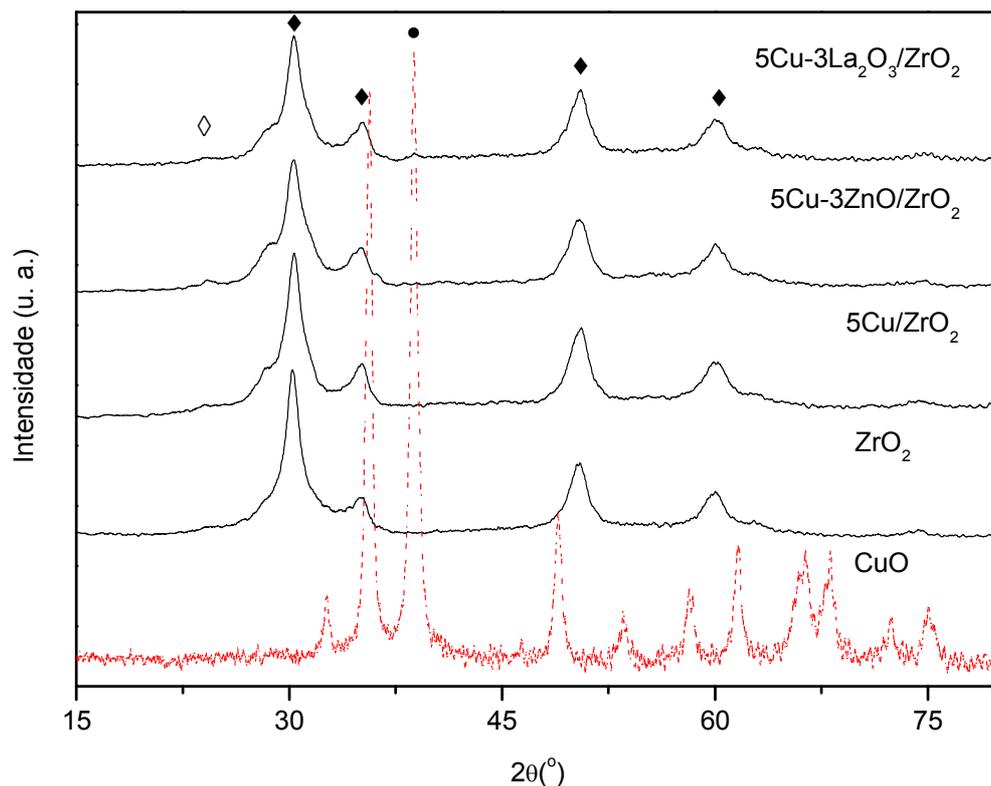


Figura 5.7. Difratogramas de Raios X para catalisadores de 5Cu/ZrO₂, 5Cu-3ZnO/ZrO₂, 5Cu-3La₂O₃/ZrO₂, CuO e ZrO₂ (◇) ZrO₂ monoclinica, (◆) ZrO₂ tetragonal e (●) CuO mássico.

De acordo com a Figura 5.7, sugere-se que a adição de promotores (La₂O₃ e ZnO) ao catalisador de 5Cu/ZrO₂ contribuiu para a segregação do cobre, pois é possível verificar a presença de picos de difração de CuO de baixa intensidade em $2\theta=39^\circ$. Não foram detectados picos de difração relacionados aos óxidos de lantânio e de zinco em adição aos picos de zircônia.

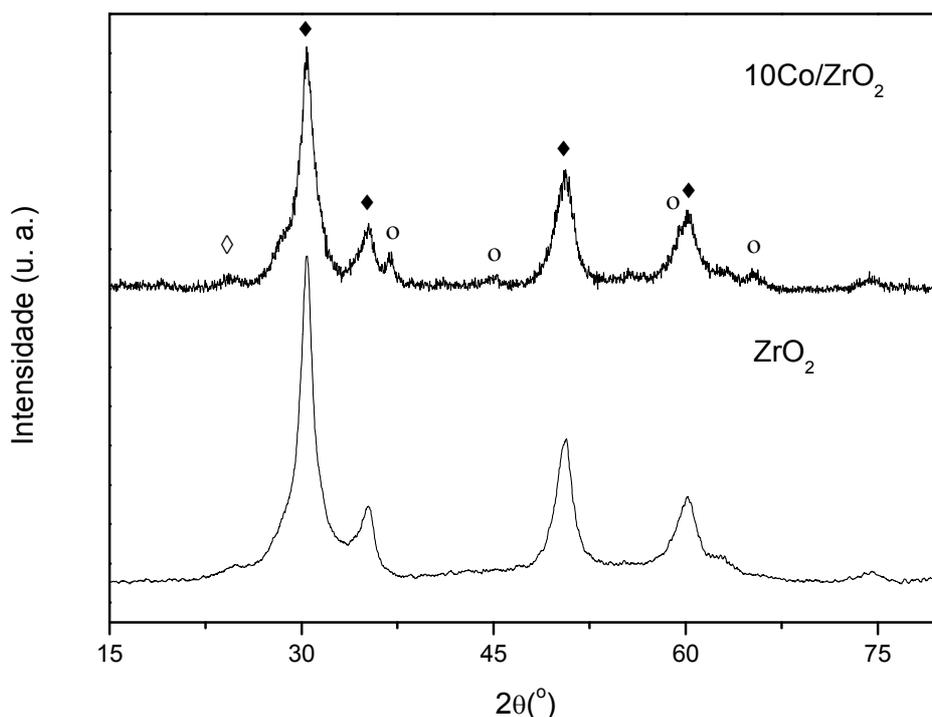


Figura 5.8. Difratomogramas de Raios X para catalisadores de 10Co/ZrO₂ e ZrO₂ (◆) ZrO₂ tetragonal e (○) Co₃O₄.

Semelhante ao que foi observado por Liberatori (2009), é possível verificar para o catalisador 10Co/ZrO₂, apresentado na Figura 5.8, picos de difração em $2\theta = 37^\circ, 45^\circ, 59^\circ$ e 65° , os quais indicam a presença de Co₃O₄.

5.2.4- Redução à temperatura programada (TPR)

Os perfis de redução dos catalisadores com diferentes cargas de cobre suportado em zircônia estão representados na Figura 5.9.

Na Figura 5.9 é possível observar que as espécies de CuO são reduzidas em duas regiões de temperatura. Para os catalisadores 5Cu/ZrO₂ e 10Cu/ZrO₂ verifica-se apenas as espécies de CuO que se reduzem em região de baixa temperatura de redução. Nesta região é possível observar a presença de três picos (α_1 , α_2 e β), em temperaturas entre 125 a 200°C. Os catalisadores que apresentam maiores cargas de Cu, 20Cu/ZrO₂ e 30Cu/ZrO₂, apresentam predominantemente espécies de CuO que se reduzem a

temperaturas mais altas. Nesta região verifica-se a presença de dois picos de redução (γ_1 e γ_2), entre 200 e 280°C.

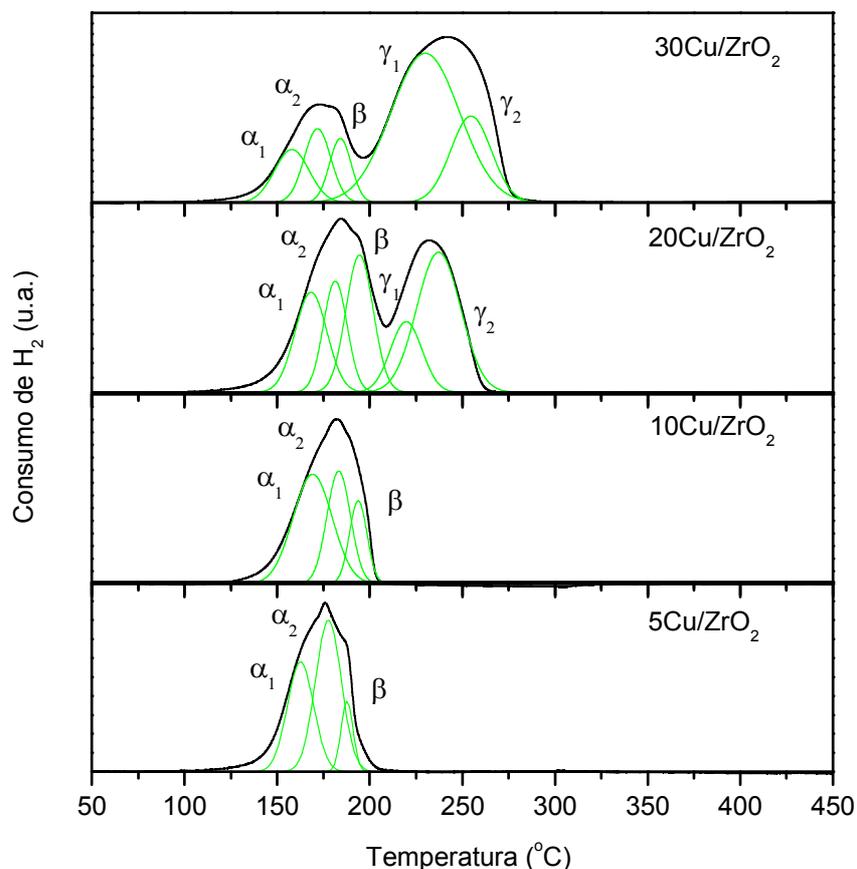


Figura 5.9. Perfis de redução para catalisadores de Cu/ZrO₂.

