

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

**“CONVERSÃO DE BIOETANOL EM ACETATO DE ETILA:  
EFEITOS DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO METAL  
E ESTRUTURAIS DOS SUPORTES NOS CATALISADORES  
Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> e Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”**

Isabel Cristina de Freitas\*

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

Orientadora: Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques

\*bolsista CAPES

São Carlos – SP

2014

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

F866cb

Freitas, Isabel Cristina de.

Conversão de bioetanol em acetato de etila : efeitos das propriedades eletrônicas do metal e estruturais dos suportes nos catalisadores Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> e Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Isabel Cristina de Freitas. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
173 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

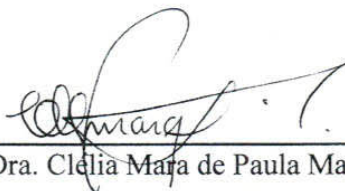
1. Química. 2. Biomassa. 3. Etanol. 4. XPS. I. Título.

CDD: 540 (20<sup>a</sup>)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Química  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Doutorado

---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutorado da candidata Isabel Cristina de Freitas, realizada em 18 de julho de 2014:*



---

Prof. Dra. Clélia Mara de Paula Marques



---

Prof. Dra. Lucia Gorenstin Appel



---

Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista



---

Daniela Coelho de Oliveira



---

Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

Dedico este trabalho com todo carinho aos meus pais,  
Antônio e Shirlene, e ao meu amado Cassiano, por me  
darem forças para vencer os desafios encontrados.

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,  
não seremos capazes de resolver os problemas causados  
pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”*

Albert Einstein

*“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo  
está vendo e pensar uma coisa diferente.”*

Roger Von Oech

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha orientadora Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques e ao Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno, pelo empenho, dedicação e pela confiança depositada desde o início do mestrado. E por contribuírem de forma grandiosa no amadurecimento dos meus conhecimentos e conceitos que me levaram à execução e conclusão deste trabalho. Ao Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno gostaria também de agradecer pela disponibilização dos laboratórios de catálise no DEQ-UFSCar.

À pesquisadora Sonia Damyanova pela imensa contribuição na discussão dos resultados e estruturação deste trabalho, e pelos sábios conselhos que só vieram a acrescentar na minha formação pessoal.

Em especial, gostaria de agradecer à Renata Uema, Renata Bessa, Débora, Vanessa, Paula Caldas e Paulo Prieto pelos momentos inesquecíveis vividos em São Carlos, pela grande amizade e por sempre terem uma palavra de conforto nos momentos difíceis. E ao Jorge Burak, por tornar meu dia a dia mais alegre.

Aos colegas do grupo de pesquisa: Me. Waldir, Me. Diego, Dr. Cícero Naves, Dr. André Sato, Me. Adriano Braga, Dr. Wellington Cassinelli, Elaine Sodré, Letícia, Me. Murilo Cardoso, Lucas Marchini, Profa. Dra. Adriana Ferreira e Prof. Dr. João Batista; e particularmente ao Dr. Jean Gallo, que contribuíram durante as reuniões de grupo para o aperfeiçoamento deste trabalho, teria sido tudo mais difícil sem a cooperação de todo o grupo de pesquisa.

À pesquisadora Dra. Daniela Coelho de Oliveira do LNLS pela disponibilização do equipamento de XPS e auxílio nas medidas e na discussão dos resultados obtidos.

Aos amigos de Viçosa Diego Sangi, Priscila Barros, Liliane Oliveira e Bruna Nascimento, pelo companheirismo, apoio e grande compreensão. Pelo incentivo

inicial para realizar minha pós-graduação na UFSCar. Em especial, à Renata Aquino por sempre estar ao meu lado nos momentos mais importantes.

Às minhas amigas de república Elaine e Mônia, com quem dividi as angústias e alegrias do cotidiano.

Agradeço aos técnicos, Rômulo e Espanhol pelas medidas de área superficial e ATG. Ao Oscar por todo apoio na manutenção mecânica dos equipamentos. Ao Ademir Sertori pela confecção impecável e manutenção de reatores e vidrarias utilizadas. À técnica Madalena do LIEC pelas medidas de DRX.

Aos amigos e colegas do LabCat: Hérica, Janete, Tati, Patrícia, Gil, Ivana, Letícia, Ricardo, Deise, Thiago, Ana Flávia, Alano, Cinthia, Zé Roberto, Deise, Silmara, Fernanda, Jailson, Kele, Cristiane, e aos demais membros. À Lívia Massula e à Bruna Gonçalves, pelo carinho e atenção nos últimos meses.

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

Agradeço ao meu amor Cassiano, por todo carinho e respeito dedicados a mim, você me proporciona a cada dia a força e a confiança para superar qualquer desafio. E por sempre me incentivar a buscar o crescimento pessoal através dos estudos.

Expresso a minha eterna gratidão aos meus pais, Antônio Freitas e Shirlene da Silva, que se doaram por inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que muitas vezes pudéssemos realizar os meus e dos meus irmãos. Tenho vocês como exemplo de vida a ser seguido. Agradeço aos meus queridos irmãos, Rafael e Renato, por sempre me apoiarem em todos os momentos. Às minhas amadas tias Shirley e Nenega e ao tio Kléber, sempre tão presentes na minha vida. Todas as minhas conquistas são consequência do que vocês me ensinaram.

A CAPES pelo suporte financeiro através da bolsa concedida.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AcH	Acetaldeído
AcOEt	Acetato de etila
ATG	Análise termogravimétrica
BE	Energia de ligação
BET	Brunnauer, Emmet e Teller – método para cálculo da área específica de sólidos porosos
BOL	Butanol
CROT	Crotonaldeído
<i>cus</i>	Sítios coordenados não saturados
DEE	Éter dietílico
DFT	Teoria do funcional da densidade
D	Dispersão aparente
D <sub>p</sub>	Diâmetro médio dos poros
DRIFTS	Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier
DRX	Difração de raios X
ETE	Eteno
EtOH	Etanol
EXAFS	Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X
FWHM	Largura a meia altura
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KE	Energia cinética
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MEK	Metil etil cetona
PCD	Produtos de condensação aldólica e desidratação do etanol
P <sub>EtOH</sub>	Pressão parcial do etanol
PROP	Propanona
TPD-CO	Dessorção à temperatura programada do monóxido de carbono
W/F	Tempo de contato (min) – W, massa de catalisador em g <sub>cat</sub> e F, fluxo de reagente em g <sub>EtOH</sub> /min
X <sub>EtOH</sub>	Conversão do etanol
XANES	Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção de raios X
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X



## LISTA DE TABELAS

TABELA 4. 1 – Reagentes e gases utilizados .....	29
TABELA 4. 2 – Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para o padrão de Cu metálico .....	46
TABELA 4. 3 – Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para o padrão Cu <sub>2</sub> O.....	47
TABELA 4. 4 – Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para os catalisadores .....	48
TABELA 4. 5 – Coeficientes para o etanol na equação de Antoine.....	51
TABELA 5. 1 – Área superficial ( $S_{BET}$ ), volume dos poros ( $V_p$ ), diâmetro dos poros ( $D_p$ ), para os suportes e catalisadores $xCu/m-Zr$ e $xCu-yAg/Zr$ .....	56
TABELA 5. 2 – Parâmetros de XPS para o nível eletrônico Cu 2p e Ag 3d para os catalisadores $10Cu/m-Zr$ , $xCu-yAg/Zr$ e $2Ag/Zr$ .....	64
TABELA 5. 3 – Parâmetros de XPS para o níveis eletrônicos Zr 3d, O 1s e razão de áreas, para o suporte $m-ZrO_2$ e para os catalisadores $10Cu/m-Zr$ e $xCu-yAg/Zr$ .....	68
TABELA 5. 4 – Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta do etanol sobre catalisadores $10Cu/m-Zr$ , $xCu-yAg/Zr$ e $2Ag/Zr$ ; $W/F=38$ min e $P_{EtOH}=37,4$ KPa .....	76
TABELA 5. 5 – Área superficial ( $S_{BET}$ ), volume dos poros ( $V_p$ ), diâmetro dos poros ( $D_p$ ), dispersão aparente do Cu ( $D_{Cu}$ ) e área superficial do Cu metálico ( $AS_{Cu}$ ) para os suportes e catalisadores $xCu/30Zr/Al$ , $10Cu/Al$ , $10Cu/t-Zr$ e $Al_2O_3$ e $t-ZrO_2$ pura .....	96
TABELA 5. 6 – Consumo de hidrogênio para os catalisadores $xCu/30Zr/Al$ , $10Cu/Al$ e $10Cu/t-Zr$ durante o ensaio de TPR.....	104
TABELA 5. 7 – Parâmetros de XPS para o nível eletrônico Cu 2p para os catalisadores $xCu/30Zr/Al$ e razões atômicas Cu 2p/(Zr 3d + Al 2p).....	108
TABELA 5. 8 – Parâmetros de XPS para CuO, Cu <sub>2</sub> O e Cu <sup>0</sup> bulk [Espinós et al., 2002].....	109

TABELA 5. 9 – Parâmetros de XPS para o níveis eletrônicos Zr 3d, Al 2p e O 1s para os catalisadores $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $t\text{-ZrO}_2$ .....	111
TABELA 5. 10 – Posição das bandas de DRIFTS do CO adsorvido para os catalisadores $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ , $10\text{Cu}/\text{Al}$ e $10\text{Cu}/t\text{-Zr}$ .....	121
TABELA 5. 11 – Parâmetros de EXAFS para os padrões $\text{CuO}$ , $\text{Cu}_2\text{O}$ e $\text{Cu}^0$ e para os catalisadores $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ , $10\text{Cu}/\text{Al}$ e $10\text{Cu}/\text{Zr}$ , reduzidos à $250\text{ }^\circ\text{C}$ ..	125
TABELA 5. 12 – Efeito do baixo tempo de contato ( $W/F=1,2$ min) na conversão do etanol e na seletividade para $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ .....	129
TABELA 5. 13 – Efeito do alto tempo de contato ( $W/F=38$ min) na conversão do etanol e na seletividade para $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ .....	130
TABELA 5. 14 – Dados de conversão do etanol e seletividade aos produtos da reação para o catalisador $10\text{Cu}/\text{Al}$ em função da temperatura, $W/F= 38$ min e $P_{\text{EtOH}}=37,4$ kPa.....	131
TABELA 5. 15 – Dados de conversão do etanol e seletividade aos produtos da reação para o catalisador $10\text{Cu}/t\text{-Zr}$ em função da temperatura, $W/F= 38$ min e $P_{\text{EtOH}}=37,4$ kPa.....	131
TABELA 5. 16 – Influência da temperatura na formação de produtos de condensação aldólica, desidratação do etanol sobre catalisadores $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ ; $W/F= 38$ min e $P_{\text{EtOH}}= 37,42$ KPa .....	141
TABELA 5. 17 – Influência da temperatura na formação de produtos de condensação aldólica, desidratação do etanol e água sobre catalisadores $10\text{Cu}/\text{Al}$ e $10\text{Cu}/t\text{-Zr}$ ; $W/F= 38$ min e $P_{\text{EtOH}}= 37,42$ KPa .....	142
TABELA 5. 18 – Avaliação do efeito do tratamento realizado com solução de $\text{NaCO}_3$ e $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; $[\ ]=0,189$ mol/L antes da redução (pré) e após a redução (pós) sobre o catalisador $20\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ aplicados na transformação do etanol .....	144

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4. 1 – Representação do sistema utilizado para a síntese da alumina pelo método sol-gel. ....	33
FIGURA 4. 2 – Representação esquemática da célula DRIFT HTHV da Spectra Tech. ....	38
FIGURA 4. 3 – Detalhes da estrutura do XPS. (a) Porta amostra inserido no suporte da pré-câmara e (b) visão geral equipamento de XPS. ....	40
FIGURA 4. 4 – Posicionamento da amostra (dentro do forno) entre as câmaras de ionização e o sentido do feixe de elétrons do anel de armazenamento para a amostra na linha de luz operando a medida de absorbância de raios X pelo modo de transmissão para as medidas de EXAFS na XAFS 2. ....	44
FIGURA 4. 5 – Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos. ...	50
FIGURA 5. 1 – Difratomogramas de raios X para o suporte m-ZrO <sub>2</sub> e catalisadores 10Cu/m-Zr calcinado (A) e reduzido (B). ....	57
FIGURA 5. 2 – Difratomogramas de raios X para o suporte m-ZrO <sub>2</sub> e catalisadores xCu-yAg/Zr calcinados (A) e reduzidos (B). ....	58
FIGURA 5. 3 – Perfis de redução dos catalisadores CuO e 10Cu/m-Zr (A) e xCu-yAg/Zr (B). ....	59
FIGURA 5. 4 – Espectros de XPS para os catalisadores xCu-yAg/Zr e 10Cu/m-Zr na região do Cu 2p calcinados (A) e reduzidos (B). ....	62
FIGURA 5. 5 – Espectros de XPS para os catalisadores 10Cu/m-Zr e xCu-yAg/Zr e reduzidos na região do Cu Auger. ....	63
FIGURA 5. 6 – Espectros de XPS para os catalisadores xCu-yAg/Zr e 2Ag/Zr reduzidos na região da Ag 3d. ....	65
FIGURA 5. 7 – Espectros de XPS na região do Zr 3d para os catalisadores 10Cu/m-Zr (A) e xCu-yAg/Zr e 2Ag/Zr reduzidos(B). ....	67
FIGURA 5. 8 – Espectros de XPS na região do O 1s para os catalisadores 10Cu/m-Zr (A) e xCu-yAg/Zr e 2Ag/Zr reduzidos (B). ....	69

FIGURA 5. 9 – Espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre catalisadores $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ na região de 2000 a 2200 $\text{cm}^{-1}$ . Linha vermelha: adsorção, realizada a 50 °C. Linhas pretas: TPD-CO.....	72
FIGURA 5. 10 – Espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores 10Cu/m-Zr e $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ na região de 1900 a 1100 $\text{cm}^{-1}$ , região espectral do suporte. Linha vermelha: adsorção, realizada a 50 °C. Linhas pretas: TPD-CO.	74
FIGURA 5. 11 – Conversão do etanol sobre catalisadores 10Cu/m-Zr, $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ e 2Ag/Zr; W/F= 38 min, $P_{\text{EtOH}}= 37,4$ kPa.....	77
FIGURA 5. 12 – Seletividade a acetaldeído (símbolo aberto) e acetato de etila (símbolo fechado) para catalisadores de 10Cu/m-Zr, $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ e 2Ag/Zr; W/F= 38 min, $P_{\text{EtOH}}= 37,4$ kPa.....	78
FIGURA 5. 13 – Velocidade de formação para acetaldeído (A) e acetato de etila (B) sobre catalisadores 10Cu/m-Zr, $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ e 2Ag/Zr; W/F= 38 min, $P_{\text{EtOH}}= 37,4$ kPa.....	79
FIGURA 5. 14 – Seletividade para propanona e acetato de etila em função da temperatura reacional, W/F= 38 min e $P_{\text{EtOH}}= 37,4$ KPa. ....	80
FIGURA 5. 15 – Termogravimetria do precursor do suporte alumina.....	92
FIGURA 5. 16 – Termogravimentria do precursor do suporte 30Zr/Al.....	93
FIGURA 5. 17 – Isotermas de adsorção e dessorção para os suportes $\text{Al}_2\text{O}_3$ e 30Zr/Al. ....	94
FIGURA 5. 18 – Isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores (A) 2,5Cu/30Zr/Al, (B) 5Cu/30Zr/Al, (C) 10Cu/30Zr/Al, (D) 20Cu/30Zr/Al, (E) 30Cu/30Zr/Al e (F) 50Cu/30Zr/Al.....	95
FIGURA 5. 19 – DRX para o precursor AlOOH (boemita) e para o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ....	98
FIGURA 5. 20 – DRX para catalisadores de Cu/Al e Cu/t-Zr. ....	99
FIGURA 5. 21 – DRX para catalisadores de $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ , $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ....	100
FIGURA 5. 22 – Perfil de redução do CuO padrão. ....	102