Segundo Shimokawabe *et al.* (1990) e Dow *et al.* (1996), os picos de baixa temperatura de redução são atribuídos ao CuO altamente disperso em um ambiente octaédrico de íons Cu²⁺. Vacâncias aniônicas podem ser facilmente criadas na superfície da ZrO₂ quando na presença de íons bivalentes como Cu. Estas vacâncias podem proporcionar pelo menos duas espécies de CuO de baixa temperatura de redução, denominadas neste trabalho:

CuO¹ – Quando um íon de oxigênio do CuO interfacial está situado acima do sítio vacante de oxigênio (Figura 5.10 a);

CuO² – Quando um íon de oxigênio do CuO interfacial é vizinho ao sítio vacante de oxigênio (Figura 5.10 b).

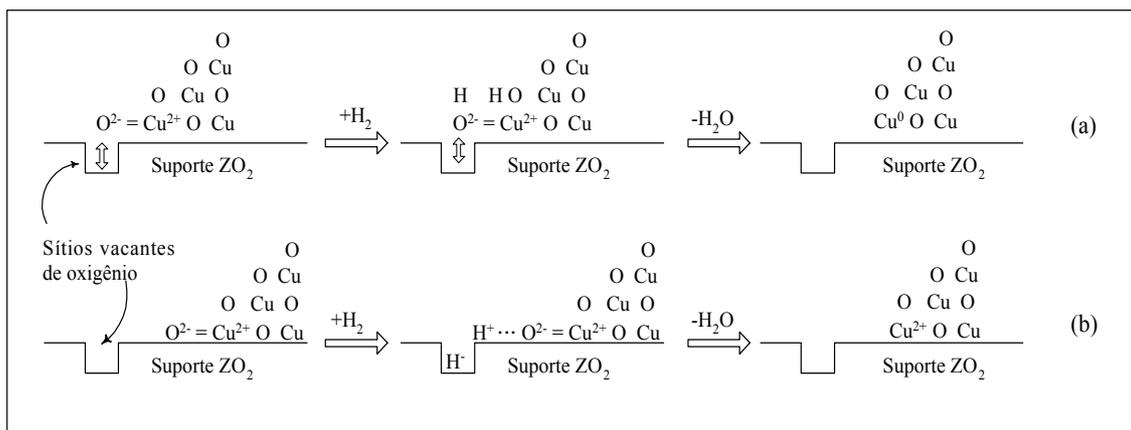


Figura 5.10. Representação esquemática dos mecanismos através dos quais a redução do CuO interfacial é induzida devido à presença de sítios vacantes de oxigênio na superfície da ZrO_2 . (a) quando um íon de oxigênio do CuO interfacial está situado acima do sítio vacante de oxigênio; (b) quando um íon de oxigênio do CuO interfacial é vizinho ao sítio vacante de oxigênio

Dow *et al.* (1996) propôs um mecanismo, representado na Figura 5.10, no qual consiste que a redução do CuO interfacial é induzida devido à presença de sítios vacantes de oxigênio na superfície da ZrO_2 .

Portanto, os três picos observados a baixa temperatura (α_1 , α_2 e β) podem ser atribuídos, respectivamente, à redução destas duas espécies (CuO^1 e CuO^2) e ao CuO altamente disperso na superfície do suporte (Durán, 2000 e Pires, 2003), e os picos de alta temperatura de redução (γ_1 e γ_2) são atribuídos à redução de partículas de CuO mássico (Chary, 2007), como evidenciado nas análises de DRX. Através da análise de DRX foi possível verificar o aumento da cristalinidade das espécies de CuO mássico formadas com o aumento da carga de Cu suportado. Estas espécies de CuO mássico, em concordância com os dados obtidos no TPR, resultam na formação de espécies de CuO que não interagem com o suporte e se reduzem a elevadas temperaturas.

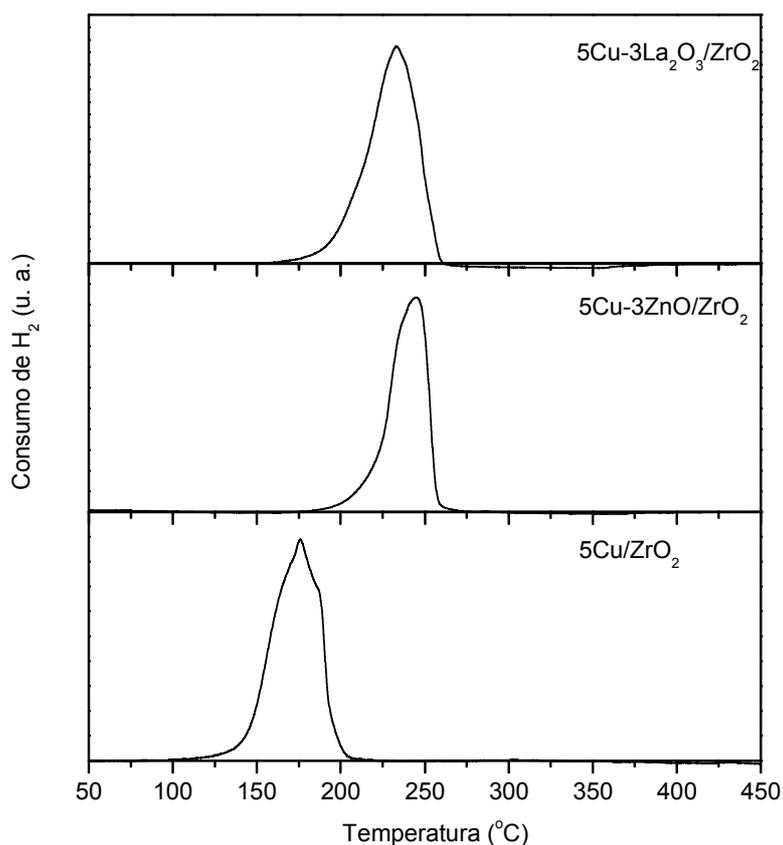


Figura 5.11. Perfis de redução para os catalisadores 5Cu/ZrO₂, 5Cu-3ZnO/ZrO₂ e 5Cu-3La₂O₃/ZrO₂.

De acordo com a Figura 5.11, a adição de promotores tais como La₂O₃ e ZnO aos catalisadores 5Cu/ZrO₂ resultaram na formação de espécies de cobre que apresentam maior temperatura de redução, em relação às espécies observadas para o catalisador 5Cu/ZrO₂. Diante do exposto, sugere-se que durante a impregnação dos promotores, o lantânio e o zinco podem estar sendo depositados tanto na superfície do suporte quanto sobre as partículas de cobre. Sendo assim, o promotor pode estar recobrendo as vacâncias aniônicas do suporte, logo não haverá a redução induzida devido à presença de sítios vacantes de oxigênio na superfície da zircônia, como consequência as partículas de cobre irão se reduzir a temperaturas maiores do que a observada para a amostra de 5Cu/ZrO₂. Sugere-se também que a adição de promotores à fase ativa está contribuindo para a segregação do cobre formando partículas maiores, de forma análoga ao discutido anteriormente e observado através das análises de DRX, propõe-se que

essas espécies que se reduzem a temperaturas mais elevadas não estejam interagindo com o suporte.

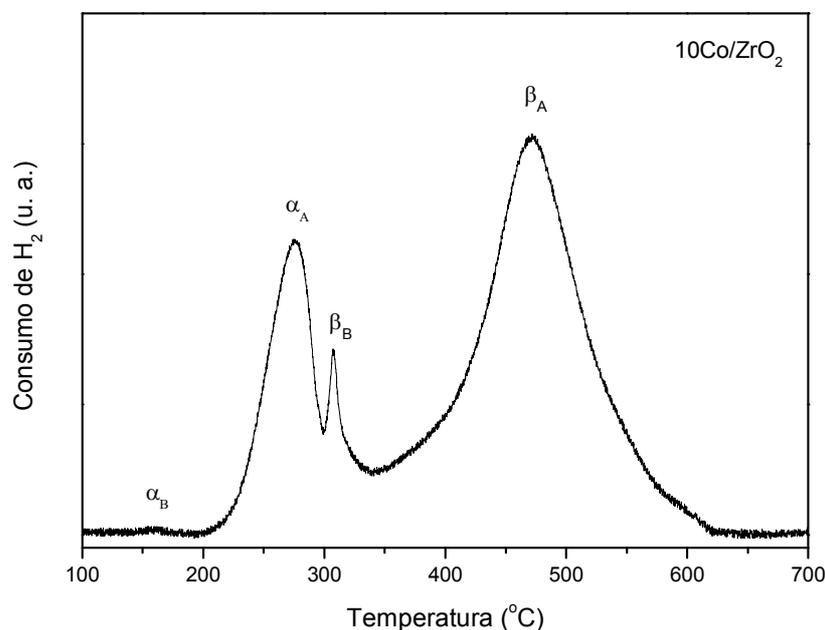


Figura 5.12. Perfil de redução do catalisador 10Co/ZrO₂.

Na Figura 5.12 é possível observar duas regiões de consumo de hidrogênio, de acordo com a temperatura de redução das espécies CoO_x presentes, sendo espécies que se reduzem a baixa temperatura ($T \leq 350^\circ\text{C}$) e espécies que se reduzem a alta temperatura ($T > 350^\circ\text{C}$).

Segundo F. Wyrwalski et al. (2007), o pico α_A pode ser atribuído à redução do Co³⁺ a Co²⁺, e o pico β_A , correspondendo a redução das espécies Co²⁺ a Co⁰. O primeiro pico de redução (α_B) em 160°C, pode ser associado ao segundo pico β_B , em 307°C. Estes dois picos correspondem à redução de espécies Co³⁺ a Co metálico, logo o pico α_B corresponde à redução do Co³⁺ a Co²⁺ e o pico β_B a redução do Co²⁺ a Co⁰. Verifica-se que as espécies α_B e β_B são reduzidas a menores temperaturas do que a necessária para a redução das espécies α_A e β_A . Uma possível explicação é que as espécies α_B e β_B de cobalto podem estar localizadas perto ou em uma vacância aniônica do suporte levando a uma redução mais facilitada.