FIGURA 5. 23 – Perfis de redução para catalisadores 10Cu/Al, 10Cu/30Zr/Al e 10Cu/t-Zr (A) e $x$ Cu/30Zr/Al (B) com diferentes teores de cobre.....	103
FIGURA 5. 24 – Espectros de XPS para os catalisadores $x$ Cu/30Zr/Al na região do Cu 2p calcinados (A) e reduzidos (B). .....	106
FIGURA 5. 25 – Espectros de XPS para os catalisadores $x$ Cu/30Zr/Al reduzidos na região do Cu Auger. ....	107
FIGURA 5. 26– Espectros de XPS para os catalisadores $x$ Cu/30Zr/Al reduzidos na região da Zr 3d (A) e do Al 2p (B).....	110
FIGURA 5. 27 – Espectros de XPS na região do O 1s para os catalisadores 10Cu/Al e 10Cu/t-Zr (A) e $x$ Cu/30Zr/Al reduzidos (B). ....	113
FIGURA 5. 28 – Espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre catalisadores $x$ Cu/30Zr/Al: 2,5Cu (A), 5Cu (B), 10Cu (C), 20Cu (D), 30Cu (E) e 50Cu (F) na região de 2000 a 2200 $\text{cm}^{-1}$ . Linha vermelha: adsorção, realizada a 50 °C. Linhas pretas: TPD-CO.....	115
FIGURA 5. 29 – Espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre catalisadores 10Cu/Al (A) e 10Cu/t-Zr (B) na região de 2000 a 2200 $\text{cm}^{-1}$ . Linha vermelha: adsorção, realizada a 50 °C. Linhas pretas: TPD-CO. ....	116
FIGURA 5. 30 – Espectros de DRIFTS do CO adsorvido na região entre 1800 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ , região espectral do suporte: (A) 10Cu/t-Zr, 10Cu/30Zr/Al e 10Cu/Al e (B) a- 2,5Cu/30Zr/Al, b- 5Cu/30Zr/Al, c- 10Cu/30Zr/Al, d- 20Cu/30Zr/Al, e- 30Cu/30Zr/Al, f-50Cu/30Zr/Al.....	119
FIGURA 5. 31 – Oscilações de EXAFS obtidas experimentalmente e o ajuste realizado no espaço $R$ e no espaço $K$ (figura interior) obtidos na borda $K$ do Cu para os padrões $\text{Cu}_2\text{O}$ e $\text{Cu}^0$ . ....	122
FIGURA 5. 32 – Oscilações de EXAFS obtidas experimentalmente e o ajuste realizado no espaço em $R$ e no espaço em $K$ (figura interior) obtidos na borda $K$ do Cu para os catalisadores $x$ Cu/30Zr/Al, 10Cu/Al e 10Cu/t-Zr.....	123
FIGURA 5. 33 – Relação de átomos na superfície <i>versus</i> átomos totais [Frenkel et al., 2001]. ....	126

FIGURA 5. 34 – Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda k do Cu para os catalisadores $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ com diferentes teores de cobre. ....	126
FIGURA 5. 35 – Representação esquemática do modelo de partícula proposto. ....	127
FIGURA 5. 36 – Seletividade aos produtos acetaldeído (A) e acetato de etila (B) para os catalisadores $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ : 2,5Cu (—■—), 5Cu (—●—), 10Cu (—▲—), 20Cu (—▼—), 30Cu (—◆—), 50Cu (—◀—).....	133
FIGURA 5. 37 – Seletividade a acetaldeído (A) e acetato de etila (B) para catalisadores de 10Cu/t-Zr, 10Cu/30Zr/Al e 10Cu/Al.....	133
FIGURA 5. 38 – Velocidade de formação para o acetaldeído à baixo tempo de contato (A) e à alto tempo de contato(C); e para acetato de etila à baixo tempo de contato (B) e à alto tempo de contato (D) para catalisadores $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ : 2,5Cu (—■—), 5Cu (—●—), 10Cu (—▲—), 20Cu (—▼—), 30Cu (—◆—), 50Cu (—◀—).....	135
FIGURA 5. 39 – Velocidade de formação para acetaldeído (A) e acetato de etila (B) sobre catalisadores 10Cu/t-Zr, 10Cu/30Zr/Al e 10Cu/Al.....	136
FIGURA 5. 40 – Seletividade a meti-etil-cetona/butanol (A) e crotonaldeído (B) para catalisadores de $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ : 2,5Cu (—■—), 5Cu (—●—), 10Cu (—▲—), 20Cu (—▼—), 30Cu (—◆—), 50Cu (—◀—).....	137
FIGURA 5. 41 – Seletividade a meti-etil-cetona/butanol (A) e crotonaldeído (B) para catalisadores de 10Cu/t-Zr, 10Cu/30Zr/Al e 10Cu/Al.....	138
FIGURA 5. 42 – Seletividade a éter dietílico para catalisadores de $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ : 2,5Cu (—■—), 5Cu (—●—), 10Cu (—▲—), 20Cu (—▼—), 30Cu (—◆—), 50Cu (—◀—) e 10Cu/Al (—▶—).....	139
FIGURA 5. 43 – Seletividade para propanona (barras) e acetato de etila (linhas) em função da temperatura reacional, W/F= 38 min e $P_{\text{EtOH}}= 37,4$ KPa. ....	140

## RESUMO

CONVERSÃO DE BIOETANOL EM ACETATO DE ETILA: EFEITOS DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO METAL E ESTRUTURAIS DOS SUPORTES NOS CATALISADORES Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> e Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O interesse pela conversão de biomassa em produtos manufaturados tem crescido rapidamente nos últimos anos na indústria e na academia. Diversos produtos podem ser obtidos através da alcoolquímica, tais como acetaldeído, acetato de etila, hidrogênio, entre outros. Catalisadores à base de cobre são comumente utilizados na desidrogenação do etanol em acetaldeído, mas recentemente, catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub> mostraram-se altamente ativos na transformação direta do etanol em acetato de etila. Neste trabalho, a síntese direta de acetato de etila a partir do etanol foi estudada em duas séries distintas de catalisadores, Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> e Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As caracterizações dos suportes e catalisadores foram efetuadas por fisissorção de N<sub>2</sub>, difração de raios X, termogravimetria, redução à temperatura programada, espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS). Na primeira parte do trabalho, o estudo da série de catalisadores Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> sugere que a formação da liga de superfície Cu-Ag modificou as propriedades eletrônicas da superfície dos catalisadores, como observado por DRIFTS-CO. Medidas de XPS mostraram que o aumento do teor de Ag nos catalisadores Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> promoveu a formação de catalisadores com uma maior razão Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> na superfície. A predominância da espécie Cu<sup>+</sup> na superfície levou a catalisadores mais seletivos a acetaldeído em relação ao acetato de etila. A segunda parte do trabalho consistiu no estudo da influência da dispersão da fase ativa Cu sobre o suporte ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diferentes razões das espécies Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup>, identificadas por XPS, foram obtidas através da variação do teor de Cu sobre ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados de EXAFS para os catalisadores

reduzidos mostraram que o aumento do teor de Cu levou ao aumento do tamanho das partículas de  $\text{Cu}^0$ . DRIFTS-CO sugere que a adsorção de CO sobre estes catalisadores pode estar ocorrendo na superfície de partículas de cobre depositadas sobre a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e/ou sobre a  $\text{ZrO}_2$ , já que possivelmente a  $\text{ZrO}_2$  não está recobrindo toda a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Testes catalíticos indicaram que a distribuição dos produtos na transformação direta de etanol é afetada pela composição de espécies  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  na superfície do catalisador, bem como pelas propriedades ácido/base do suporte. O aumento do teor de Cu até 30 % favoreceu a seletividade ao acetato de etila (67 % a 250 °C), sendo atribuído à otimização da razão das espécies  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  na superfície do suporte  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Possivelmente, com o aumento da concentração do  $\text{Cu}^0$  tem-se o aumento de espécies acila adsorvidas, as quais condensam com as espécies etóxido formadas em sítios ácidos Lewis de  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Zr}^{\delta+}$ , para a formação do acetato de etila. O teor de 30 % de Cu proporcionou um maior recobrimento da superfície do suporte  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  suprimindo a formação de produtos de condensação do acetaldeído na superfície da  $\text{ZrO}_2$ , como o crotonaldeído; e ainda metil-etil-cetona e éter dietílico formados nos sítios ácidos da alumina.



## ABSTRACT

CONVERSION OF BIOETHANOL INTO ETHYL ACETATE: EFFECTS OF THE ELECTRONIC PROPERTIES OF METAL AND OF THE SUPPORT STRUCTURE IN THE Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> AND Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS. In both industry and academia the interest in biomass conversions into manufactured products has grown rapidly in recent years. Various products can be obtained from alcohol chemistry such as acetaldehyde, ethyl acetate, hydrogen, and others. Although copper-based catalysts are commonly used in the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde, recently Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts have also revealed themselves to be highly active in the one-pot transformation of ethanol into ethyl acetate. In this work, we studied the one-pot synthesis of ethyl acetate from ethanol by using two separate series of catalysts, Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The characterization of the supports and catalysts were performed by N<sub>2</sub> physisorption, X-ray diffraction, thermogravimetry, temperature programmed reduction, Fourier transformed infrared spectroscopy of the adsorbed CO (DRIFTS-CO), X-ray photoelectrons spectroscopy (XPS) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). In the first part of this work, the study of the series of Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> catalysts suggested that the Ag-Cu surface alloying alter the electronic properties in the catalysts surface, as verified by DRIFTS-CO. XPS measurements showed that increasing the Ag content in Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> catalysts lead to a higher ratio Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> on the surface. The predominance of Cu<sup>+</sup> species on the surface led to catalysts with higher selectivity to acetaldehyde over ethyl acetate. The second part of this work studied the influences of Cu active phase dispersion on the ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. Different Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> species ratio, as verified by XPS, were obtained by varying the Cu content on ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Furthermore, the EXAFS results revealed that for the reduced catalyst increasing the Cu loading led to an enlargement in the size of the Cu<sup>0</sup> particle. DRIFTS-CO showed that CO adsorption into these catalysts may be occurring on the surface of the copper

particles deposited on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and/or  $\text{ZrO}_2$ , since  $\text{ZrO}_2$  may not be covering the whole  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Catalytic tests show that the products distribution in the one-pot ethanol conversion is affected by  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  species ratio on the surface of the catalyst as well as the acid/base properties of the support. The increase of the Cu loading up to 30 wt. % favored the selectivity to ethyl acetate (67 % at 250 °C), due to an optimized  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  species ratio on the surface of  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  support. Theoretically, by increasing the relative  $\text{Cu}^0$  concentration, the formation of acyl species increases, which condenses with ethoxy species formed on  $\text{Zr}^{\delta+}$  and  $\text{Cu}^+$  Lewis acid sites for the formation of ethyl acetate. Additionally, the Cu content of 30 wt. % provides greater surface coverage of the support  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  suppressing the formation of acetaldehyde condensation products on the  $\text{ZrO}_2$  surface, such as crotonaldehyde; and further methyl ethyl ketone and diethyl ether formed in the alumina acid sites.

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1. Processos para a obtenção de acetato de etila.....	7
3.2. Catalisadores à base de cobre.....	11
3.3. Catalisadores Cu-Ag/ZrO <sub>2</sub> .....	19
3.4. Catalisadores Cu/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20
3.4.1. O suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
3.4.1.1. O método sol-gel.....	23
3.4.1.2. Aplicação dos catalisadores Cu/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1. Reagentes utilizados.....	29
4.1.1. Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.....	29
4.2. Preparação dos catalisadores.....	30
4.2.1. Catalisadores de Cu/ZrO <sub>2</sub> .....	30
4.2.2. Catalisadores de Cu-Ag/ZrO <sub>2</sub> .....	31
4.2.3. Catalisadores de Cu/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	32
4.2.3.1. Preparação da alumina sol-gel.....	32
4.2.3.2- Impregnação da $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com ZrO <sub>2</sub> .....	33
4.2.3.3. Impregnação do cobre.....	34
4.3. Caracterização dos catalisadores.....	34

4.3.1. Análise térmica (ATG) .....	34
4.3.2. Fisissorção de N <sub>2</sub> : área superficial total (S <sub>BET</sub> ), volume dos poros (V <sub>p</sub> ) e diâmetro médio de poros (D <sub>p</sub> ) .....	35
4.3.3. Difração de Raios X (DRX).....	35
4.3.4. Redução à temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....	35
4.3.5. Determinação da dispersão aparente (D), superfície metálica de cobre (S <sub>Cu</sub> ).....	36
4.3.6. Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO).....	37
4.3.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) .....	39
4.3.8. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) .....	41
4.3.8.1. Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS).....	43
4.3.8.2 – Modelos utilizados para a análise dos espectros de EXAFS ...	45
4.4. Ensaio catalítico .....	49
4.4.1. Análise cromatográfica .....	52
4.4.1.1. Condições de operação do cromatógrafo .....	52
4.4.1.2. Análise dos efluentes do reator .....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
5.1. Catalisadores de Cu suportados em ZrO <sub>2</sub> e modificados com Ag: caracterização e aplicação na desidrogenação do etanol .....	55
5.1.1. Caracterização dos catalisadores .....	56
5.1.1.1. Propriedades texturais .....	56
5.1.1.2. Difração de raios X (DRX) .....	56
5.1.1.3. Redução à temperatura programada (TPR).....	59

5.1.1.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) ....	61
5.1.1.5. Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO) .....	70
5.1.2. Testes catalíticos .....	75
5.2. Influência da dispersão das espécies ativas de cobre suportadas em ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na transformação direta do etanol em acetato de etila .....	91
5.2.1. Caracterização dos catalisadores .....	92
5.2.1.1. Análise termogravimétrica (ATG) .....	92
5.2.1.2. Propriedades texturais .....	94
5.2.1.3. Difração de raios X (DRX) .....	98
5.2.1.4. Redução à temperatura programada (TPR).....	102
5.2.1.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) ..	106
5.2.1.6. Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO) .....	114
5.2.1.7. Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS).....	122
5.2.2. Testes catalíticos .....	128
6. CONCLUSÕES.....	155
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161

# 1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios a serem vencidos pela humanidade é a melhoria da qualidade de vida por meio de um desenvolvimento sustentável. O uso de matérias primas renováveis para a produção de produtos químicos a preços competitivos é um segmento importante para o desenvolvimento, motivado não apenas pela futura escassez das fontes não renováveis, mas também por ser uma rota estratégica e, principalmente, pela busca do desenvolvimento sustentável e maior proteção do meio ambiente.