5.2.5- Determinação da área superficial do cobre metálico e tamanho médio de partículas

Na Tabela 5.2 estão apresentados os dados de área metálica de cobre, dispersão e tamanho médio das partículas de Cu para os catalisadores Cu/ZrO₂, 5Cu-3ZnO/ZrO₂ e 5Cu-3La₂O₃/ZrO₂.

Tabela 5.2. Área metálica de Cu, dispersão e tamanho médio das partículas para catalisadores de Cu/ZrO₂, 5Cu-3ZnO/ZrO₂ e 5Cu-3La₂O₃/ZrO₂.

Catalisador	Dispersão (%)	Área metálica de Cu (m ² /g _{Cu})	Tamanho médio das partículas (nm)
5Cu/ZrO ₂	34	218,8	3,1
10Cu/ZrO ₂	23	152,0	4,4
20Cu/ZrO ₂	14	88,0	7,6
30Cu/ZrO ₂	8	53,2	12,6
5Cu-3ZnO/ZrO ₂	13	83,0	8,1
5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂	11	72,2	9,3

Através dos dados obtidos na Tabela 5.2 foi possível observar para os catalisadores de Cu/ZrO₂ que a dispersão e a área metálica de cobre decrescem, ao passo que o tamanho médio das partículas de cobre aumenta com o aumento da carga de cobre suportado. Estes resultados estão em concordância com os obtidos no DRX e TPR, onde se tem a formação de cristais de CuO com o aumento da carga de cobre suportados em zircônia.

A adição de ZnO e La₂O₃ ao catalisador de 5Cu/ZrO₂ promoveu a diminuição da dispersão e da área metálica e consequentemente o aumento do tamanho médio das partículas de Cu, sugere-se que a adição de promotores contribuiu para segregação das partículas de cobre, estando em acordo com o observado nos resultados de TPR.

5.2.6- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Com a finalidade de avaliar os estados de oxidação das espécies de Cu suportadas em ZrO_2 , foram medidos os espectros nas regiões das transições eletrônicas do Cu $2p_{3/2}$, do Cu Auger LMM, do O 1s e Zr 3d. A energia de ligação (EL), a largura a meia altura do pico (FWHM) e a razão atômica Cu/Zr na superfície dos catalisadores Cu/ ZrO_2 oxidados e reduzidos estão apresentados na Tabela 5.3.

Na calibração foi utilizada como referência o pico C 1s que possui energia de ligação 284.5eV (Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, 1992). O ajuste para o pico de O1s foi realizado com número aleatório de picos de forma que fosse determinada a área total sem realizar a atribuição das espécies, com a finalidade de apenas quantificar este elemento (Figura 5.14).

Tabela 5.3. Dados de energia de ligação (EL) e FWHM para as regiões Cu $2p_{3/2}$, Zr 3d e razão atômica Cu/Zr na superfície dos catalisadores Cu/ ZrO_2 calcinados e reduzidos.

Amostras	Energia de Ligação (EL)			Cu/Zr
	Cu $2p_{3/2}$	Zr $3d_{3/2}$	Zr $3d_{5/2}$	
5Cu/ ZrO_2^{calc}	932,48 (2,51)	184,15 (2,33)	181,69 (2,33)	0,059
5Cu/ ZrO_2^{red}	932,48 (2,42)	184,75 (2,15)	182,32 (2,15)	0,014
10Cu/ ZrO_2^{calc}	933,32 (3,47)	183,74 (2,24)	181,54 (2,24)	0,145
10Cu/ ZrO_2^{red}	932,26 (2,40)	184,78 (2,24)	182,36 (2,24)	0,040
20Cu/ ZrO_2^{calc}	933,05 (3,33)	184,30 (2,29)	181,85 (2,29)	0,273
20Cu/ ZrO_2^{red}	932,19 (2,26)	185,05 (2,35)	182,62 (2,35)	0,260
30Cu/ ZrO_2^{calc}	932,91 (3,35)	184,17 (2,26)	181,70 (2,26)	0,371
30Cu/ ZrO_2^{red}	931,95 (2,11)	184,65 (2,16)	182,34 (2,16)	0,372

^{calc} amostras calcinadas

^{red} amostras reduzidas

No ajuste realizado para os picos da região Zr 3d, apresentados na Figura 5.13, os dois picos de menor intensidade observados na região da Zr 3d são devidos ao carregamento eletrostático; como consequência desta atribuição estes picos não foram quantificados. O carregamento eletrostático ocorre devido ao acúmulo de cargas positivas (pois os elétrons são ejetados do sólido durante a fotoemissão) na superfície quando o aterramento do porta amostras do aparelho de XPS não é suficiente para compensar este efeito, que ocorre com sólidos não condutores. O óxido de zircônio não é um condutor eletrônico, mas iônico. A área da região da Zr 3d foi ajustada com dois picos, um para cada transição eletrônica correspondentes as regiões da Zr 3d_{3/2} e Zr 3d_{5/2}. O ajuste da região da Zr 3d foi necessário para determinar a porcentagem atômica de zircônio, sendo esta quantificação efetuada utilizando-se a área total dos picos. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.13.

Os estados de oxidação das espécies de cobre depositadas na zircônia podem ser diferenciados por suas características energias de ligação pela presença ou não de satélites shake-up e pela posição do pico Auger do cobre.

Segundo Batista *et al.*(2001), apenas espécies de Cu²⁺ apresentam picos satélites localizados cerca de 10eV deslocados para regiões de maior energia de ligação em relação aos picos do Cu 2p_{1/2} e Cu 2p_{3/2}. Esta característica é usada para diferenciar as espécies Cu²⁺ do cobre reduzido. A distinção entre as espécies de Cu⁺ e Cu⁰ é possível através da análise da posição dos picos Auger do cobre.

Como apresentado na Figura 5.15, o sinal dos satélites do Cu 2p_{3/2} desaparecem após a redução dos catalisadores e o sinal do pico Cu 2p_{3/2} desloca pra regiões de menor energia de ligação próximas de 933,2eV para 932,2eV, indicando que nestes catalisadores observa-se somente a presença de espécies de Cu⁺ e Cu⁰.

Através dos resultados apresentados na Tabela 5.3 pode-se verificar que para baixas cargas de Cu suportado ($\leq 10\%$) a razão Cu/Zr apresenta valores maiores para as amostras calcinadas quando comparadas com as amostras reduzidas. Portanto, sugere-se que o cobre presente na superfície na forma de óxido quando reduzido aglomerou, devido à sinterização das partículas de Cu. Para os catalisadores com cargas de cobre acima de 10% observou-se que a razão Cu/Zr apresentou valores próximos para as amostras calcinadas em relação às amostras reduzidas, devido ao grande recobrimento do suporte pela fase ativa nos catalisadores mesmo após a redução. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos no DRX, onde para altas cargas de Cu suportado em ZrO_2 tem-se a formação de grandes cristais de cobre.

De acordo com os dados da literatura (Batista *et al.*, 2001), as espécies de Cu^0 e Cu^+ podem ser diferenciadas pela posição dos picos Auger do Cu LMM e apresentam os seguintes valores de energia cinética (Cu LMM), 918,6eV e 916,5eV, respectivamente. Na Figura 5.16 tem-se apresentado os espectros de XPS na região Auger LMM do Cu para catalisadores de Cu/ZrO_2 reduzidos, verifica-se que todos os catalisadores apresentam espécies Cu^0 e Cu^+ , ou seja, a redução dos catalisadores não foi completa na condição empregada. Porém não foram estabelecidas as proporções entre estas espécies reduzidas, pois estas espécies não foram quantificadas.

Através da análise dos espectros da região do Cu $2p_{3/2}$ verificou-se que a amostra de $5Cu/ZrO_2$ calcinada apresenta intensidade relativa pico/satélite (I_p/I_s) menor em relação às amostras com maiores cargas de Cu; sugere-se que a amostra com carga de 5% de Cu calcinada possa estar sendo reduzida na presença do suporte. De acordo com o exposto, sugere-se que esta redução parcial da amostra calcinada com carga de 5% seja devido ao acúmulo de carga positiva na zircônia causada pelo feixe de Raios X

durante a medida ou devido ao efeito de transferência de densidade eletrônica do Cu (Durán, 2000).

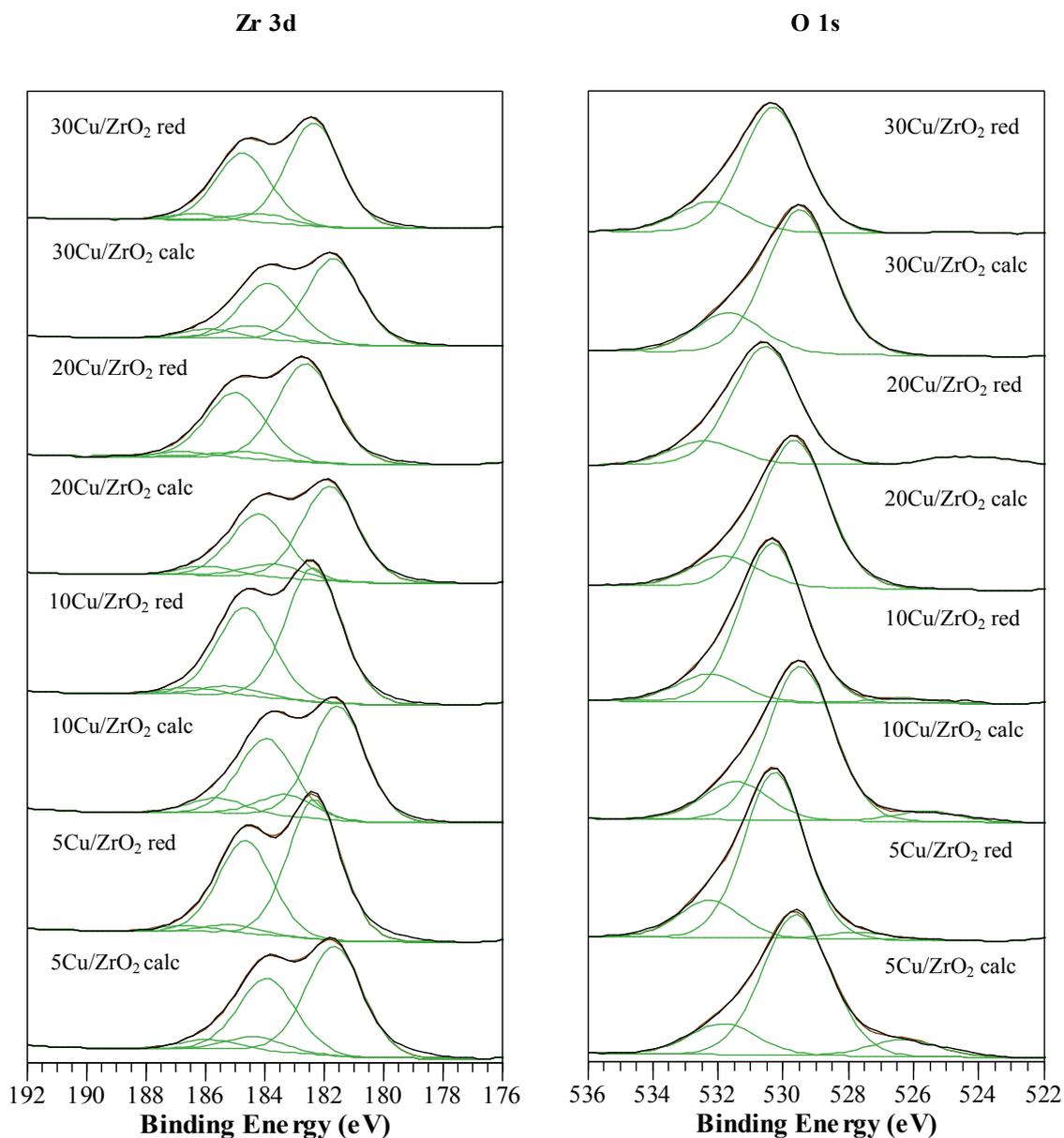


Figura 5.13. Espectros de XPS na região do Zr 3d para catalisadores de Cu/ZrO₂, calcinados (calc) e reduzidos (red).

Figura 5.14. Espectros de XPS na região do O 1s para catalisadores de Cu/ZrO₂, calcinados (calc) e reduzidos (red).

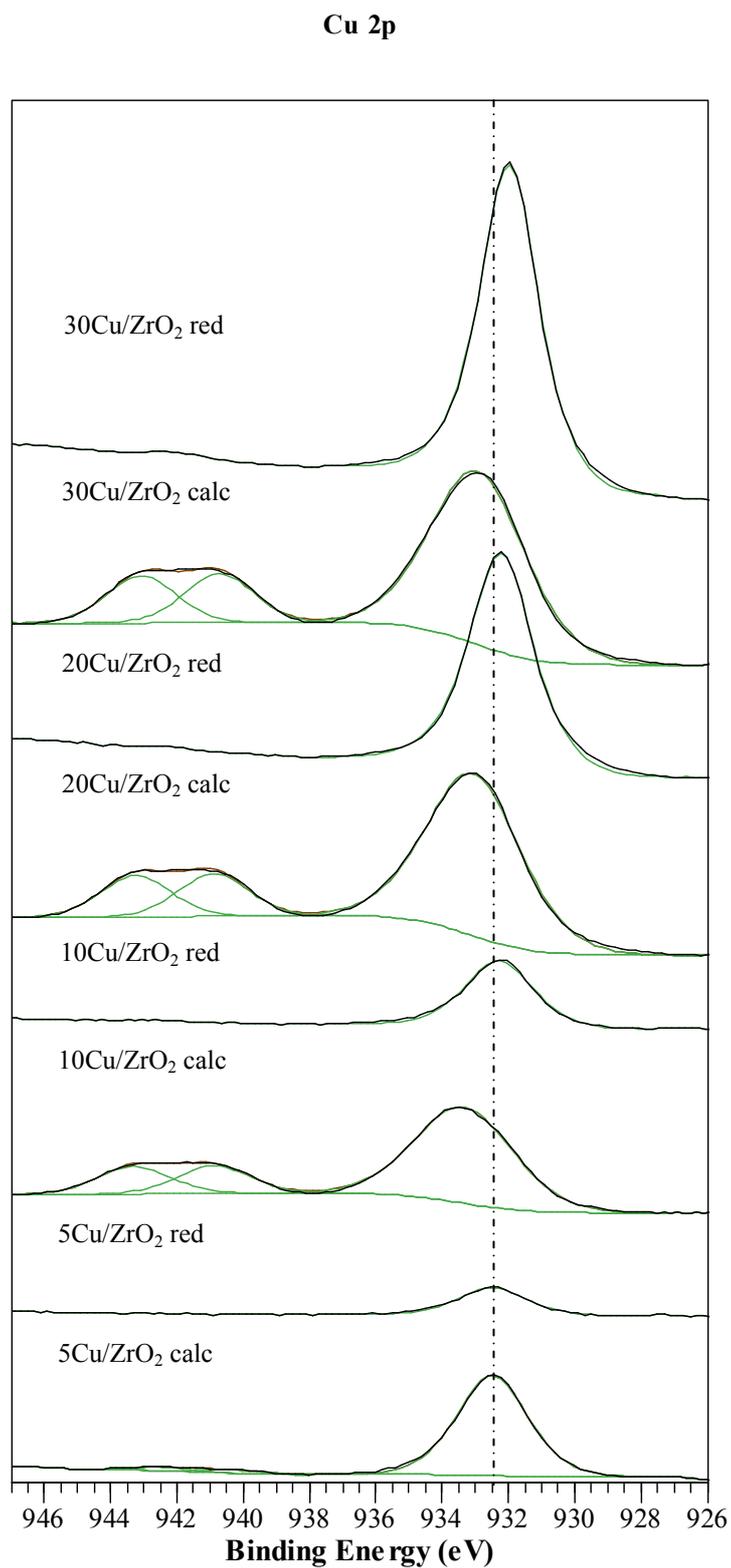


Figura 5.15. Espectros de XPS na região do Cu 2p_{3/2} para catalisadores de Cu/ZrO₂, calcinados (calc) e reduzidos (red).

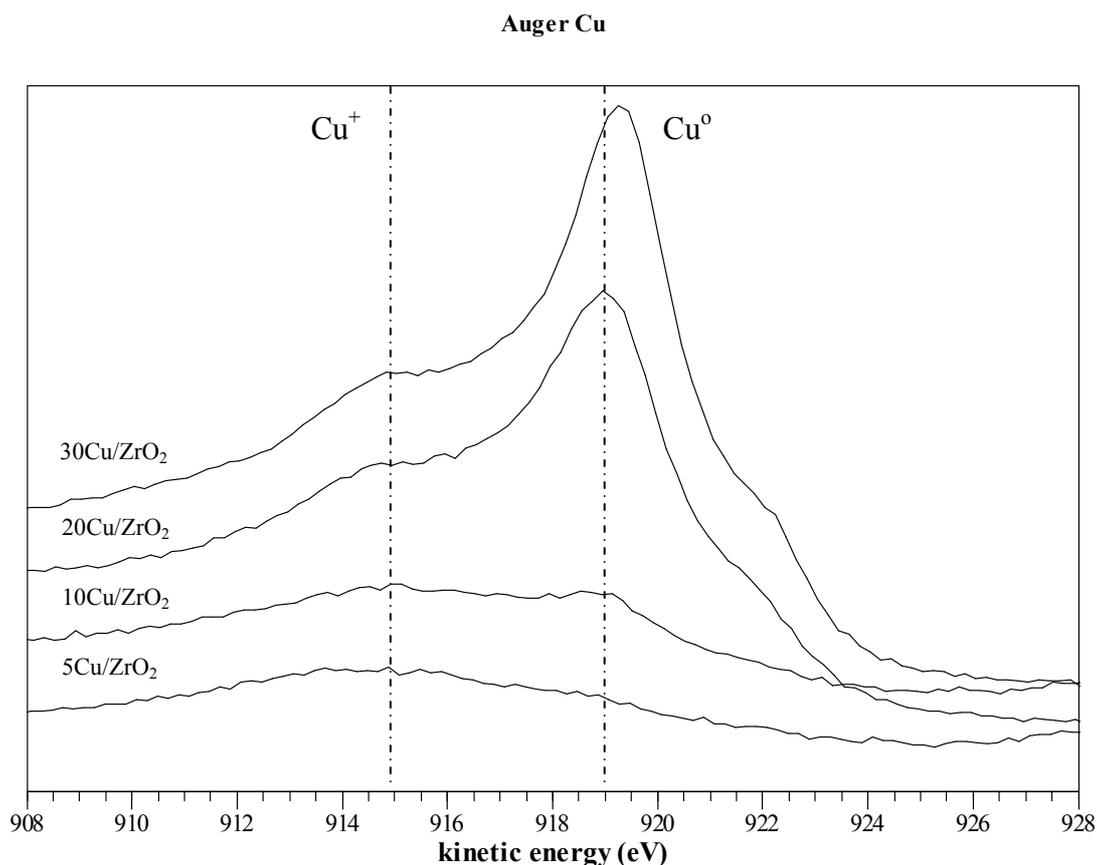


Figura 5.16. Espectros de XPS na região Auger LMM do Cu para catalisadores de Cu/ZrO₂ reduzidos.