O Brasil possui grande disponibilidade e custos competitivos de biomassa, mais precisamente cana de açúcar. Através de processos fermentativos de açúcares o etanol pode ser obtido da biomassa, o que indica elevado potencial do desenvolvimento do setor químico utilizando etanol como produto de partida. Uma ampla gama de compostos de maior valor agregado podem ser obtidos via alcoolquímica, que utiliza o álcool etílico como matéria-prima, e constitui nova e relevante oportunidade de negócios para a economia brasileira. Além disso, em um futuro próximo a alcoolquímica poderá vir a substituir e/ou suplementar a indústria petroquímica na obtenção de hidrocarbonetos a partir do etanol devido à crescente demanda por energia.

O acetato de etila pode ser industrialmente obtido a partir do etanol por meio de cinco processos: esterificação de Fischer, Tishchenko, adição direta de ácido acético ao etileno, desidrogenação ou oxidação do etanol. Segundo Mello Júnior (2010), em uma análise de custo, dentre os quatro processos a tecnologia de desidrogenação do etanol oferece menor custo para a produção de acetato de etila no Brasil.

O acetato de etila,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ , é um éster simples que apresenta grande aplicação industrial. Por ser pouco volátil, possuir baixo ponto de congelamento ( $-83,6\text{ }^\circ\text{C}$ ) e baixo ponto de fulgor ( $-4\text{ }^\circ\text{C}$ ), o acetato de etila

pode ser empregado como aditivo para combustíveis, principalmente em regiões que possuem inverno rigoroso [Jones, 2011].

Grande parte do acetato de etila produzido industrialmente é utilizado para atender a demanda das indústrias de tintas, adesivos, revestimentos de superfície [Mello Júnior, 2010]. O acetato de etila é menos tóxico e causa menos impacto ao meio ambiente frente alguns solventes carbonilados como acetona, metil-etil-cetona (MEK) e metil-isobutil-cetona e solventes aromáticos, tais como xileno e tolueno. Por isso, o acetato de etila vem substituindo estes solventes, principalmente na indústria de tintas; devido às restrições ambientais das emissões de compostos orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds* -VOC). Na indústria farmacêutica, o acetato de etila é utilizado como solvente de extração e para concentração e purificação de antibióticos. Além disso, o acetato de etila pode ser utilizado também em explosivos, têxteis, couro artificial, filmes fotográficos e como removedor de esmalte de unha.

De acordo com dados da literatura [Rao et al., 1997; Fridman e Davydov, 2000], catalisadores à base de cobre tem sido descritos como ativos para desidrogenação de álcoois e aldeídos, principalmente a desidrogenação do etanol [Sato et al., 2012; Volanti et al., 2011]. Uma das particularidades destes catalisadores é a vantagem de não quebrar a ligação C-C do etanol durante a desidrogenação [Chladek, 2007], o que leva à formação de coque na superfície do catalisador durante a reação e posterior desativação. É interessante ressaltar também que dentre os metais de transição comumente utilizados em catálise heterogênea, tais como níquel, cobalto, paládio, prata, ouro e platina, o cobre é o que apresenta menor custo por unidade de massa [BASF Catalysts; London Metal Exchang].

As propriedades catalíticas dos catalisadores à base de cobre na transformação direta de etanol em acetato de etila em uma única etapa podem

ser fortemente influenciadas pela escolha do suporte e pela dispersão do componente ativo. No entanto, a natureza das espécies ativas para estes catalisadores é objeto de investigação de vários pesquisadores [Elliot e Pennella, 1989; Iwasa e Takezawa, 1991; Inui et al., 2002 a e b; Inui et al., 2004, Gaspar et al., 2009; Wang et al., 2010; Wang et al., 2010; Zonetti et al., 2011; Zhang et al., 2011, Sánchez et al., 2011] e do nosso grupo de pesquisa [Freitas et al., 2014; Sato et al., 2012; Sato et al., 2013].

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 N<sub>2</sub>O foi utilizada para determinar a dispersão da fase ativa em catalisadores de Cu suportados. Além disso, técnicas como espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) auxiliaram na caracterização da superfície dos catalisadores. De forma complementar, através da espectroscopia de absorção de raios X (XAS), uma técnica *bulk*, informações a respeito da estrutura dos catalisadores foram obtidas.

Portanto, um entendimento da relação entre estrutura, superfície e atividade do catalisador na reação de transformação direta 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. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo identificar e compreender:

- a influência das propriedades eletrônicas do metal, após a modificação ou variação do grau de dispersão da fase ativa, sobre o suporte;
- as propriedades estruturais dos suportes dos catalisadores Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> e Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na formação de sítios altamente seletivos a acetato de etila, na transformação direta do etanol.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Processos para a obtenção de acetato de etila

A produção industrial de acetato de etila é efetuada através de três processos, os quais podem envolver o uso de matéria prima derivada de fontes renováveis e não renováveis. O primeiro é o processo clássico de esterificação de Fischer do etanol com ácido acético [Inui et al., 2002 a; Sánchez et al., 2011], apresentado na Equação 3.1:



Etanol            Ácido acético            Acetato de etila

Na esterificação de Fischer é necessário o uso de catalisadores ácidos, tais como ácido sulfúrico e ácido p-toluenossulfônico. A utilização de um catalisador ácido nesta reação é crucial para ativação do ácido carboxílico envolvido, devido à função doadora de próton que o catalisador exerce.

A principal vantagem na utilização da esterificação de Fischer para a produção de acetato de etila é o baixo custo, quando comparado com os outros processos, e maior rendimento. Entretanto, este processo apresenta as seguintes desvantagens: corrosão dos reatores e tanques de alimentação e complexa purificação do produto final. Além disso, no Brasil o consumo de ácido acético é maior que a produção nacional do mesmo, assim parte do ácido acético utilizado é importado, sendo este produzido a partir de gás natural.

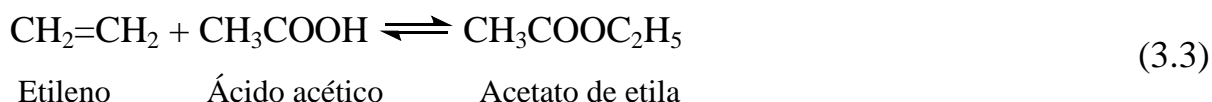
O segundo é o processo Tishchenko [Inui et al., 2002 a; Sánchez et al., 2011], o qual consiste na condensação de duas moléculas de acetaldeído na presença do catalisador trióxido de alumínio, um ácido de Lewis (Equação 3.2).



Acetaldeído                      Acetato de etila

O processo Tishchenko apresenta como principal vantagem à utilização de apenas uma matéria-prima, não corrosiva. Todavia, este produto apresenta elevada toxicidade o que torna difícil seu manuseio em uma planta industrial. Em países como Alemanha e Japão, a maior parte da produção de acetato de etila é via reação de Tishchenko [Inui et al., 2002 a], devido à baixa disponibilidade de etanol e por produzirem o acetaldeído através de acetileno petroquímico.

O terceiro processo é a adição direta de ácido acético ao etileno [Santacesaria et al., 2012; Inui et al., 2002 a], que pode utilizar uma argila ou um heteropoliácido como catalisador (Equação 3.3).



O processo de adição direta, o qual não utiliza acetaldeído e nem etanol na alimentação, foi desenvolvido e comercializado recentemente pelas indústrias *BP Chemicals* e *Showa Denko*. O motivo que gerou o desenvolvimento desta tecnologia foi a indisponibilidade de etanol na região onde estas empresas estavam instaladas. Quando comparado com a esterificação de Fischer este processo requer maior investimento, sendo competitivo apenas em regiões onde o etileno está disponível e o custo da importação do etanol é alto. Além disso, tem-se como desvantagem problemas de corrosão dos equipamentos causados pelo ácido acético e o emprego de vários tanques de estoque de alimentação.

Na Figura 3.1 está representado o resumo das metodologias de produção de acetato de etila abordas nesta discussão.

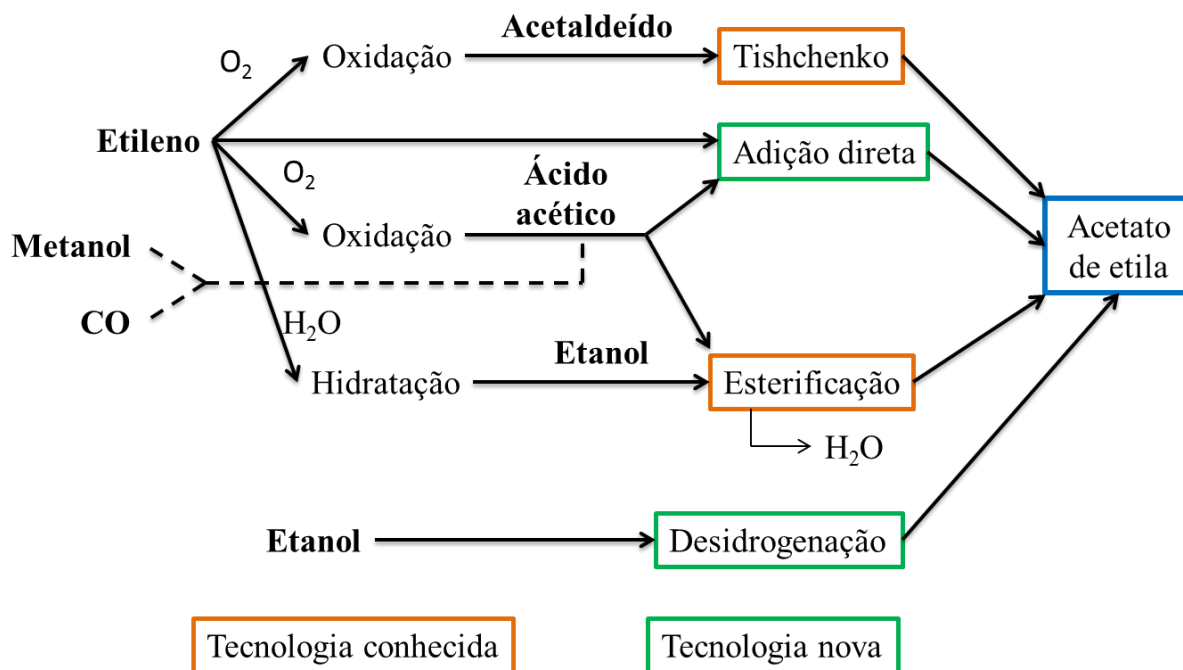
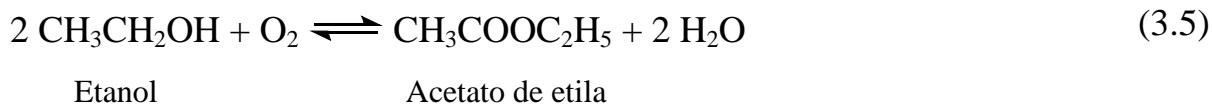
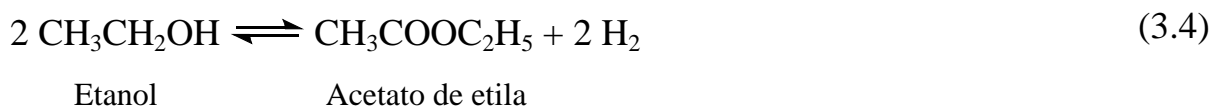


FIGURA 3. 1 – Resumo das metodologias de produção de acetato de etila.

Adaptado de Mello Júnior (2010).

As indústrias brasileiras utilizam o processo de esterificação de Fischer para a produção do acetato de etila, assim como grande parte das indústrias no mundo [Mello Júnior, 2010]. Entretanto, o Brasil apresenta um elevado potencial de desenvolvimento sustentável do setor químico a partir do etanol devido a sua facilidade de obtenção através de fontes renováveis (biomassa).

A busca por novas tecnologias mais eficientes e que agridam menos o meio ambiente tem despertado de modo crescente a atenção de pesquisadores, indústrias e governos. Neste contexto, destaca-se a reação de desidroacoplamento do etanol, ou seja, a transformação direta de etanol em acetato de etila. Esta reação pode ocorrer via processo desidrogenativo (Equação 3.4) ou via processo oxidativo (Equação 3.5):



Apesar de existir para o processo oxidativo o risco de explosão, devido à mistura gasosa de oxigênio e etanol, a maior desvantagem deste processo em relação ao processo desidrogenativo é a diluição de 3 % etanol/ar. Esta diluição representa uma desvantagem econômica, devido ao menor rendimento para a formação de acetato de etila. Além disso, água e ácido acético são formados como subprodutos durante o processo oxidativo, que utiliza catalisadores à base de paládio [Gaspar, 2009].

O processo desidrogenativo, apesar de apresentar como desvantagem a separação de subprodutos, tem como atrativo a vantagem de utilizar apenas um tanque de etanol na alimentação, um composto de baixa toxicidade e não corrosivo, além do uso de um único reator e catalisador (Freitas, 2010).

Este processo para produção de acetato de etila através do etanol via rota desidrogenativa, foi desenvolvido e licenciado pela empresa *Davy Process Technology*, a qual utilizou catalisador de Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Inicialmente, o etanol é seco e, então, desidrogenado a acetaldeído, que, em seguida, transforma-se em acetato de etila bruto. Este é hidrogenado seletivamente para remoção de subprodutos que não podem ser separados por destilação. Posteriormente, um refinamento é realizado para fornecer acetato de etila com elevado grau de pureza (99,5%). O etanol que não reagiu no processo é reciclado para uma unidade de desidratação retornando, assim, ao processo de

produção (Figura 3.2). Além disso, esta reação tem como subproduto o hidrogênio, que pode ser utilizado na hidrogenação seletiva.

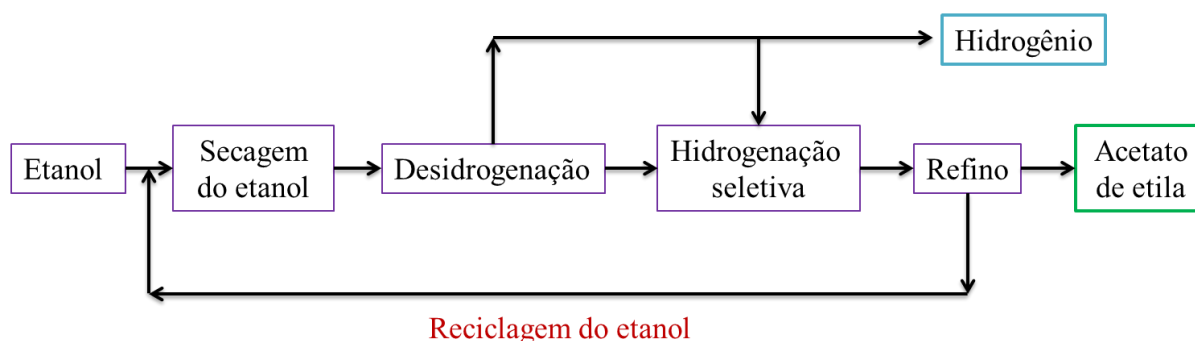


FIGURA 3. 2 – Processo industrial para obtenção de acetato de etila via rota desidrogenativa. Adaptado de Mello Júnior (2010).