Para a amostra com carga de 5% de cobre reduzido verificou-se através de seu espectro na região Auger LMM do Cu que provavelmente esta amostra esteja parcialmente oxidada após a redução, embora a quantificação das espécies deste pico não tenha sido feita. Portanto, sugere-se que para todas as amostras a reatividade do cobre em zircônia aumenta com a diminuição da carga de cobre suportado. Logo, sugere-se que ocorra redução das amostras oxidadas devido à transferência de oxigênio do suporte para o cobre e a oxidação das amostras reduzidas devido à doação de elétrons do Cu para o suporte, sendo esta reatividade mais pronunciada para menores tamanhos de partículas (baixas cargas de Cu) onde há maior influência do suporte.

5.3-Teste catalíticos

5.3.1-Ensaio com etanol a pressão atmosférica

5.3.1.1- Fase Ativa

Nas Tabelas 5.4 e 5.5, estão apresentados os dados de conversão, seletividade e atividade para catalisadores 10Cu/ZrO₂ e 10Co/ZrO₂, ativados a temperatura de 300°C.

Tabela 5.4. Dados de conversão, atividade e seletividade para catalisador 10Cu/ZrO₂ e W/F= 19 g_{cat}.mim/g_{EtOH}.

Temp. (°C)	X _{EtOH} (%)	Atividade (mol/h.g _{Cu})(x10 ¹)	Seletividade (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
200	33,3	2,3	0,0	0,0	14,4	0,4	1,8	74,9	6,4
225	50,7	3,5	0,5	0,0	14,1	0,6	2,5	78,3	4,2
250	68,4	4,7	1,3	0,1	12,7	1,1	2,7	79,5	3,2
275	81,5	5,6	4,0	0,3	11,6	3,8	3,0	72,9	6,1

a-CO; b-eteno; c- acetaldeído; d- acetona; e- MEK; f- acetato de etila; g- crotonaldeído.

Tabela 5.5. Dados de conversão, atividade e seletividade para catalisador 10Co/ZrO₂ e W/F= 19 g_{cat}.mim/g_{EtOH}.

Temp. (°C)	X _{EtOH} (%)	Atividade (mol/h.g _{Co})(x10 ¹)	Seletividade (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
200	7,4	0,5	6,2	0,6	61,4	0,0	0,6	21,1	9,3
225	1,4	0,1	5,6	3,9	42,7	0,0	0,0	46,9	0,8
250	1,7	0,1	3,4	15,7	26,7	0,0	0,0	54,2	0,0
275	2,8	0,2	2,3	32,3	18,3	0,0	0,0	47,1	0,0

a-CO; b-eteno; c- acetaldeído; d- acetona; e- MEK; f- acetato de etila; g- crotonaldeído.

Os dados da Tabela 5.4 demonstram que considerando a zircônia como suporte, a fase mais ativa é o cobre para a reação de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila. Para o catalisador de cobre suportado obtiveram-se maiores valores de conversão do etanol e seletividade para acetato de etila.

Os resultados para o catalisador de cobalto, Tabela 5.5, mostram que este catalisador também foi seletivo a acetato de etila, entretanto apresentou baixa conversão

de etanol e sofreu desativação com o tempo. Segundo Ribeiro (2009), em catalisadores de cobalto geralmente tem-se a quebra da ligação C-C do etanol levando a formação de CH_4 e CO. As espécies de CH_x formadas permanecem adsorvidas na superfície do catalisador, podendo sofrer desidrogenação resultando em espécies do C^* precursoras de coque que podem levar à desativação do catalisador.

5.3.1.2- Adição de promotores à fase ativa

As Tabelas 5.6 a 5.9, apresentam os resultados de conversão do etanol, seletividade e atividade para os catalisadores de Cu/ZrO_2 .

Tabela 5.6. Dados de conversão, atividade e seletividade a $T=200^\circ\text{C}$ para catalisadores de Cu/ZrO_2 e $W/F=19 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{mim}/\text{g}_{\text{EtOH}}$.

Catalisador	X_{EtOH} (%)	Atividade ($\text{mol}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}\times 10$)	Seletividade (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
5Cu/ZrO ₂	27,9	3,8	0,0	0,0	21,0	0,1	2,7	71,2	5,0
10Cu/ZrO ₂	33,3	2,3	0,0	0,0	16,4	0,4	1,8	74,9	6,4
20Cu/ZrO ₂	31,9	1,1	0,0	0,0	17,1	0,3	2,7	75,5	4,3
30Cu/ZrO ₂	30,9	0,7	0,0	0,0	20,1	0,5	2,8	73,6	3,0

a-CO; b-eteno; c- acetaldeído; d- acetona; e- MEK; f- acetato de etila; g- crotonaldeído.

Tabela 5.7. Dados de conversão, atividade e seletividade a $T=225^\circ\text{C}$ para catalisadores de Cu/ZrO_2 e $W/F=19 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{mim}/\text{g}_{\text{EtOH}}$.

Catalisador	X_{EtOH} (%)	Atividade ($\text{mol}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{Cu}}\times 10$)	Seletividade (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
5Cu/ZrO ₂	45,8	6,2	0,3	0,0	18,3	0,4	3,2	70,9	6,9
10Cu/ZrO ₂	50,7	3,4	0,5	0,0	14,1	0,6	2,5	78,3	4,0
20Cu/ZrO ₂	51,1	1,7	0,3	0,0	14,6	0,4	2,8	79,1	2,8
30Cu/ZrO ₂	49,6	1,1	0,2	0,0	16,7	0,3	2,8	76,5	3,3

a-CO; b-eteno; c- acetaldeído; d- acetona; e- MEK; f- acetato de etila; g- crotonaldeído.

Tabela 5.8. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 250°C para catalisadores de Cu/ZrO₂ e W/F= 19 g_{cat}.mim/g_{EtOH}.

Catalisador	X _{EtOH} (%)	Atividade (mol/h.g _{Cu})x10	Seletividade (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
5Cu/ZrO ₂	64,3	8,8	0,8	0,1	16,8	1,1	3,5	72,7	5,0
10Cu/ZrO ₂	68,4	4,7	1,0	0,1	12,5	1,1	2,7	79,5	2,9
20Cu/ZrO ₂	69,3	2,4	0,6	0,1	12,6	0,9	2,3	80,9	2,5
30Cu/ZrO ₂	68,8	1,5	0,7	0,2	14,5	1,0	2,6	78,4	2,5

a-CO; b-eteno; c- acetaldeído; d- acetona; e- MEK; f- acetato de etila; g- crotonaldeído.

Tabela 5.9. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 275°C para catalisadores de Cu/ZrO₂ e W/F= 19 g_{cat}.mim/g_{EtOH}.

Catalisador	X _{EtOH} (%)	Atividade (mol/h.g _{Cu})x10	Seletividade (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
5Cu/ZrO ₂	78,0	10,6	2,6	0,2	16,1	3,8	3,9	68,3	5,0
10Cu/ZrO ₂	81,5	5,6	4,0	0,3	11,6	3,8	3,0	72,9	4,1
20Cu/ZrO ₂	81,3	2,8	2,1	0,4	13,2	3,2	2,7	76,2	2,2
30Cu/ZrO ₂	80,7	1,8	2,1	0,3	15,0	3,5	2,9	73,6	2,5

a- CO; b-eteno; c- acetaldeído; d- acetona; e- MEK; f- acetato de etila; g- crotonaldeído.

Os resultados apresentados nas Tabelas 5.6 a 5.9, mostram que para os catalisadores de Cu/ZrO₂ a amostra com carga de cobre de 20% foi a que apresentou melhores resultados de seletividade a acetato de etila em todas as temperaturas. Em contrapartida, a amostra com carga de 5% de cobre apresentou os menores valores de seletividade ao produto desejado.

Com o aumento da carga de cobre nos catalisadores de Cu/ZrO₂ verificou-se o decréscimo da seletividade a crotonaldeído em todas as temperaturas de reação. Sugere-se que este decréscimo de seletividade ocorra devido ao aumento do grau de recobrimento do suporte pela fase ativa, fazendo com que ocorra a minimização da condensação do acetaldeído para a formação do crotonaldeído. Verificou-se também que a seletividade a crotonaldeído decresce com o aumento de temperatura de reação enquanto que seletividade para outros subprodutos tais como CO, eteno e MEK,

umenta. Segundo Dandekar *et al.* (1999), a maioria destes subprodutos é proveniente da hidrogenação do crotonaldeído formado durante a reação.

Na tentativa de recobrir o suporte para promover diminuição da formação de crotonaldeído, foi realizada a adição de óxidos aos catalisadores de Cu/ZrO₂, tais como La₂O₃ e ZnO, os resultados estão apresentados nas Tabelas 5.10 a 5.13.

Tabela 5.10. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 200^oC para catalisadores de Cu/ZrO₂, 5Cu-3ZnO/ZrO₂ e 5Cu-3La₂O₃/ZrO₂ e W/F= 19gcat.mim/g_{EtOH}.

Catalisador	X _{EtOH} (%)	Atividade (mol/h.g _{Cu})x10	Seletividade (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
5Cu/ZrO ₂	27,9	3,8	0,0	0,0	21,0	0,1	2,7	71,2	5,0
5Cu-3ZnO/ZrO ₂	19,7	2,8	0,0	0,0	35,1	0,8	2,9	57,5	3,7
5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂	19,9	2,8	0,2	0,0	30,5	0,5	3,2	56,8	8,8

a- CO; b-eteno; c- acetaldeído; d- acetona; e- MEK; f- acetato de etila; g- crotonaldeído.

Tabela 5.11. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 225^oC para catalisadores de Cu/ZrO₂, 5Cu-3ZnO/ZrO₂ e 5Cu-3La₂O₃/ZrO₂ e W/F= 19gcat.mim/g_{EtOH}.