### 3.2. Catalisadores à base de cobre

O cobre é um elemento de transição, pertence ao grupo 11 da classificação periódica dos elementos e apresenta a seguinte configuração eletrônica  $[\text{Ar}]3d^{10}s^1$ . Desta forma, a subcamada d completa confere menor reatividade frente aos elementos de transição localizados a esquerda do cobre, tais como níquel, cobalto e ferro. A prata e o ouro pertencem à mesma família do cobre, sendo que o caráter nobre aumenta de acordo com a seguinte sequência:  $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}$ .

Catalisadores à base de cobre apresentam alta atividade para reações de desidrogenação do etanol, pois enquanto abstrai o hidrogênio quimicamente ligado à hidroxila da função álcool ( $\text{RCH}_2\text{O-H}$ ) a ligação C-C é mantida [Chladek, 2007].

A reação de desidrogenação do etanol na presença de cobre reduzido foi primeiramente verificada por Sabatier e Senderens em 1903 [Sabatier e Senderens apud Raich e Foley, 1998]; sendo esta reação posteriormente estudada por Palmer, Rideal e Neish [Palmer, Rideal e Neish apud Raich e Foley, 1998].



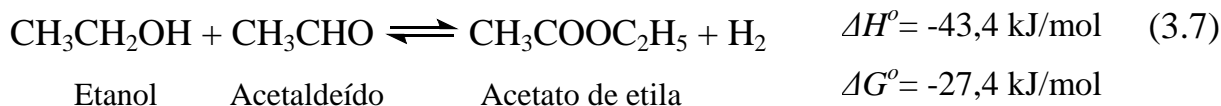
Em 1936, Dolgov et al. iniciaram estudos sobre a conversão do etanol sobre catalisadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e verificaram a formação de acetato de etila via rota desidrogenativa [Dolgov apud Santacesaria et al.,2012].

De acordo com a literatura [Iwasa e Takezawa, 1991, Santacesaria et al.,2012, Inui et al., 2002 b; Raich e Foley, 1998], a transformação direta do etanol em acetato de etila, consiste primeiramente na desidrogenação do etanol para acetaldeído (Equação 3.6), seguida da condensação do acetaldeído com o etanol para formação do acetato de etila (Equação 3.7):

#### I. Desidrogenação do etanol para acetaldeído



#### II. Condensação do etanol com o acetaldeído:



A etapa de desidrogenação do acetaldeído (Equação 3.6), apesar de não espontânea, pois apresenta  $\Delta G^\circ > 0$ , é muito mais rápida que a etapa de condensação do etanol com acetaldeído (Equação 3.7), que é termodinamicamente espontânea ( $\Delta G^\circ < 0$ ) [Iwasa e Takezawa, 1991]. A formação do acetato de etila a partir do etanol resulta um processo fracamente endotérmico ( $\Delta H^\circ = 25,5 \text{ kJ/mol}$ ).

Segundo Volanti (2011) partículas de CuO são altamente seletivas para a desidrogenação do etanol em acetaldeído. Dentre as diferentes morfologias de partículas de CuO sintetizadas em seu trabalho a CuO nano hastes (CuO<sub>1-x</sub>NR) foi a mais seletiva a acetaldeído. Já a partícula de CuO tipo “ouriço” além de ser seletiva a acetaldeído, também apresentou seletividade a

acetato de etila. Isto se deve ao fato de cada morfologia apresentar uma composição distinta de espécies  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$  na superfície após a redução.

De acordo com Iwasa e Takezawa (1991) o cobre quando suportado em sílica também apresentou elevada seletividade para a reação desidrogenação do etanol. Segundo Durán (2000), o aumento do teor de cobre sobre o suporte  $\text{SiO}_2$  favoreceu a formação de acetato de etila, embora a seletividade ainda seja baixa. Contudo, a escolha do suporte para os catalisadores à base de cobre influencia de forma expressiva na distribuição dos produtos na transformação do etanol [Iwasa e Takezawa, 1991].

Iwasa e Takezawa (1991) estudaram catalisadores de Cu suportados em diferentes suportes, tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO e ZnO, na reação de obtenção de acetato de etila a partir de etanol. Os catalisadores Cu/ $\text{ZrO}_2$  e Cu/ZnO foram altamente seletivos a acetato de etila, ao passo que no catalisador Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  uma apreciável quantidade de espécies  $\text{C}_4$  e éter dietílico foi formada. Segundo os autores, o acetato de etila é formado praticamente sobre a superfície do cobre em catalisadores de Cu/ $\text{SiO}_2$ , enquanto que para catalisadores de Cu/ $\text{ZrO}_2$  o suporte desempenha um importante papel importante na formação de acetato de etila.

Segundo Sato et al. (2012), para o catalisador Cu/ $\text{SiO}_2$  as espécies  $\text{Cu}^+$  prevalecem, em relação as espécies  $\text{Cu}^0$ , na superfície do catalisador. Já para Cu/ $\text{ZrO}_2$ , a espécie dominante na superfície deste catalisador é  $\text{Cu}^0$ . A concentração destas espécies  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^+$  nos catalisadores afeta diretamente a distribuição dos produtos na transformação do etanol. A maior razão das espécies  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  encontrada no catalisador Cu/ $\text{SiO}_2$  favorece a desidrogenação do etanol, levando a formação de acetaldeído. Ao passo que, a maior razão das espécies  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  e a presença de sítios interfaciais  $\text{Cu}^0\text{-ZrO}_2$  promoveram a formação de sítios altamente seletivos a acetato de etila.

A patente depositada por Bueno et al. (2004), expõe o processo para preparação de catalisadores de Cu suportados em zircônia para a obtenção de acetato de etila através do etanol em uma única etapa. A zircônia utilizada para a preparação destes catalisadores possuía uma mistura de fases monoclinica e tetragonal. Os catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub> apresentaram rendimento de até 70 % na produção de acetato de etila.

A zircônia é um suporte semiconductor positivo e possui três diferentes estruturas cristalinas: monoclinica, m-ZrO<sub>2</sub>; tetragonal, t-ZrO<sub>2</sub> e cúbica, c-ZrO<sub>2</sub> [Jaenicke et al., 2008; Han e Zhu, 2013]. As estruturas cristalinas para a zircônia estão apresentadas na Figura 3.3.

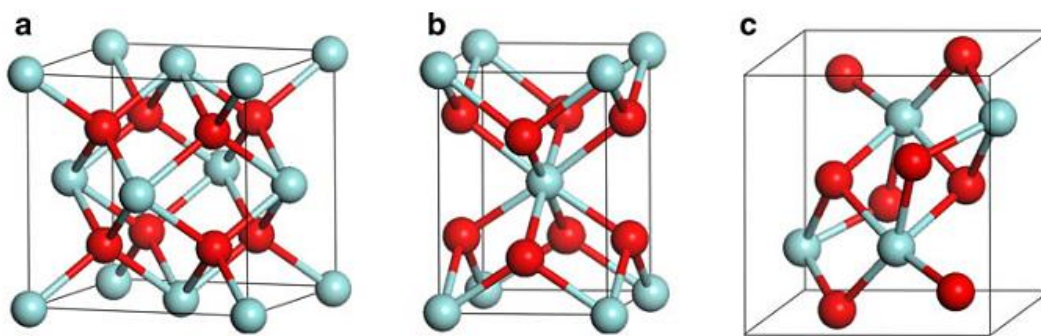


FIGURA 3. 3 – Estruturas cristalinas da ZrO<sub>2</sub>: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica. As esferas em vermelho e azul correspondem aos átomos de oxigênio e zircônio, respectivamente [Han e Zhu, 2013].

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. Para melhorar a estabilidade das fases é comum o uso de dopantes, tais como Mg<sup>2+</sup> e Y<sup>3+</sup> [Dow et al., 1996]. Além disso, a dopagem pode levar ao aumento ao aumento das vacâncias de oxigênio [Han e Zhu, 2013], as quais influenciam diretamente nas propriedades de redução da fase ativa suportada.

A c-ZrO<sub>2</sub> possui um estrutura do tipo fluorita idealizada (Figura 3.3 a). Os cátions zircônio estão situados em uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (*fcc*), coordenados por oito ânions de oxigênio formando os vértices de um cubo [Han e Zhu, 2013]. A t-ZrO<sub>2</sub> apresenta uma estrutura cúbica ligeiramente distorcida (Figura 3.3 b), sendo que o número de coordenação do ânion oxigênio em relação ao cátion Zr também é oito. Já a m-ZrO<sub>2</sub> apresenta uma estrutura geométrica mais complexa e com menor simetria. Cada cátion de Zr é coordenado por sete ânions oxigênio.

A escolha da fase da ZrO<sub>2</sub> a ser utilizada, monoclínica e/ou tetragonal, leva a diferentes propriedades físicas e químicas característica de cada tipo polimórfico da ZrO<sub>2</sub>. Logo, estas particularidades estruturais influenciam diretamente na atividade e seletividade dos catalisadores quando a ZrO<sub>2</sub> é utilizada como suporte, estando estas associadas à presença de sítios ácidos e básicos em sua superfície, uma característica deste material [Jaenicke et al.,2008].

Sato et al. (2013) realizaram o estudo sobre o efeito da fase amorfa, monoclínica e tetragonal da ZrO<sub>2</sub> nas propriedades físico-químicas e nas propriedades catalíticas na conversão seletiva do etanol. Cada polimorfo da ZrO<sub>2</sub> desempenha um papel fundamental na determinação da estrutura e das propriedades catalíticas do catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub>, associado a uma densidade eletrônica específica das espécies de Cu suportadas (Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>+</sup>) definida pelo tamanho da partícula e pela interface metal-óxido. O catalisador que apresentou maior seletividade a acetato de etila foi o Cu/m-ZrO<sub>2</sub>, devido à presença de uma razão de espécies Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup> otimizada na superfície e alta densidade de sítios básicos (O<sup>2-</sup>), sendo estes associados à mobilidade do oxigênio da m-ZrO<sub>2</sub> para as espécies de Cu.

Freitas (2010) estudou a variação do teor de cobre sobre o suporte ZrO<sub>2</sub> tetragonal e mostrou que as propriedades catalíticas na transformação

direta do etanol em acetato de etila estão relacionadas com a densidade eletrônica das espécies de Cu suportadas, que são definidas pelo tamanho da partícula e pela interface metal-suporte. Alta seletividade para a formação de acetato de etila (em torno de 80 %) foi verificada para teores  $\geq 10$  Cu % suportado, a qual é determinada pela alta mobilidade de oxigênio proveniente da  $ZrO_2$  para as espécies de cobre resultando em elevada densidade de sítios básicos ( $O^{2-}$ ) e em uma distribuição mais heterogênea de espécies  $Cu^+/Cu^0$  na superfície (Freitas et al., 2014). Além disso, o aumento do grau de recobrimento do suporte com o aumento do teor de cobre levou à supressão dos subprodutos derivados da condensação aldólica do acetaldeído que ocorre nos sítios ácidos do suporte  $ZrO_2$ .

Inui et al. (2002 a) também investigaram a variação do teor de cobre sobre catalisadores  $Cu-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$  para síntese direta do acetato de etila a partir do etanol, a razão molar  $ZnO:ZrO_2:Al_2O_3$  foi fixada em 1:2:2 e a quantidade molar de cobre variou entre 0 e 100%.

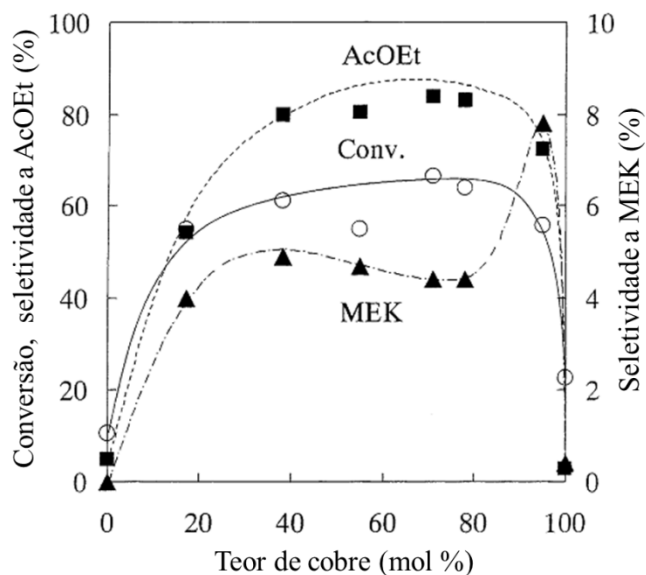


FIGURA 3. 4 – Variações na conversão e na seletividade em função do teor de cobre suportado. Conversão de etanol ( $\circ$ ); seletividade para acetato de etila (AcOET) ( $\blacksquare$ ); seletividade para MEK ( $\blacktriangle$ ). Temperatura de reação de 220 °C, exceto para Cu puro (240 °C) [Inui et al., 2002 a].

A variação do teor de cobre resultou na otimização do catalisador em torno de 70 % de cobre, o qual apresentou melhor desempenho catalítico; verificou-se que o etanol é convertido em acetato de etila apresentando seletividade em torno de 80 %, e baixa seletividade ao subproduto metil-etil-cetona (MEK) (Figura 3.4).

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 coexistência 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.

Em trabalho posterior Inui et al. (2002 b) mostrou que a distribuição dos produtos na transformação direta do etanol em acetato de etila é fortemente afetada pela pressão do sistema reacional. Além disso, estes autores sugeriram que a formação de acetato de etila a partir do etanol consiste inicialmente na desidrogenação do etanol para acetaldeído, seguida da reação entre etanol ou espécies etóxido com o acetaldeído para a formação do hemiacetal. Finalmente, o hemiacetal é desidrogenado para acetato de etila. O acoplamento entre etanol ou espécies etóxido com o acetaldeído ocorre sobre a superfície mista do metal-óxido.

A maior parte dos subprodutos é formada via acetaldol, tais como crotonaldeído, metil-etil-cetona (MEK), 1-butanol e 2-butanol e propanona. O acetaldol é formado pela condensação aldólica de duas moléculas de acetaldeído, como apresentado na Figura 3.5.

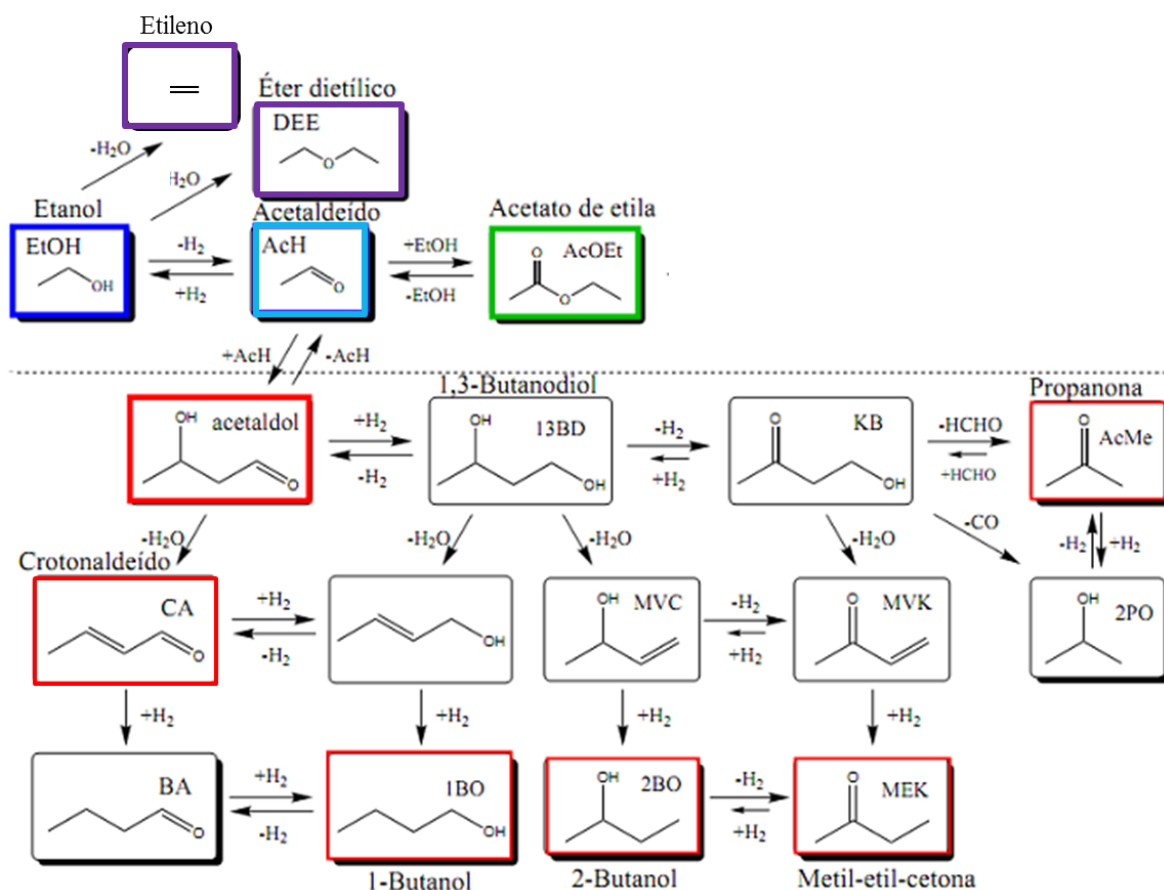


FIGURA 3. 5 – Esquema das possíveis rotas reacionais para a transformação do etanol sobre catalisadores Cu-Zn-Zr-Al. Adaptado de Inui et al. (2002 b).

Gaspar et al. (2010) estudaram a formação de acetato de etila a partir do etanol em uma única etapa sobre catalisadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> misturado fisicamente com três diferentes polimorfos de ZrO<sub>2</sub>. O acetaldeído, formado nos sítios desidrogenantes do catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estaria sendo transferido via mecanismo *spillover* para a superfície da ZrO<sub>2</sub>, onde ocorria a condensação.

Zonetti et al. (2011), dando continuidade aos estudos de Gaspar et al. (2010), mostrou que sobre catalisadores Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub> tem-se primeiramente a desidrogenação do etanol levando a formação de acetaldeído, que é transferido por *spillover* para a superfície do suporte óxido e reage com as espécies etóxido formadas sobre os sítios básicos da ZrO<sub>2</sub>. O hemiacetal

resultante é então desidrogenado e o acetato de etila é desorvido da superfície. Os autores sugerem que a formação de espécies etóxido pode ser a etapa limitante desta reação.

### **3.3. Catalisadores Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub>**

O uso de catalisadores bi metálicos tem sido o principal foco de muitos trabalhos na área de catálise heterogênea [Linic et al., 2004; Jankowiak et al., 2005; Zheng et al., 2012; Nguyen et al., 2011; Nguyen et al., 2013; Sum et al., 2014], desde que a atividade catalítica e a seletividade a um determinado produto sobre um metal possa ser modificada substancialmente através da formação de uma liga com um segundo metal. Efeitos geométricos e eletrônicos obtidos por meio da variação da composição da liga podem desempenhar um papel crucial na determinação das propriedades do catalisador [Piccinin et al., 2009].

A otimização das propriedades eletrônicas das nanopartículas de cobre é um dos principais desafios para a sua utilização na conversão de etanol. Uma alternativa é a formação de uma liga do Cu com outro metal, o qual deverá mudar as propriedades eletrônicas da nanopartícula. A prata, por exemplo, pode formar liga com o cobre em baixas concentrações (abaixo de 8 %) [Subramanian e Perepezko, 1993]. Além disso, este metal nobre apresenta potencial de redução maior que o do cobre e, portanto pode modificar as propriedades eletrônicas da nanopartícula de cobre [Haynes e Lide, 2011].

Catalisadores bi metálicos de Cu-Ag são empregados principalmente em reações de epoxidação do propileno [Zheng et al., 2012] e do etileno [Linic et al., 2004; Jankowiak et al., 2005; Nguyen et al., 2011; Nguyen et al., 2013]. De acordo com estes autores, o efeito sinérgico entre o Cu e a Ag foi considerado benéfico para produzir mais sítios ativos e seletivos na reação de oxidação seletiva do propileno. Cálculos de DFT também provaram que o Cu



em uma superfície bi metálica Cu-Ag tem suas propriedades eletrônicas e químicas superficiais alteradas, as quais afetam a formação de óxido de etileno [Sum et al., 2014].

Segundo Sun et al. (2014), catalisadores Cu-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem também ser utilizados na reação de hidrôgenólise do glicerol em fase líquida. A adição de Ag ao catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suprimiu a formação do etilenoglicol via decomposição do glicerol, e ainda foi obtido maior rendimento de 1,2-propanodiol quando comparado com o catalisador à base de cobre sem adição de prata.

Fröhlich et al. (1993) estudaram catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub> promovidos com Ag na síntese de metanol a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Os autores verificaram que adição de Ag levou ao aumento da seletividade a metanol sem alteração na conversão do CO<sub>2</sub>.

Entretanto, ainda é necessário compreender, em um nível molecular, o efeito da prata nas nanopartículas de Cu. Logo, a mudança das propriedades superficiais do catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub> com a adição da Ag pode influenciar diretamente na densidade eletrônica das espécies de Cu na superfície do catalisador, o que pode ser benéfico no estudo da reação de transformação direta do etanol em acetato de etila.

### **3.4. Catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Os catalisadores a base de cobre suportados em ZrO<sub>2</sub> ou em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam atividade para a desidrogenação do etanol e formação de acetato de etila. Segundo Iwasa e Takezawa (1991), o catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub> apresenta maior atividade para a conversão do etanol em acetato de etila em relação ao catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Entretanto, a zircônia monoclínica e tetragonal apresentam menor área superficial (70-110 m<sup>2</sup>/g) e um custo superior quando comparada aos óxidos comumente utilizados em catálise, tal como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (250-400 m<sup>2</sup>/g). Uma alternativa atrativa é a dispersão do óxido de zircônio sobre a alumina, o que possivelmente irá conferir maior interação entre a fase ativa e a zircônia. Além disso, as propriedades favoráveis inerentes de ambos os suportes podem ser exploradas através da combinação destes dois suportes [Sagar et al., 2006]. A vantagem do uso de ZrO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte é a combinação das propriedades químicas únicas da ZrO<sub>2</sub> com a alta área superficial e estabilidade mecânica conferida pela Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Damyanova et al., 1997].

As principais propriedades físico-químicas que determinam o comportamento dos óxidos na reação de transformação direta do etanol em acetato de etila permanecem desconhecidas. Ainda não está claro quais espécies estão envolvidas nesta reação.

### **3.4.1. O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

A alumina além de ser amplamente utilizada em diversos setores da indústria [Gitzen, 1970] nas últimas décadas assumiu um importante papel em relação à sua utilização em catálise, tanto como suporte como próprio catalisador. O óxido de alumínio, em especial a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é amplamente usado em catálise como suporte inerte de metais e como parte de catalisadores bifuncionais, por ser mais barata, estável, além de apresentar alta área superficial, aspectos importantes para muitas aplicações em catálise. As vantagens de sua utilização como suporte está relacionada com a alta área superficial e porosidade desse material, o que confere maior dispersão aos catalisadores [Rodrigues e Zacharias, 1993].

O óxido de alumínio apresenta várias estruturas cristalinas distintas e pode ser formado através do tratamento térmico da boemita (AlOOH). As

transformações entre as fases da alumina dependem dos seus precursores e do tratamento térmico usado na sua estabilização, podendo passar por uma variedade de transições até atingir a fase mais estável em temperaturas acima de 1200 °C [Cesquini, 2004]. Geralmente, mudança de fase da alumina segue a seguinte sequência com o aumento da temperatura: boemita  $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ .

A estrutura da boemita apresentada na Figura 3.6 consiste de camadas de octaedros com átomos de alumínio próximos ao centro e oxigênios e hidroxilas em seus vértices. As camadas interagem entre si por meio de ligações de hidrogênio [Rinaldi e Schuchardt, 2005].

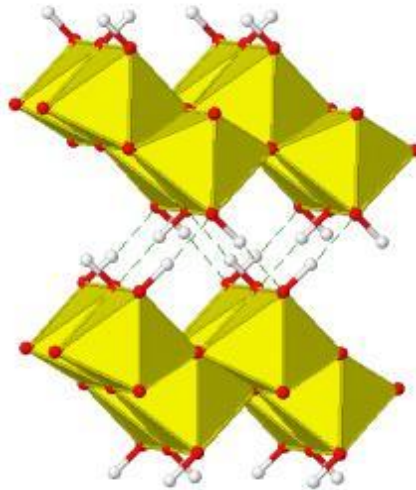


FIGURA 3. 6 – Estrutura da boemita: octaedros com átomos de alumínio próximos ao centro (amarelo), oxigênios (vermelho) e hidrogênios (branco) em seus vértices [Wefers e Misra, 1987].

A alumina na fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é amplamente utilizada em catálise como suporte de metais de transição e também como parte de catalisadores bifuncionais. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta uma estrutura cúbica com empacotamento tetragonal distorcido dos átomos de oxigênio, em relação aos átomos de alumínio.

### 3.4.1.1. O método sol-gel

O método sol-gel para obtenção da alumina é bastante atrativo, pois esta metodologia permite obter sólidos de alta pureza, e ainda o controle da porosidade, tamanho dos poros e área específica por meio das condições de preparo do material.

Algumas vantagens do método sol gel podem ser citadas:

- i. Possibilidade de controle estrutural e composição em nível molecular,
- ii. Síntese a baixas temperaturas;
- iii. Possibilidade de introduzir componentes em uma única etapa,
- iv. Possibilidade do ajuste fino do comportamento ativo da amostra e assim traçar um mapa das espécies ativas.

O processo sol-gel envolve a formação de uma suspensão de partículas muito finas, de tamanho coloidal, dispersas num líquido (sol) seguida de posterior transformação numa rede contínua (gel), o qual é uma matriz sólida encapsulando um solvente. A química do método sol-gel consiste primeiramente na hidrólise seguida de posterior condensação de precursores moleculares. As reações de hidrólise seguidas da condensação das espécies hidratadas formam uma rede de partículas coloidais ou cadeias poliméricas lineares (Figura 3.7).

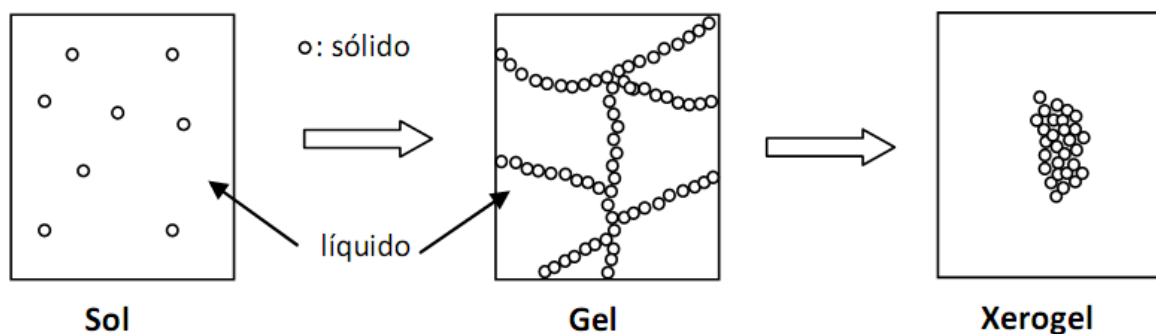


FIGURA 3. 7 – Ilustração do processo sol-gel [Mortola, 2010].

A preparação sol-gel pode ser realizada utilizando-se uma vasta variedade de precursores. Geralmente, são utilizadas soluções aquosas de alcoóxidos ou sais inorgânicos dissolvidos em solventes orgânicos como precursores. Os mais utilizados são os alcoóxidos metálicos do tipo  $[M(OR)_n]$  sendo M o metal e R a cadeia carbônica que constituem o alcóxido, onde R=metil, etil propil, butil e etc.

O tempo entre a formação do gel e sua secagem, conhecido como envelhecimento, é também um parâmetro importante. Segundo Scherer (1998) o gel não é estático durante o envelhecimento e pode continuar a sofrer hidrólise e condensação. Adicionalmente, ainda pode ocorrer à expulsão do solvente por causa do encolhimento do gel que ocorre em função da dissolução e re-precipitação das partículas, o que pode originar um gel mais espesso. Este fenômeno pode afetar as propriedades químicas e estruturais do gel após o início de sua formação. O tipo de secagem utilizado no processo influencia diretamente na porosidade do material, que poderá ser poroso (xerogel), ultraporoso (aerogel) ou denso (cerâmicas ou vidros).

A boemita pouco cristalina ou “pseudoboemita” se forma depois de algumas horas de agitação do precipitado, é a única fase formada se a temperatura for mantida acima de 77 °C, durante a reação de hidrólise ou durante o envelhecimento inicial do precipitado amorfo. A qual é posteriormente tratada termicamente para que ocorra a transformação para a fase  $\gamma$ -alumina, mais estável e, portanto mais adequada para utilização como suporte de catalisadores metálicos.

Lebihan et al. (1994) preparou alumina pelo método sol-gel via hidrólise do tri-sec-butóxido de alumínio em butanol e butanodiol. O método sol-gel utilizado para preparação da alumina resultou em um material de alta área superficial, cerca de 500 m<sup>2</sup>/g, o que ocasionou em uma alta dispersão do molibdênio quando impregnado até mesmo para altos teores.

Segundo Dumeignil et al. (2002) as propriedades que tornam a alumina um bom suporte para catalisadores, como a área superficial e o diâmetro dos poros, podem ser ajustadas através da escolha da razão R ( $R = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{tri-sec-butóxido de alumínio}]$ ) na síntese da alumina pelo método sol-gel. Em seu estudo a variação da taxa de hidrólise (R) ocorreu na faixa entre  $3 < R < 13$ . Os autores sugeriram que os valores de R mais adequados, para obtenção da alumina a ser utilizada como suporte para catalisadores, estaria entre 8 e 11.