Catalisador	X _{EtOH} (%)	Atividade (mol/h.g _{Cu})x10	Seletividade (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
5Cu/ZrO ₂	45,8	6,2	0,3	0,0	18,3	0,4	3,2	70,9	6,9
5Cu-3ZnO/ZrO ₂	37,3	5,2	0,2	0,0	28,6	0,6	3,9	62,5	4,2
5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂	35,2	4,8	0,5	0,0	29,3	0,8	4,1	57,1	8,2

a- CO; b-eteno; c- acetaldeído; d- acetona; e- MEK; f- acetato de etila; g- crotonaldeído.

Tabela 5.12. Dados de conversão, atividade e seletividade a T= 250^oC para catalisadores de Cu/ZrO₂, 5Cu-3ZnO/ZrO₂ e 5Cu-3La₂O₃/ZrO₂ e W/F= 19gcat.mim/g_{EtOH}.

Catalisador	X _{EtOH} (%)	Atividade (mol/h.g _{Cu})x10	Seletividade (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
5Cu/ZrO ₂	64,3	8,8	0,8	0,1	16,8	1,1	3,5	72,7	5,0
5Cu-3ZnO/ZrO ₂	57,1	7,8	0,6	0,0	24,1	1,2	3,7	67,1	3,3
5Cu-3La ₂ O ₃ /ZrO ₂	54,3	7,4	1,1	0,0	26,6	1,6	4,5	59,7	6,5

a- CO; b-eteno; c- acetaldeído; d- acetona; e- MEK; f- acetato de etila; g- crotonaldeído.

Tabela 5.13. Dados de conversão, atividade e seletividade a $T=275^{\circ}\text{C}$ para catalisadores de Cu/ZrO_2 , $5\text{Cu}-3\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ e $5\text{Cu}-3\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e $W/F=19\text{gcat.mim/g}_{\text{EtOH}}$.

Catalisador	X_{EtOH} (%)	Atividade (mol/h.g _{Cu})x10	Seletividade (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
$5\text{Cu}/\text{ZrO}_2$	78,0	10,6	2,6	0,2	16,1	3,8	3,9	68,3	5,0
$5\text{Cu}-3\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$	74,3	10,2	1,8	0,2	22,1	3,2	3,8	66,3	2,5
$5\text{Cu}-3\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	68,4	9,4	2,5	0,1	26,8	3,7	4,8	57,1	5,0

a- CO; b-eteno; c- acetaldeído; d- acetona; e- MEK; f- acetato de etila; g- crotonaldeído.

Verificou-se que a adição de promotores suprimiu a formação de acetato de etila em decorrência do recobrimento do cobre, da interface metal-óxido e do suporte. Logo, uma menor quantidade de sítios ativos estaria disponível para a formação do produto desejado, como também para a formação de subprodutos derivados da condensação do acetaldeído. Entretanto não houve a diminuição em relação à seletividade a crotonaldeído e MEK, como era esperado de acordo com dados da literatura (Inui *et al.*, 2002).

De acordo com o exposto, para se obter catalisadores seletivos a acetato de etila, torna-se necessário a presença de partículas de cobre altamente dispersas sobre o suporte que apresentam baixa temperatura de redução, bem como certo grau de recobrimento da superfície da zircônia pela fase ativa.

5.3.1.3- Formação de acetato de Etila

Com o objetivo de verificar as reações de formação de acetato de etila sobre a superfície da zircônia nas condições experimentais adotadas, o seguinte experimento foi planejado. Primeiramente realizou-se um ensaio onde o reator de leito fixo foi carregado com 0,100g de CuO . No segundo ensaio realizado, o reator de leito fixo foi carregado com 0,250g de ZrO_2 e logo em seguida com 0,100g CuO , os leitos foram separados

fisicamente com lã de quartzo. Em ambos os ensaios foi utilizado etanol na alimentação e a temperatura de ativação foi de 300°C.

Resultados anteriores obtidos pelo grupo (Durán, 2000) mostram que a zircônia quando submetida ao teste catalítico, utilizando etanol na alimentação, apresentou seletividade nula aos compostos: acetaldeído, acetona, MEK e acetato de etila. Com a finalidade de modificar a alimentação, foram realizados testes preliminares utilizando partículas de CuO reduzidas. Os resultados obtidos demonstraram que estas partículas foram altamente seletivas a acetaldeído, mantendo-se as mesmas condições utilizadas no teste catalítico. Logo, quando o experimento foi realizado o etanol alimentado foi em parte convertido em acetaldeído antes de passar pelo leito de ZrO₂.

A Tabela 5.14 apresenta os resultados de fluxo de etanol convertido e fluxo molar para diversos produtos para o experimento realizado.

Tabela 5.14. Dados de fluxo de etanol convertido e fluxo molar.

Temp (°C)	F _{EtOH} não convertido entrada (mmol/h)	F _{EtOH} não convertido saída (mmol/h)	Fluxo molar(mmol/h)					
			AcH (entrada)	AcH (saída)	AcMe	MEK	AcOEt	BA
225	6,60	6,60	5,59	3,98	0,02	0,04	0,50	0,34
250	10,65	10,65	9,18	6,92	0,04	0,14	0,51	0,63
275	15,42	15,42	13,38	10,20	0,02	0,22	0,55	0,97

AcH- acetaldeído, AcMe- acetona; MEK- metil-etil-cetona; AcOEt-acetato de etila BA- crotonaldeído.

Através dos dados obtidos para o primeiro ensaio, onde foi utilizado apenas partículas de CuO reduzidas, foi possível determinar o fluxo molar de acetaldeído e de etanol não convertido antes de passar pelo leito de zircônia no segundo ensaio. Estes dados estão apresentados na Tabela 5.14, sendo relativos ao fluxo de etanol não convertido (entrada) e fluxo molar de acetaldeído (entrada).

De acordo com o exposto na Tabela 5.14, nota-se que o acetaldeído foi consumido ao passar pelo leito de zircônia (devido à diferença no fluxo molar de acetaldeído),

portanto sugere-se que o acetaldeído consumido foi o responsável pela formação dos produtos obtidos via condensação tais como, acetato de etila e crotonaldeído.

Estes resultados sugerem a possibilidade de formação de acetato de etila através da reação de condensação de Tishchenko, a qual requer a transferência de H de um acetaldeído adsorvido, tornado-se oxidado para outro acetaldeído adsorvido, que é reduzido, tornando-se um alcóxido (Idriss & Seebauer, 2000). Este processo pode formar um complexo em estado de transição que requer participação do oxigênio da superfície (figura 5.17).

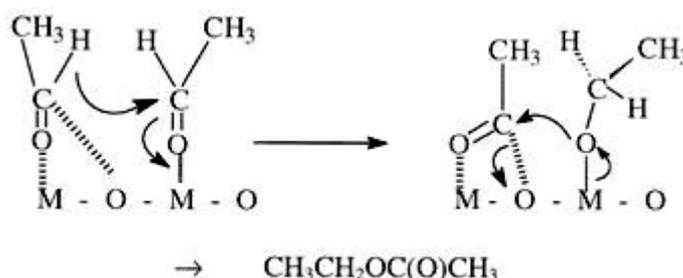


Figura 5.17. Reação de condensação de Tishchenko a partir do acetaldeído.

Logo, uma molécula adsorvida de acetaldeído, com a participação de um ânion de oxigênio da superfície, transfere um H à outra molécula de acetaldeído adsorvida. Isto resulta na formação de espécies acila (CH_3CO^-) próximas às espécies etóxido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$), apresentando uma configuração instável. Ambas as espécies reagem ao mesmo tempo gerando uma molécula de acetato de etila e liberando o oxigênio da superfície. Em síntese, é necessária a presença de duas moléculas de acetaldeído para a formação de uma molécula de acetato de etila:



Além disso, o acetaldeído adsorvido na superfície do suporte poderia estar participando ativamente na formação do crotonaldeído via condensação aldólica, a qual

consiste na condensação de duas moléculas de acetaldeído, como descrito na literatura por Inui et al. (2002).



Esta reação é favorecida em temperaturas altas e na presença de sítios ácidos. Quando na presença de sítios ácidos fortes a condensação pode continuar além do crotonaldeído e formar compostos de alto peso molecular (Durán, 2003; Solomons, 2001).

Outro ponto importante a ser ressaltado é que de acordo com os dados obtidos neste trabalho, o catalisador com carga de 5% de cobre apresentou velocidade de formação de acetato de etila de 21,9 mmol/h.g_{cat}, medida a 225°C, cerca de 11 vezes maior do que o valor de velocidade de formação do mesmo produto na zircônia (2,0 mmol/h.g_{ZrO2}), avaliadas sob a mesmas condições de reação. Através destas informações nota-se que existe a contribuição do suporte para a formação de acetato de etila, porém esta é pequena quando comparada com a formação do mesmo produto somente no cobre (19,9 mmol/h.g_{cat}). Na Tabela 5.15 estão apresentados os dados relativos à velocidade de formação de acetato de etila ($V_{f \text{ AcOEt}}$) e na Tabela 5.16 os dados relativos à velocidade de formação de acetaldeído ($V_{f \text{ AcH}}$), para catalisadores de Cu/ZrO₂ em diferentes temperaturas.

Tabela 5.15. Dados de velocidade de formação de acetato de etila ($V_{f \text{ AcOEt}}$) para catalisadores de Cu/ZrO₂ em diferentes temperaturas.

Catalisador	$V_{f \text{ AcOEt}}$ (mmol/h.m ² _{Cu})			
	200°C	225°C	250°C	275°C
5Cu/ZrO ₂	1,24	2,01	2,92	3,31
10Cu/ZrO ₂	1,13	1,75	2,46	2,69
20Cu/ZrO ₂	0,94	1,57	2,21	2,43
30Cu/ZrO ₂	0,97	1,63	2,31	2,57

Tabela 5.16. Dados de velocidade de formação de acetaldeído ($V_{f\text{AcH}}$) para catalisadores de Cu/ZrO₂ em diferentes temperaturas.