#### **3.4.1.2. Aplicação dos catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Nos últimos anos, diversos trabalhos da literatura [Damyanova et al., 2002; Sagar et al., 2006; Dominguez et al., 2000; Lakshmi et al., 2000; Moran-Pineda, 1999; Korhonen et al., 2007] relataram o uso do ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte com diversas aplicações em catálise, tais como: reação de hidrodessulfurização (HDS), desidrogenação do ciclohexanol e desidratação do 2-propanol.

Segundo Damyanova et al. (1997), a dispersão da ZrO<sub>2</sub> sobre a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depende dos seguintes parâmetros: tratamento térmico e teor de zircônia a ser impregnado.

A morfologia das partículas da ZrO<sub>2</sub> também é influenciada pelo teor de zircônia. O aumento do teor de zircônia sobre a alumina leva à formação de uma monocamada em torno entre até 17,1 % em massa. Acima deste teor é verificada a formação de cristalitos de ZrO<sub>2</sub> tetragonal [Damyanova et al., 1997].

De acordo com Sagar et al. (2006), o cobre quando suportado em ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou alta dispersão. Os diferentes perfis de redução, obtidos com o aumento do teor de cobre, indicaram a existência de dois tipos de espécies de cobre (Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>) sobre este suporte. Além disso, ensaios de TPD-

NH<sub>3</sub> e TPD-CO<sub>2</sub> mostraram a presença de sítios de elevada e moderada acidez e sítios de baixa, moderada e elevada basicidade. A variação do teor de cobre sobre ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alterou as propriedades ácido-base da superfície do catalisador.

Os sítios ácidos da alumina, apesar promover um aumento na conversão do etanol devido à indução do decréscimo das partículas de CuO, favoreceram a desidratação do etanol levando à formação de eteno e éter dietílico para os catalisadores de óxido misto Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Inui et al. 2004].

Inui et al. (2004), na tentativa de minimizar os sítios ácidos da superfície, estudaram o efeito do pós-tratamento utilizando soluções alcalinas de carbonatos à base de sódio, potássio e lítio sobre catalisadores Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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:ZrO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi fixada em 12:1:2:2.

Os resultados obtidos demonstraram que os catalisadores tratados com soluções de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reprimiram a formação de subprodutos, tais como MEK e 2-butanol, e resultaram no aumento da seletividade a acetato de etila. Isto se deve à neutralização dos sítios ácidos da superfície que são formados depois da redução do precursor óxido misto.

De acordo com a literatura reportada neste trabalho, os sítios ativos na reação de transformação direta do etanol em acetato de etila são formados por partículas de Cu que apresentam um equilíbrio de espécies Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup> na superfície definido e ainda pela presença de sítios interfaciais Cu<sup>0</sup>-ZrO<sub>2</sub>.

O estudo das propriedades eletrônicas do cobre e o papel do suporte na formação de sítios ativos na conversão do etanol é um tópico que necessita de maior aprofundamento. A modificação das propriedades eletrônicas das

partículas de cobre suportadas pode ocorrer através da formação de uma liga com outro metal, por exemplo, a prata, o que ocasiona uma alteração da densidade eletrônica da superfície. Entretanto, esta modificação pode ocorrer também por meio da variação do grau de dispersão das partículas de Cu suportadas. Já a contribuição dos sítios interfaciais Cu-ZrO<sub>2</sub> pode ser estudada por meio da dispersão da zircônia sobre a alumina, seguida de posterior impregnação de diferentes teores de cobre.

Nos próximos capítulos apresentaremos a síntese e a caracterização dos catalisadores Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub> e Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bem como as medidas de atividade catalítica na reação do etanol com o objetivo de elucidar a influência das propriedades eletrônicas do metal e estruturais do suporte na formação de sítios altamente seletivos a acetato de etila.





## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes utilizados

#### 4.1.1. Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores

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

TABELA 4. 1 – Reagentes e gases utilizados

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Nitrato de cobre (II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	98	Aldrich
Nitrato de zirconila	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99	Aldrich
Nitrato de prata	$\text{AgNO}_3$	99	Merck
Metanol HPLC	$\text{CH}_3\text{OH}$	99	Honeywell
Tri-sec-butóxido de alumínio		99	Merck
2-Butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	>99	Aldrich
1,3- Butanodiol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	99	Aldrich
Zircônia monoclínica	m-ZrO <sub>2</sub>		Saint-Gobain
Zircônia tetragonal	t-ZrO <sub>2</sub>		Saint-Gobain
Sílica Aerosil 380	SiO <sub>2</sub>		Degussa
Etanol absoluto	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,9	J. T. Baker
Ar sintético			White Martins
Nitrogênio	N <sub>2</sub>		White Martins
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	99,997	White Martins
Hélio	He	99,997	White Martins
Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	99,9	Linde
Monóxido de carbono	CO	99	AGA

## 4.2. Preparação dos catalisadores

### 4.2.1. Catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub>

A zircônia utilizada como suporte neste trabalho foi fornecida pela empresa Saint-Gobain NorPro, sendo à fase tetragonal atribuído o código SZ61152 e à fase monoclinica o código SZ31164.

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida, utilizando o metanol como solvente e nitrato de cobre, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2,5H<sub>2</sub>O 98 % (Aldrich), como fonte de cobre.

Para a impregnação da fase ativa, a solução foi preparada adicionando-se a massa do nitrato do cobre relativo à quantidade desejada do metal a ser impregnado, a um volume de solvente equivalente a 5 ml de solução por grama do suporte ZrO<sub>2</sub>. Com o objetivo de umedecer toda a massa do suporte, a solução foi adicionada gota a gota de forma uniforme, mediante a agitação em um recipiente inclinado e giratório acoplado a um evaporador rotatório. A amostra foi seca por meio de aquecimento utilizando-se uma lâmpada incandescente de 150 Watts durante a agitação (Freitas, 2010). Os precursores foram mantidos em estufa por 12 h a 80 °C.

Os precursores contendo diferentes teores de cobre (5, 10, 15 e 20 %) suportados em ZrO<sub>2</sub>, foram submetidos a um tratamento térmico aquecendo-se as amostras até 400 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 h sob fluxo de ar sintético (120 ml/min).

Os catalisadores metálicos foram submetidos a um tratamento térmico em hidrogênio, a ativação foi efetuada em fluxo de H<sub>2</sub> puro, com vazão de 100 ml/min e aquecimento programado com taxa de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 250 °C onde esta temperatura foi mantida por 60 min,

para testes catalíticos na condição de baixa conversão, e 90 min, para testes catalíticos na condição de alta conversão.

A nomenclatura utilizada para identificação dos catalisadores, neste trabalho, foi a seguinte:



onde,  $x$  representa a porcentagem em massa do óxido de cobre e o suporte  $\text{ZrO}_2$  é representado por Zr.

#### **4.2.2. Catalisadores de Cu-Ag/ZrO<sub>2</sub>**

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida, utilizando solução aquosa de nitrato de cobre,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  98 % (Aldrich), e nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$  99% Merck, como fonte de cobre e prata, respectivamente.

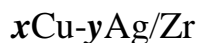
Para a impregnação da fase ativa Ag-Cu, foram preparadas soluções aquosas de nitrato de prata e de cobre na proporção adequada de cada sal para que fosse obtida a massa desejada do metal de interesse. Sobre o suporte, contido em um béquer mantido em banho-maria, esta solução foi então adicionada gota-a-gota com o objetivo de umedecer toda a massa de suporte. A temperatura do banho-maria foi mantida em aproximadamente 90 °C.

Os precursores contendo diferentes teores de cobre e prata suportados em  $\text{ZrO}_2$ , foram mantidos em estufa por 12 h à 80 °C. Em seguida, foram submetidos a um tratamento térmico aquecendo-se as amostras até 450 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 h sob fluxo de ar sintético (120 ml/min).

Os catalisadores metálicos foram submetidos a um tratamento térmico em hidrogênio, a ativação foi efetuada em fluxo de  $\text{H}_2$  puro, com vazão de 100 ml/min e aquecimento programado com taxa de 10 °C/min, da

temperatura ambiente até 250 °C, sendo esta temperatura mantida por 90 min, para testes catalíticos na condição de alta conversão.

A nomenclatura utilizada para identificação dos catalisadores, neste trabalho, foi a seguinte:



onde,  $x$  e  $y$  representam a porcentagem em massa do óxido de cobre e prata, respectivamente. O suporte  $\text{ZrO}_2$  é representado por Zr.

### **4.2.3. Catalisadores de $\text{Cu/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$**

#### **4.2.3.1. Preparação da alumina sol-gel**

O suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi preparado pelo método sol-gel, utilizando uma adaptação da metodologia utilizada por Lebihan et. al. (1994). Para a sua preparação utilizou-se inicialmente um balão de fundo redondo contendo 2-butanol, onde foi adicionado tri-sec-butilato de alumínio (TSBA) e esta mistura foi mantida sob agitação constante por 1 hora em refluxo a temperatura de 85 °C; posteriormente, adicionou-se 1,3-butanodiol à mistura do balão, mantendo-se a agitação por mais 2 horas (Figura 4.1). Finalmente, a água destilada foi adicionada à mistura e agitada por mais 1 hora. O gel resultante foi depositado em um frasco do tipo Marinex® e seco por 48 horas à temperatura ambiente. A proporção molar dos reagentes utilizados foi:

1 TSBA: 8,5 2-butanol: 4,5 1,3-butanodiol: 12 água.

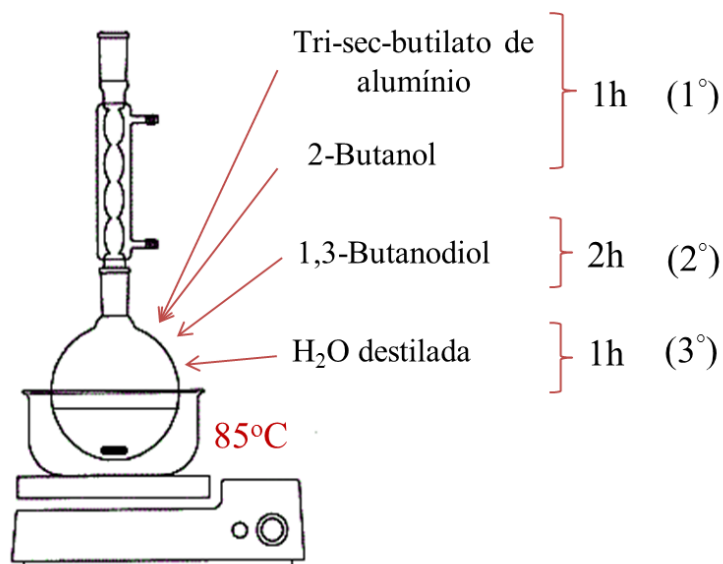


FIGURA 4. 1 – Representação do sistema utilizado para a síntese da alumina pelo método sol-gel.

O precursor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formado foi calcinado sob fluxo de ar sintético a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, com vazão de  $100\text{ ml/min}$  e taxa de aquecimento de  $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ .

#### 4.2.3.2- Impregnação da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com $\text{ZrO}_2$

Sobre a zircônia foi realizada a impregnação úmida *sucessiva* utilizando como fonte de zircônio o nitrato de zirconila (99 %, Aldrich). O teor utilizado como suporte foi de 30 % de  $\text{ZrO}_2$  em massa. Para obter maior dispersão da zircônia sobre o suporte alumina, a massa de nitrato que corresponde ao teor de  $\text{ZrO}_2$  de 30 % em massa foi dividida em duas partes iguais, e a impregnação foi realizada em duas etapas, sobre a mesma massa de suporte alumina, seguindo a metodologia utilizada para os catalisadores  $\text{Cu/ZrO}_2$ . Após a segunda impregnação o precursor foi seco em estufa a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h, e em seguida foi realizada calcinação em ar sintético sob fluxo de  $120\text{ ml/min}$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h.

### 4.2.3.3. Impregnação do cobre

O cobre foi impregnado no suporte zircônia-alumina seguindo a mesma metodologia proposta para os catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub>.

Os precursores contendo diferentes teores de cobre (2,5, 5, 10, 20, 30 e 50 %) suportados em ZrO<sub>2</sub>, foram submetidos a um tratamento térmico aquecendo-se as amostras até 400 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 5 h em fluxo de ar sintético (120 ml/min).

Os suportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $w$ ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram denominados como Al e  $w$ Zr/Al, respectivamente. Logo, para o catalisador foi utilizada a seguinte identificação:



onde,  $x$  representa a porcentagem em massa do óxido de cobre e  $w$  a do óxido de zircônio.

## 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 zirconila, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. $x$ H<sub>2</sub>O, e do nitrato de cobre, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2,5H<sub>2</sub>O, que se decompõe quase totalmente a ZrO<sub>2</sub> e CuO, respectivamente.

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

### **4.3.2. Fisissorção de N<sub>2</sub>: área superficial total (S<sub>BET</sub>), volume dos poros (V<sub>p</sub>) e diâmetro médio de poros (D<sub>p</sub>)**

A área superficial total, o volume e de todas as amostras foram determinados através do método Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando os dados das isotermas de adsorção de nitrogênio à temperatura de -196 °C. Para o cálculo da distribuição do tamanho dos poros foi utilizado o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), a partir da isoterma de dessorção. O experimento foi realizado em um medidor Quantachrome Nova modelo 1200. Primeiramente, as amostras foram mantidas a 200 °C sob vácuo por 2 h, 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<sub>2</sub>/He).

### **4.3.3. Difração de Raios X (DRX)**

As medidas de DRX foram utilizadas para identificação da fase cristalina presente nos catalisadores. Os difratogramas obtidos para os catalisadores foram analisados e comparados com os dados das fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), obtidas pelo método computacional.

Os dados de difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku DMAX modelo 2500 PC, utilizando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). O difratômetro foi operado a 40 kV e 40 mA. A varredura foi realizada com  $2\theta$  variando de 5 a 85°, com passo de 0,02°.

### **4.3.4. Redução à temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)**

Esta técnica é baseada no consumo de hidrogênio associado com as reduções das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. A



redução à temperatura programada é utilizada para prever o grau de interação entre o suporte e as espécies oxidadas do metal a ser ativado.

Os ensaios de TPR-H<sub>2</sub> foram realizados em um equipamento Micromeritics AutoChem modelo 2920. Em um reator de quartzo 40 mg de amostra, foi aquecida em atmosfera redutora contendo 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a um fluxo total de 30 ml/min, partindo da temperatura ambiente até 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. 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 dispersão aparente (D), superfície metálica de cobre (S<sub>Cu</sub>)**

A quimissorção do oxigênio via adsorção dissociativa do N<sub>2</sub>O foi utilizada para contabilizar os átomos de cobre metálicos na superfície do catalisador. Área metálica do cobre, dispersão e o foram calculados através do método de decomposição do N<sub>2</sub>O conduzido em um equipamento Micromeritics AutoChem modelo 2920, este é o mesmo equipamento utilizado para as medidas de TPR descrito acima.

Este método consiste em duas etapas:

- (i) oxidação do Cu<sup>0</sup> a Cu<sub>2</sub>O utilizando N<sub>2</sub>O como agente oxidante e,
- (ii) redução à temperatura programada das espécies Cu<sub>2</sub>O superficial.

Inicialmente o catalisador (40 mg) foi reduzido em atmosfera redutora contendo 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> a um fluxo total de 30 ml/min, partindo da temperatura ambiente até a temperatura final da redução. Logo em seguida, o catalisador foi resfriado até atingir a temperatura de 50 °C e então exposto ao N<sub>2</sub>O (10 ml/min) por 10 min, onde obteve-se a oxidação das espécies de Cu<sup>0</sup>

para Cu<sub>2</sub>O através da decomposição do N<sub>2</sub>O. Na sequência, o segundo TPR-H<sub>2</sub> foi realizado de forma similar ao primeiro, em atmosfera redutora contendo 10 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, aumentou-se a temperatura até o término da redução das espécies de Cu<sub>2</sub>O oxidadas com a finalidade de reduzi-las a cobre metálico. O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo detector de condutividade térmico (TCD).

A dispersão superficial do cobre foi estimada através do consumo de hidrogênio. Para a dedução da seguinte equação (Equação 4.1) a estequiometria utilizada foi 2Cu/H<sub>2</sub> e a distribuição dos átomos de cobre por unidade de superfície é 1,46x10<sup>19</sup> átomos de Cu/m<sup>2</sup> [Dandekar e Vannice, 1998]

$$SA_{Cu} = 6,4955 \times 10^{-2} \cdot C \cdot D \text{ (m}^2/\text{g}_{\text{cat}}) \quad (4.1)$$

Onde:

*C* é o teor de cobre suportado (%);

*D* é a dispersão metálica aparente (%).

#### **4.3.6. Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)**

As medidas de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT) do monóxido de carbono (CO) adsorvido foram efetuadas em um equipamento Thermo Nicolet 4700 Nexus FT-IR espectrômetro com detector MCT-B (Telureto de mercúrio e cádmio) em uma célula (DRIFT) da Spectra Tech, representada na Figura 4.2.

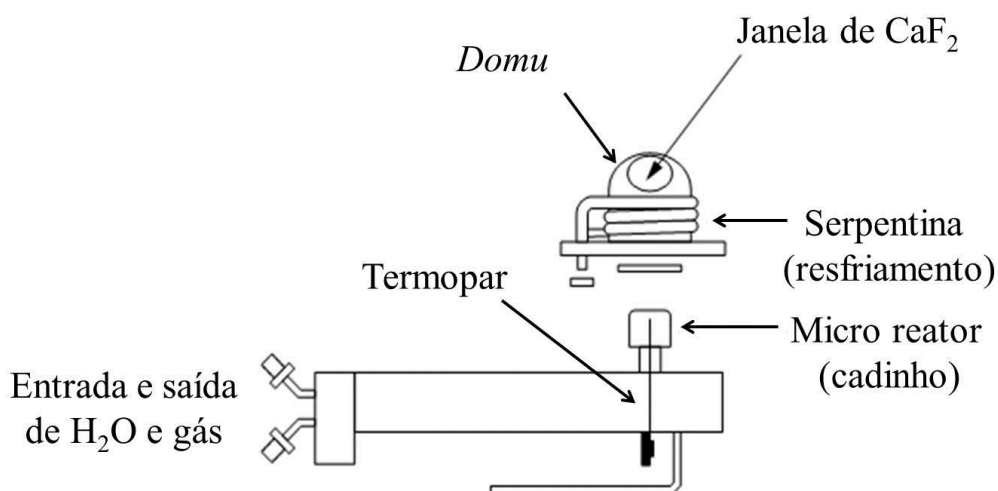


FIGURA 4. 2 – Representação esquemática da célula DRIFT HTHV da Spectra Tech.

O micro reator (cadinho) da célula DRIFT HTHV é constituído de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  microporosa acoplada a uma matriz de aço inoxidável. A temperatura da amostra é aferida por meio de um termopar do tipo K (*Crommel Alummel*) localizado no interior do porta amostra. Um *domu* é inserido na célula para que se possa criar uma atmosfera controlada no porta amostra. Este *domu* é constituído de aço inoxidável e apresenta janelas de  $\text{CaF}_2$ , as quais são transparentes a faixa de radiação utilizada, e ao redor do *domu* há uma serpentina para circulação de água e refrigeração da janela. Dois conectores, para entrada e saída de gases, estão localizados na base da matriz de aço inoxidável; e outros dois conectores para entrada e saída de água.

Os experimentos de adsorção de monóxido de carbono (CO) foram realizados após a redução *in situ* dos catalisadores utilizando 33 %  $\text{H}_2/\text{He}$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Após a redução, o catalisador foi resfriado sob fluxo de He até a temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura utilizada para a para adsorção do CO. Inicialmente foram coletados espectros de referência e logo após, procedeu-se a adsorção de CO sobre os catalisadores reduzidos através de pulsos de 1 s de CO com pressão parcial ( $P_{\text{CO}}$ ) de

aproximadamente 10 Torr, utilizando He como gás de arraste (30 ml/min). Para a aquisição dos espectros, aguardava-se 5 minutos após o pulso. Os espectros foram coletados com 64 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Os pulsos foram efetuados até atingir a saturação completa da superfície do catalisador.

Os ensaios de dessorção a temperatura programada do monóxido de carbono (TPD-CO) foram realizados logo após as medidas de adsorção de CO. Os catalisadores foram aquecidos, sob fluxo de He (30 ml/min) e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , nas seguintes temperaturas: 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em cada patamar térmico eram aguardados 5 min, para estabilização da temperatura, após este tempo os catalisadores eram resfriados até a temperatura ambiente e a aquisição dos espectros era efetuada.

#### **4.3.7. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)**

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) consiste em incidir um feixe de raios X de alta energia sobre a amostra, promovendo a ejeção de elétrons dos orbitais dos átomos, a qual é dependente dos elementos químicos constituintes do material. Logo, o efeito fotoelétrico é o princípio básico desta técnica. A energia de ligação obtida pela técnica de XPS é resultante do ambiente químico existente na amostra, o que torna o XPS uma ferramenta importante na análise do estado de oxidação dos átomos localizados na superfície da amostra.

Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas por meio da área integrada do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado [Nascente, 1998 ].

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), sendo obtidas em um espectrômetro SPEC SLAB II

(Phoibos-Hsa 3500 150, 9 canais), utilizando fonte de Al K $\alpha$  (1486,6 eV). As amostras, na forma de pastilhas (150 mg), foram colocadas em um porta amostra e transferidas para uma câmara de pré-tratamento (Figura 4.3 a) em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) e sequencialmente permaneceram nesta câmara sob vácuo por 2 h.

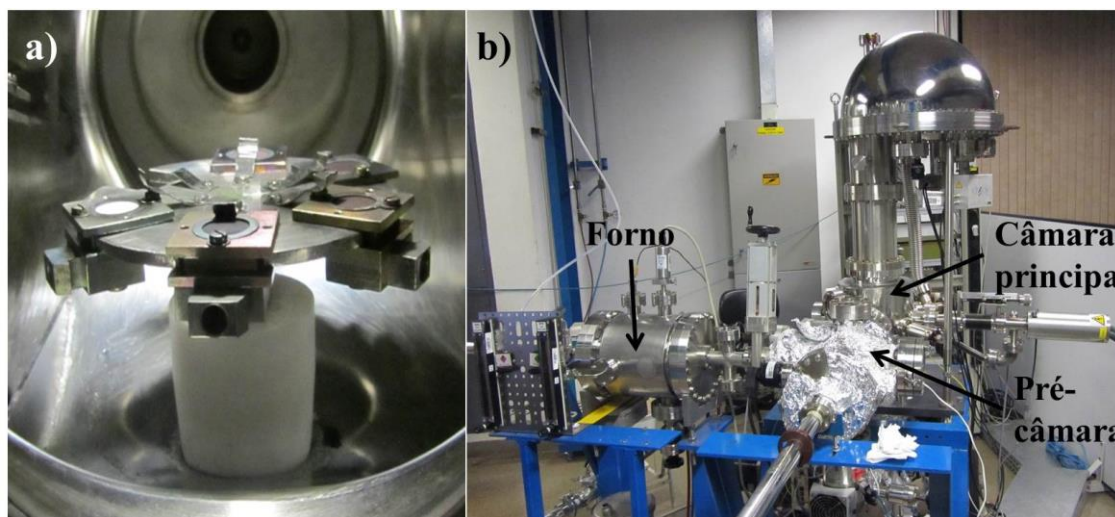


FIGURA 4. 3 – Detalhes da estrutura do XPS. (a) Porta amostra inserido no suporte da pré-câmara e (b) visão geral equipamento de XPS.

As amostras foram reduzidas sob fluxo de H<sub>2</sub> (200 ml/min) a 250 °C por 2 h em uma câmara de tratamento térmico e foram posteriormente transferidas para a pré-câmara (Figura 4.3 b). Após esta etapa, os catalisadores foram transferidos para a câmara de análise e submetidos a uma pressão residual abaixo de  $1 \times 10^{-9}$  Torr. Os valores de energia de ligação (EL) do Cu 2p, Cu Auger, O 1s, Zr 3d, Ag 3d e o Al 2p 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<sup>®</sup> 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.

A equação 4.2 foi utilizada para o cálculo do parâmetro Auger,  $\alpha_{Cu}$ .

$$\alpha_{Cu} = E_B + E_K \quad (4.2)$$

Onde:

$E_B$  é a energia de ligação no nível eletrônico Cu  $2p_{3/2}$ ;

$E_K$  é a energia cinética do elétron Cu Auger (Cu LMM).

#### **4.3.8. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)**

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) mede o coeficiente de absorção dos raios X,  $\mu(E)$  em função da energia. O espectro de XAS pode ser dividido em duas regiões: XANES (Espectroscopia de raios X próxima à borda de absorção) e EXAFS (Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X).

A região de XANES compreende a região até 50 eV acima da borda de absorção. Com baixas energias incidentes o elétron é ejetado para um estado a apenas algumas dezenas de eV acima da energia de Fermi, com energia cinética baixa e livre caminho médio grande, favorecendo processos de espalhamentos múltiplos. Os dados de XANES podem ser interpretados de maneira qualitativa, comparando os espectros das amostras com os espectros dos padrões, e podem fornecer informações sobre características eletrônicas do material como, por exemplo, o estado de oxidação.

A região de EXAFS é considerada aproximadamente acima de 50 eV até em torno 1000 eV da borda de absorção. Dessa região do espectro é possível obter informações estruturais da amostra como número e tipo de vizinhos, distância interatômica e desordem do sistema. Porém é necessário o

uso de equações matemáticas que descrevam essas oscilações e o ajuste dos espectros através da comparação com padrões.

No espectro de absorção, as oscilações resultam da interferência (construtiva e destrutiva) entre a onda emitida e a onda retroespalhada, tendo como referência o átomo absorvedor. Logo, a função de EXAFS relaciona a contribuição do espalhamento de todos os átomos ao redor do átomo absorvedor e é dada por:

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} = \sum_j N_j \frac{e^{\frac{-2r_j}{\lambda(k)}}}{kr_j^2} S_0^2(k) F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(K)) \quad (4.3)$$

Onde:

$\mu$  é o coeficiente de absorção medido;

$\mu_0$  é o sinal representando a absorção do átomo isolado;

$\Delta \mu_0$  é o salto ou descontinuidade do coeficiente de absorção na energia de ligação,  $E_b$ ;

$\chi(k)$  é a equação de EXAFS;

$j$  é o índice da esfera de coordenação que engloba átomos vizinhos;

$r_j$  é a distância entre o átomo central e os átomos vizinhos;

$\phi$  é a mudança de fase total do fotoelétron no processo de retroespalhamento;

$N_j$  é o número de coordenação;

$S_0$  é uma correção para efeitos de relaxamento no átomo emissor;

$F_j$  é a amplitude de retroespalhamento dos átomos;

$\lambda$  é o livre caminho médio inelástico do elétron;

$\sigma^2$  é a média quadrática da distribuição dos átomos em uma amostra.

O termo  $\exp(-2/\lambda)$  representa a atenuação exponencial do elétron quando este viaja por meio do sólido. O fator 2 é utilizado devido ao elétron ter que fazer uma viagem de ida e de volta entre o átomo emissor e o espalhador no processo de interferência.

O termo  $\exp(-2k^2\sigma^2)$ , considera a desordem do sólido. O fator Debye-Waller,  $\sigma^2$ , pode ser dividido em duas contribuições:

$$\sigma^2 = \sigma^2_{\text{estrutural}} + \sigma^2_{\text{vibracional}} \quad (4.4)$$

Portanto, os seguintes parâmetros podem ser determinados utilizando as medidas de EXAFS: número de coordenação, distância de ligação e a desordem do sistema. Para obtenção destes parâmetros é necessário realizar o ajuste, utilizando a equação de EXAFS, dos dados experimentais das amostras e dos padrões.

#### **4.3.8.1. Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS)**

As medidas de EXAFS na borda de absorção K do Cu (8979 eV) foram realizadas na linha de luz D08B-XAFS2 no LNLS. Os ensaios são realizados no modo varredura, ou seja, para selecionar os comprimentos de onda desejados os cristais do monocromador são reposicionados ponto a ponto. Esta linha de luz opera com um monocromador de silício Si (111) na faixa de energia de 4 a 17 KeV.

Os catalisadores foram conformados em forma de pastilhas de 120 mg, sendo que 40 mg de catalisador é diluído em 80 mg de Nitreto de Boro. As pastilhas foram presas em porta-amostras de material cerâmico de alta resistência térmica. O porta-amostras foi posicionado no interior de um tubo de vidro de quartzo do forno alinhado ao feixe de elétrons da linha de luz. Para



medidas feitas sob tratamento térmico sob fluxo de gases, o tubo é equipado com entrada para termopar e para gases e resfriamento das janelas de Kapton com ajuda de um banho termostático a 313 K.

A Figura 4.4 esquematiza o posicionamento da amostra, dentro do forno, entre as câmaras de ionização e o sentido do feixe de elétrons do anel de estocagem para a amostra na linha de luz operando a medida de absorvância de raios X pelo modo de transmissão.

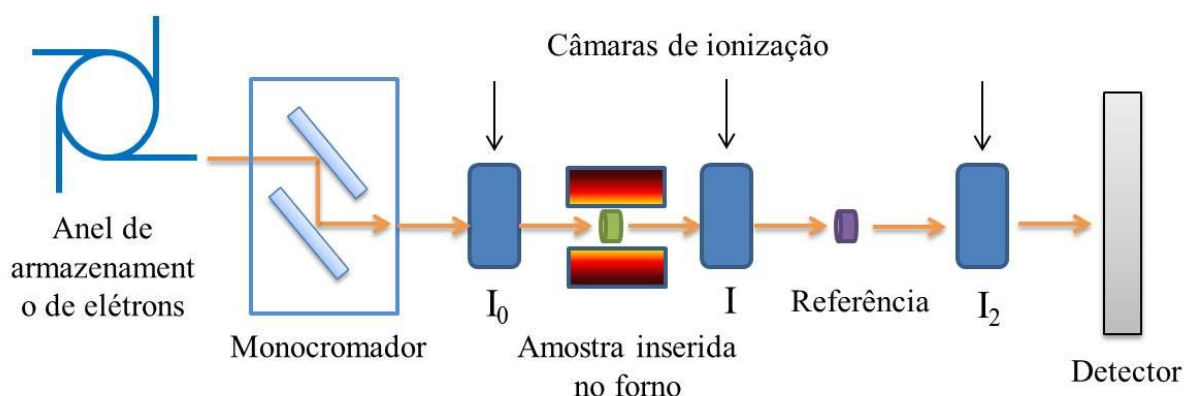


FIGURA 4. 4 – Posicionamento da amostra (dentro do forno) entre as câmaras de ionização e o sentido do feixe de elétrons do anel de armazenamento para a amostra na linha de luz operando a medida de absorvância de raios X pelo modo de transmissão para as medidas de EXAFS na XAFS 2.