Catalisador	$V_{f\text{AcH}}$ (mmol/h.m ² _{Cu})			
	200°C	225°C	250°C	275°C
5Cu/ZrO ₂	0,36	0,51	0,67	0,78
10Cu/ZrO ₂	0,24	0,31	0,38	0,43
20Cu/ZrO ₂	0,21	0,28	0,34	0,42
30Cu/ZrO ₂	0,26	0,35	0,42	0,52

Através da Tabela 5.15 é possível observar que a velocidade de formação de acetato de etila por sítio de Cu aumenta com a diminuição da carga de cobre suportado em zircônia, pois à medida que o grau de recobrimento diminui as partículas de cobre encontram-se mais dispersas (Tabela 5.2), conseqüentemente tem-se maior interface metal-suporte e tem-se também maior exposição da superfície da zircônia. Embora a contribuição da zircônia para a formação de acetato de etila seja pequena, como mostrado anteriormente, sua contribuição para a formação de acetato de etila será maior em catalisadores de Cu/ZrO₂ com menores cargas de Cu. Entretanto, a maior parte do acetato de etila formado é devido à presença do Cu, mas com base nos dados obtidos não é possível determinar se esta formação ocorre preferencialmente na interface metal-suporte ou no metal.

Os dados apresentados na Tabela 5.16 mostram que a velocidade de formação de acetaldeído decresce com o aumento da carga de cobre de até 20%. O catalisador com carga de cobre de 5% apresenta maior dispersão, sugere-se que os sítios ativos de cobre para a formação de acetato de etila podem estar distantes uns dos outros favorecendo que ocorra então a reação de desidrogenação do etanol. Ao passo que, para o catalisador com carga de 30% de cobre os valores de velocidade de formação de acetaldeído observados sejam provavelmente devido à maior concentração de cobre mássico.

De acordo com o exposto, torna-se claro que para se obter catalisadores de Cu/ZrO₂ ativos para a formação de acetato de etila necessita-se de certo grau de recobrimento do suporte pela fase ativa, já que a velocidade de formação de acetato de etila é maior no Cu do que na ZrO₂. Porém a superfície da ZrO₂ não pode ser totalmente recoberta pelo Cu, pois a atividade do catalisador está associada com o tamanho e a dispersão da partícula, ou seja, quanto menor e mais dispersa estiverem as partículas de Cu mais ativo será o catalisador (Tabela 5.15).

Com base neste estudo, fica evidente que as espécies de cobre não são responsáveis somente pela desidrogenação do etanol. Estes resultados sugerem a possibilidade de formação de acetato de etila principalmente a partir da condensação dos grupos acila (CH₃CO-) e etóxido (CH₃CH₂O-) adsorvidos na superfície do Cu e/ou na interface metal-óxido, para catalisadores de Cu/ZrO₂.

5.3.1.4- Desativação dos catalisadores

Com a finalidade de verificar se os catalisadores de Cu/ZrO₂ sofriam desativação, após o término do ensaio catalítico retornava-se às condições iniciais, na temperatura de 200°C, para observar se o catalisador manteve o mesmo desempenho catalítico naquela temperatura.

Nas Tabelas 5.17 a 5.19, estão apresentados os dados referentes aos ensaios de desativação dos catalisadores, onde tem-se os dados referentes aos fluxos de etanol, fluxos molares de cada componente e valores do parâmetro R para a reação de desidrogenação do etanol. Este parâmetro R foi estimado como sendo o produto das frações molares elevadas ao coeficiente estequiométrico à pressão de 1 atm.

Tabela 5.17. Dados de fluxo de etanol e fluxos molares para o catalisador 5Cu/ZrO₂.

Temp. (°C)	Fluxo de EtOH conv (mmol/h)	Fluxo de carbono reagido (mmol/h)	Fluxo molar (mmol/h)							R (10 ²)
			CO	Eteno	AcH	AcMe	MEK	AcOEt	BA	
200	9,56	19,12	0,0	0,0	2,0	0,0	0,1	3,3	0,3	1,9
200	9,18	18,35	0,0	0,0	2,4	0,0	0,1	2,8	0,4	2,1

AcH- acetaldeído, AcMe- acetona; MEK- metil-etil-cetona; AcOEt-acetato de etila BA- crotonaldeído.

Tabela 5.18. Dados de fluxo de etanol e fluxos molares para o catalisador 20Cu/ZrO₂.

Temp. (°C)	Fluxo de EtOH conv (mmol/h)	Fluxo de carbono reagido (mmol/h)	Fluxo molar (mmol/h)							R (10 ²)
			CO	Eteno	AcH	AcMe	MEK	AcOEt	BA	
200	10,94	21,88	0,0	0,0	1,8	0,0	0,1	4,2	0,2	1,9
200	7,65	15,30	0,0	0,0	2,2	0,0	0,1	2,4	0,2	1,5

AcH- acetaldeído, AcMe- acetona; MEK- metil-etil-cetona; AcOEt-acetato de etila BA- crotonaldeído.

Tabela 5.19. Dados de fluxo de etanol e fluxos molares para o catalisador 30Cu/ZrO₂.

Temp. (°C)	Fluxo de EtOH conv (mmol/h)	Fluxo de carbono reagido (mmol/h)	Fluxo molar (mmol/h)							R (10 ²)
			CO	Eteno	AcH	AcMe	MEK	AcOEt	BA	
200	10,61	21,22	0,0	0,0	2,1	0,0	0,1	3,9	0,1	2,3
200	8,94	17,88	0,0	0,0	2,5	0,0	0,2	2,8	0,2	2,0

AcH- acetaldeído, AcMe- acetona; MEK- metil-etil-cetona; AcOEt-acetato de etila BA- crotonaldeído.

De acordo com dados da literatura (Pires, 2003), os catalisadores de Cu/ZrO₂ apresentam maiores conversões em relação aos catalisadores de Cu/SiO₂, ou seja, a zircônia proporciona maior conversão de etanol do que a sílica e ainda promove maior seletividade a acetato de etila. De acordo com o exposto, sugere-se que o aumento da conversão seja devido à formação principalmente de acetato de etila. Quando o catalisador de Cu/ZrO₂ sofre desativação, uma possível explicação seria a diminuição de sítios disponíveis para que ocorra a formação de acetato de etila.

Os resultados apresentados nas Tabelas 5.17 a 5.19, mostram que todos os catalisadores de Cu/ZrO₂ sofrem desativação. O parâmetro R foi calculado com finalidade de verificar se as reações estavam próximas ao equilíbrio termodinâmico (K_{eq}). A amostra com carga de 5% de Cu apresentou valores para o parâmetro R maior quando o catalisador foi submetido às condições iniciais novamente, ao passo que os catalisadores com maiores cargas de cobre apresentaram valores menores em relação ao R obtido na temperatura a 200°C no início do teste catalítico. Sugere-se que o catalisador que apresenta maior dispersão (5% de carga de Cu) tem maior quantidade de sítios ativos, assim após retornar às condições iniciais observa-se um aumento do valor de R para a reação de desidrogenação do álcool para a formação de acetaldeído.

O acetaldeído então estaria sendo consumido como um intermediário para reação via condensação com etanol ou como reagente via reação de Tishchenko. Através dos ensaios de desativação realizados não foi possível obter informações a respeito do mecanismo de formação de acetato de etila. Além disso, foi verificado que com o aumento da carga de cobre tem-se um aumento dos valores de R, chegando a valores próximos ao obtido para a constante de equilíbrio termodinâmico.

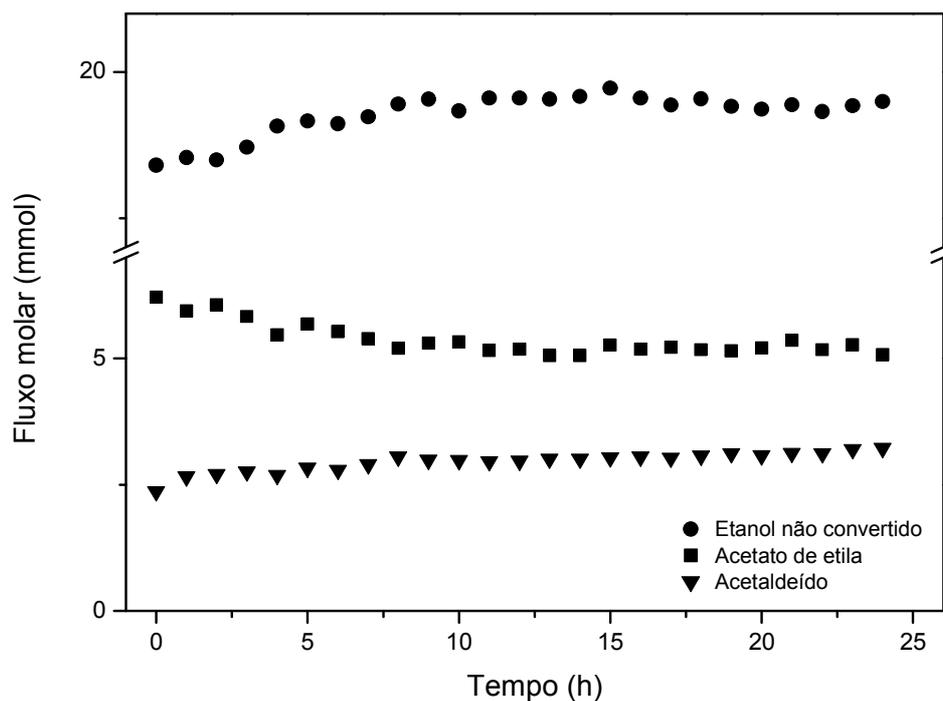


Figura 5.18. Fluxo molar em função do tempo de reação para o catalisador 10Cu/ZrO₂.

Com a intenção de verificar a variação do desempenho catalítico com o tempo, foi realizado um ensaio de estabilidade utilizando a amostra 10Cu/ZrO₂, apresentado na figura 5.18. Neste ensaio foi verificado que nas primeiras horas ocorreu a maior parte da desativação do catalisador. Para esta reação, à medida que o catalisador desativa verifica-se o aumento da formação de acetaldeído e diminuição da conversão do etanol, devido à deposição de espécies carbonáceas em sítios ativos para a formação de acetato de etila.

6-CONCLUSÕES

Através dos difratogramas de raios X verificou-se que com o aumento da carga de Cu suportado ($\geq 10\%$ de Cu) tem-se a formação de CuO mássico, para os catalisadores de Cu/ZrO₂.

O cobre quando suportado em ZrO₂ apresenta espécies de CuO que se reduzem a baixas e elevadas temperaturas. As espécies de baixa temperatura de redução são atribuídas ao CuO altamente disperso na superfície do suporte e apresentam maior seletividade a acetato de etila. Enquanto que o excesso de cobre suportado forma partículas de CuO mássico que apresentam alta temperatura de redução e seletividade a acetaldeído.

O catalisador que apresentou maiores valores de área metálica e dispersão foi o 5Cu/ZrO₂. Entretanto, a adição de promotores aos catalisadores de 5Cu/ZrO₂ promoveu a diminuição da área metálica e dispersão, sugere-se que a adição de promotores contribuiu para a segregação do Cu.

Os espectros de XPS mostraram que o sinal dos picos satélites do Cu 2p_{3/2} desapareceu após a redução dos catalisadores, indicando que estes catalisadores apresentam apenas espécies de Cu reduzidas. Além disso, o sinal do pico Cu 2p_{3/2} desloca para regiões de menor energia de ligação com o aumento da carga de Cu.

Na superfície do suporte ZrO₂ pode ocorrer a formação de subprodutos indesejados via condensação aldólica (MEK e crotonaldeído) e também a formação de acetato de etila via reação de condensação de Tishchenko. Uma alternativa para suprimir a formação destes subprodutos foi a adição de promotores, tais como La₂O₃ e ZnO, aos catalisadores de Cu/ZrO₂, porém observou-se também a supressão da formação de acetato de etila.

Dentre os catalisadores de Cu/ZrO₂, o catalisador com carga de cobre de 20% apresentou valores ótimos de atividade e seletividade a acetato de etila durante os ensaios catalíticos em todas as temperaturas. Entretanto, os catalisadores com cargas de Cu de 5% e 30% apresentaram baixos valores de seletividade a acetato de etila e maiores valores de seletividade a acetaldeído. De acordo com o exposto sugere-se que para baixas cargas de cobre, os sítios ativos de Cu para formação de acetato de etila podem estar distantes uns dos outros favorecendo que ocorra então a reação de desidrogenação do etanol. E para altas cargas de Cu (30%), os valores de seletividade a acetaldeído observados sejam provavelmente devido à maior concentração de cobre mássico.

Através de ensaios catalíticos observou-se que a contribuição da ZrO₂ para a formação de acetato é muito pequena quando comparada com a formação de acetato de etila no cobre. Portanto, propõe-se que a otimização dos catalisadores de Cu/ZrO₂ consiste no recobrimento do suporte pela fase ativa até certo grau onde ainda se tenha partículas de CuO bem dispersas sobre a zircônia.

7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar os catalisadores de Cu/ZrO₂ por Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido (DRIFTS-CO), com o objetivo de obter informações referentes à composição Cu⁺-Cu⁰.

Realizar medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Alta Resolução (HRTEM) para obter informações sobre o tamanho das partículas dos catalisadores de Cu/ZrO₂ oxidados e reduzidos.

Realizar medidas na região de XANES (Espectroscopia de Absorção de Raios X da Região Próxima à Borda) para obter informações a respeito do estado de oxidação das partículas de Cu, sendo esta técnica complementar à técnica de XPS.

Com a finalidade de obter informações a cerca do número de coordenação e distância interatômicas dos átomos constituintes, propõe-se medidas *in situ* na região de EXAFS (Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X da Região Estendida Após a Borda).

8- REFERÊNCIAS

- BASTOS, V.D. Etanol Alcoolquímica e Biorrefinarias, **BNDES Setorial**, v.5, 38, 2007.
- BATISTA, J. et al. XPS and TPR examinations of γ -alumina-supported Pd-Cu catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 206, p. 113-124, abr. 2001.
- BOMBEN, K.D. et al. **Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy**, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- BUENO, A. **Contribuição ao estudo da preparação e caracterização do catalisador óxido ternário de cobre-zinco-alumínio na transformação do etanol a acetato de etila**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1991.
- BUENO, J.M.C. et al. Synthesis and reactivity of copper-containing nonstoichiometric spinel-type catalysts, **Applied Catalysis A: General**, v.103, p. 69-78, set. 1993.
- 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.
- COELHO, M.G. **Contribuição ao estudo da preparação e caracterização do catalisador óxido ternário de cobre-zinco-cromo na transformação do etanol a acetato de etila**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.
- 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, set. 1998.
- DANDEKAR, A.; BAKER, R.T.K.; VANNICE, M.A. Carbon-supported copper catalysts II. Crotonaldehyde hydrogenation, **Jornal of Catalysis**, v.184, p. 421-439, jun. 1999.
- DOW, W.P.; WANG, Y.P; HUANG, T.J. Yttria-stabilized zirconia supported copper oxide catalyst I. Effect of oxygen vacancy of support on copper oxide reduction, **Journal of Catalysis**, v. 160, p. 155-170, mai. 1996.
- DURÁN, R.M. **Desidroacoplamento do etanol para acetato de etila sobre catalisadores de cobre suportados**, Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.
- ELLIOT, 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, out. 1989.

- FRIDMAN, V.Z; DAVYDOV, A. A. Dehydrogenation of Cyclohexanol on Copper-Containing Catalysts I. The Influence of the Oxidation State of Copper on the Activity of Copper Sites, **Journal of Catalysis**, v. 195, p.20–30, out. 2000.
- IDRISS, H.; SEEBAUER, E.G. Reactions of ethanol over metal oxides, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 152, p. 201-212, mar. 2000.
- INUI, K. et al. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 216, p. 147-156, jul. 2004.
- 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, dez. 2002.
- INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst, **Applied Catalysis A: General**, v. 237, p. 53-61, nov. 2002.
- IWASA, N; TAKEZAWA, N. Reforming of Ethanol-Dehydrogenation to Ethyl Acetate and Steam reforming to Acetic Acid over Copper-Based Catalyst. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.64, p. 2619-2623, set. 1991.
- JAENICKE S. et al. Structural and Morphological control in the preparation of high surface area zirconia, **Catalysis Surveys from Asia**, v.12, p. 153-169, set. 2008.
- JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Center of Diffraction Data. Pensilvânia USA, 1994 (CD ROM).
- KEYSON, D. et al. CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method, **Materials Research Bulletin**, v.43, p. 771–775, mar. 2008.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**, 3 ed., Calado, V. M. A. (Trad). São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2000. 563p.
- LIBERATORI, J.W.C, **Geração de H₂ a partir do etanol: Efeito da adição de terras raras (La₂O₃,CeO₂) e Pt nas propriedades catalíticas de Co/Al₂O₃ para reforma do etanol**, Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- MAHAN, B.M.; MYERS, R.J. **Química: um Curso Universitário**. 4 ed, São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1995. 549p.
- MENDES, F.M.T; SCHMAL M. The cyclohexanol dehydrogenation on Rh-Cu/Al₂O₃ catalysts 2. Chemisorption and reaction, **Applied Catalysis A: General**, v. 163, p. 153-164, dez. 1997.
- MOURE, G. T. **Desidrogenação e esterificação do etanol**, Tese (Doutorado em Química), - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.
- PIRES, A.C. et al. Catalisadores de cobre suportados para transformação do etanol a acetato de etila: efeito do suporte na formação de espécies de Cu de alta atividade e seletividade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE,15., CONGRESSO DE

- CATÁLISE DO MERCOSUL, 5., Armação de Búzios, 2009. **Anais...Armação de Búzios**, 2009, p. 130-131.
- PIRES, A.C.G., **Desidroacoplamento do etanol em acetato de etila sobre catalisadores de Cu/ZrO₂**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- RAO, R. et al. Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions, **Journal of Catalysis**, v. 171, p. 406–419, out. 1997.
- REIS, R. C. **Preparação e caracterização do catalisador óxido misto de cobre-zinco-alumínio, obtido via complexação (processo citrato), para a transformação do etanol a acetato de etila**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1991.
- RIBEIRO, R.U. et al. Colloidal Co nanoparticles supported on SiO₂: Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 670-678, set. 2009.
- SHIMOKAWABE, M.; ASAKAWA, H.; TAKEZAWA, N. Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method, **Applied Catalysis**, v. 59, p. 45-58, mar. 1990.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 5 ed, Rio de Janeiro: LTC, 2000. 697p.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, 7 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2001, v.1, 645p.
- TANABE, K.; YAMAGUCHI, T. Acid–base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 20, p. 185-197, jun. 1994.
- TOYIR, J, et al. Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.29, p. 207–215, fev. 2001.
- WYRWALSKI, F.; LAMONIER, J.F.; ABOUKAÏS, A. Additional effects of cobalt precursor and zirconia support modifications for the design of efficient VOC oxidation catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.70, p. 393-399, jan. 2007.
- YAMAGUCHI, T. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support. **Catalysis Today**, v.20, p. 199-217, jun. 1994.