Devido a presença de Háfênio, um contaminante, nos catalisadores que contêm zircônia em sua composição as medidas não foram efetuadas até 1000 eV depois da borda de absorção.

Inicialmente, os catalisadores foram submetidas ao processo de redução em atmosfera 5 %  $H_2/He$  sob fluxo de 200 ml/min, no qual foram aquecidas até 250 °C em rampa de 10 °C/min, permanecendo neste patamar por 1 h. Ao término da redução resfriou-se o forno até a temperatura de 200 °C, sob atmosfera inerte de fluxo de He, e 3 espectros foram coletados.

O tratamento dos dados foi realizado no software Artemis (utilizando o código FEFF6) através das oscilações de EXAFS dos espectros obtidos, utilizando procedimento padrão.

#### **4.3.8.2 – Modelos utilizados para a análise dos espectros de EXAFS**

A análise dos dados de EXAFS envolve primeiramente a análise de padrões os quais servirão posteriormente como referências para o ajuste das amostras. Neste trabalho foram utilizados como padrões o  $\text{Cu}^0$  e o  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Os caminhos do fotoelétron para os espalhamentos do  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  considerados foram os mais adequados para a descrição dos dados de EXAFS de 1,5 até 5,3 Å para o  $\text{Cu}^0$  e de 1,0 a 4,6 Å para o  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Um total de 12 parâmetros de ajuste foram usados (sendo 25 pontos independentes) para o Cu metálico e para óxido foram um total de 11 parâmetros (25 pontos independentes), sendo utilizado peso de  $Kw = 2$  para ambos os padrões. As Tabelas 4.2 e 4.3 lista todos os parâmetros considerados e os vínculos entre eles.

TABELA 4. 2 – Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para o padrão de Cu metálico

Padrão de Cu <sup>0</sup>						
Caminhos	Parâmetros (cte)		Variáveis			
	N	Reff	Amp	$\Delta R$	$\sigma^2$	$E_0$
1	12	2,5527	Amp	$\Delta R$	$\sigma^2_1$	$E_0$
2	6	3,6610	Amp	$\Delta R_1$	$\sigma^2_1$	$E_0$
3	48	3,8290	Amp	$\Delta R_1$	$\sigma^2_1$	$E_0$
4	48	4,3577	Amp	$\Delta R_1$	$\sigma^2_1$	$E_0$
5	24	4,4213	Amp	$\Delta R_2$	$\sigma^2_2$	$E_0$
6	48	4,7633	Amp	$\Delta R_2$	$\sigma^2_2$	$E_0$
7	96	4,7633	Amp	$\Delta R_2$	$\sigma^2_2$	$E_0$
8	12	5,1053	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$
9	12	5,1053	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$
10	24	5,1053	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$
11	12	5,1053	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$
14	12	5,1053	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$

N = número de coordenação; Reff = metade da distância total percorrida pelo fotoelétrion no processo de retroespalhamento; Amp =  $S_0^2$ ;  $\Delta R$  = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica,  $\sigma^2$  = fator Debye Waller,  $E_0$  = deslocamento na energia da borda de absorção. Os números subscritos mostram as relações entre os parâmetros, por exemplo, o Debye Waller para o caminho 3 foi considerado o mesmo que para o caminho 2.

TABELA 4. 3 – Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para o padrão Cu<sub>2</sub>O

Padrão de Cu <sub>2</sub> O						
Caminhos	Parâmetros (cte)			Variáveis		
	N	Reff	Amp	$\Delta R$	$\sigma^2$	$E_0$
1	2	1,8884	Amp	$\Delta R_1$	$\sigma^2_1$	$E_0$
2	12	3,0191	Amp	$\Delta R_2$	$\sigma^2_2$	$E_0$
3	12	3,3583	Amp	$\Delta R_2$	$\sigma^2_2$	$E_0$
4	6	3,5402	Amp	$\Delta R_2$	$\sigma^2_2$	$E_0$
5	2	3,6976	Amp	$\Delta R_2$	$\sigma^2_2$	$E_0$
6	2	3,6976	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$
10	24	4,2040	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$
11	6	4,2696	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$
12	48	4,5286	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$
13	6	4,6527	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$
15	12	4,7603	Amp	$\Delta R_3$	$\sigma^2_3$	$E_0$

N = número de coordenação; Reff = metade da distância total percorrida pelo fotoelétron no processo de retroespalhamento; Amp =  $S_0^2$ ;  $\Delta R$  = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica,  $\sigma^2$  = fator Debye Waller,  $E_0$  = deslocamento na energia da borda de absorção. Os números subscritos mostram as relações entre os parâmetros, por exemplo, o Debye Waller para o caminho 3 foi considerado o mesmo que para o caminho 2.

Para as amostras os parâmetros e vínculos empregados encontram-se na Tabela 4.4, os ajustes foram feitos em peso de  $Kw = 2$  e na faixa de R de 1 a 3 Å, apenas na primeira esfera de coordenação. Para o ajuste das amostras utilizou-se o mesmo valor das amplitudes obtidas para os padrões, correlacionando-as com o número de coordenação do Cu-Cu e Cu-O nas amostras.

TABELA 4. 4 – Parâmetros e vínculos utilizados entre os parâmetros para o ajuste dos espectros de EXAFS para os catalisadores

Padrão de Cu <sup>0</sup>						
Caminhos	Parâmetros (cte)		Variáveis			
	N	Reff	N	ΔR	σ <sup>2</sup>	E <sub>0</sub>
1	12	2,5527	Amp_C*N <sub>c</sub>	ΔR	ΔR	E <sub>0</sub>
Padrão de Cu <sub>2</sub> O						
Caminhos	Parâmetros (cte)		Variáveis			
	N	Reff	N	ΔR	σ <sup>2</sup>	E <sub>0</sub>
1	2	1.8884	Amp_O*N <sub>o</sub>	ΔR <sub>1</sub>	σ <sup>2</sup> <sub>1</sub>	E <sub>0</sub>

N = número de coordenação; Reff = metade da distância total percorrida pelo fotoelétron no processo de retroespalhamento; Amp = S<sub>0</sub><sup>2</sup>; ΔR = variação na distância de ligação em relação à estrutura teórica, σ<sup>2</sup> = fator Debye Waller, E<sub>0</sub> = deslocamento na energia da borda de absorção. Os subscrito C e O relacionam as contribuições referentes à ligação Cu-Cu e Cu-O e Amp C e Amp-O referem-se as amplitudes obtidas nos ajuste dos padrões Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>2</sup>O respectivamente.

Baseado no trabalho de Knapp et al. (2010) assumiu-se que as partículas de cobre nos catalisadores deste trabalho também possuem uma geometria cubooctaédrica. Já o cálculo do tamanho de partícula foi realizado de acordo com o proposto por Frenkel et al. (2011).

Os *clusters* apresentam um átomo central em torno do qual o *cluster* cresce, formando camadas sobrepostas. O número de camadas τ, define a ordem de um *cluster* que pode ser relacionada com o número de coordenação médio (N<sub>c</sub>) das partículas na primeira esfera de coordenação (Equação 4.5).

$$N_c = \frac{24\tau(5\tau^2 + 3\tau + 1)}{10\tau^3 + 15\tau^2 + 11\tau + 3} \quad (4.5)$$

A partir da ordem de um cluster obtém-se por meio das equações abaixo as características geométricas das partículas cubo-octaédricas, como o número total de átomos (Equação 4.6) e o tamanho da partícula (Equação 4.7):

$$N_{TOT} = 10\frac{\tau^3}{3} + \tau^2 + 11\frac{\tau}{3} + 1 \quad (4.6)$$

Onde:

$N_{TOT}$  é o número total de átomos;

T é a ordem do *cluster*.

$$D = a_0 \sqrt[3]{\frac{3N_{TOT}}{2\pi}} \quad (4.7)$$

Onde:

$a_0$  é o parâmetro de rede calculado em relação a distancia de ligação para cada amostra;

$N_{TOT}$  é o número total de átomos.

#### **4.4. Ensaio catalíticos**

As medidas de conversão e seletividade para os diversos produtos da reação de transformação direta do etanol em acetato de etila foram realizados em um micro-reator tubular de leito fixo de vidro (10 mm). 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.

O equipamento utilizado neste trabalho está esquematicamente representado na Figura 4.5, o qual possui um sistema de alimentação de gases com controladores de fluxo mássico, um medidor de pressão, um saturador, um forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo Varian CG-3400 CX.

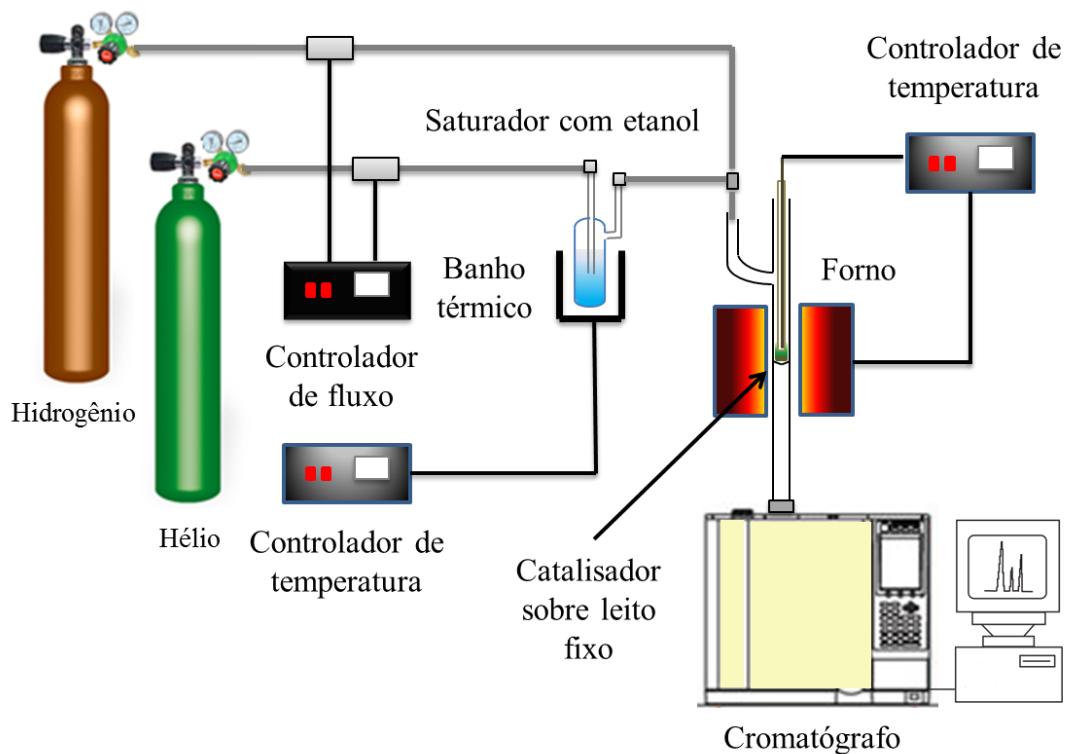


FIGURA 4. 5 – Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos.

Em um saturador o reagente etanol anidro (99,9 %, J.T.Baker) foi inserido e arrastado por He puro (99,997 %) a pressão atmosférica. Logo, a alimentação do reator era constituída de etanol na fase gasosa. O ajuste do fluxo de He, que determinará o fluxo de vapor de etanol arrastado em determinada temperatura, foi aferido através de um controlador de fluxo (marca MKS, modelo Type 247). Para manter constante a temperatura do etanol na fase líquida contido no saturador, e como consequência o fluxo do etanol na fase gasosa, utilizou-se um banho térmico de água. A temperatura do etanol em fase líquida era controlada por meio de um Termopar imerso na água e conectado a um controlador de temperatura.

A pressão parcial do etanol ( $P_{EtOH}$ ), a uma dada temperatura, pode ser calculada através da equação de Antoine (Equação 4.8)(Smith e Van Ness):

$$\ln P_{EtOH} = A - \frac{B}{T + C} \quad (4.8)$$

Onde, T corresponda à temperatura; e A, B e C são os coeficientes para o etanol na equação de Antoine e estão apresentados abaixo na Tabela 4.5.

TABELA 4. 5 – Coeficientes para o etanol na equação de Antoine

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

A temperatura utilizada no banho onde o saturado estava inserido foi de 55 °C, desta forma a pressão parcial do etanol em fase gasosa foi de 37,42 KPa.

Os testes catalíticos foram efetuados com temperatura variando de 200 a 275 °C e foram realizados nas condições de baixa e alta conversão. Para os testes a baixa conversão utilizou-se 40 mg de catalisador e fluxo de 30 ml/min de He. Já para os testes em alta conversão utilizou-se 200 mg de catalisador e 4,7 ml/min de He.

Após inserir o catalisador dentro do reator foi realizada a ativação utilizando H<sub>2</sub> puro (99,997 %), sob fluxo de 100 ml/min por 90 min. Os efluentes da reação foram separados e identificados em linha por cromatografia gasosa (Varian GC-3400 CX), empregando uma coluna Cromosorb-102 (Varian), e utilizando um detector de condutividade térmica (TCD). A conversão do etanol e seletividade aos diversos produtos foi determinada utilizando base carbono.



## 4.4.1. Análise cromatográfica

### 4.4.1.1. Condições de operação do cromatógrafo

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

- Gás de arraste: He puro (99,997 %) com vazão de 30 ml/min, nas colunas frontal e posterior;
- Temperatura da coluna para as análises: 120 °C por 6 min, seguido por aquecimento de 10 °C/min até 130 °C por 4 min e novo aquecimento de 30 °C/min até 160 °C por 8 min;
- Temperatura do injetor: 150 °C;
- Temperatura do detector de condutividade térmica (TCD): 150 °C.

### 4.4.1.2. Análise dos efluentes do reator

Os dados obtidos no decorrer das reações de transformação direta do etanol em acetato de etila 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 Equação 4.9:

$$Moles_i = \frac{A_i}{RTR_i} \quad (4.9)$$

Onde:

$Moles_i$  é número de mols da espécie  $i$ ;

$A_i$  é área do pico correspondente à espécie  $i$  no cromatograma;

$RTR_i$  é o 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 na Equação 4.10:

$$X_{EtOH} = \frac{\sum_j (v_j \cdot Moles_j)}{\sum_i (v_i \cdot Moles_i)} \quad (4.10)$$

Onde:

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

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

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

$v_i$  é o número de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie  $i$ ;

$v_j$  é o número 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 4.11:

$$S_j = \frac{v_j \cdot Moles_j}{\sum_j (v_j \cdot Moles_j)} \quad (4.11)$$

Onde:

$S_j$  é a seletividade da reação para o produto  $j$ .

- Velocidade de formação para os diferentes produtos

As velocidades de formação para os diferentes produtos foram calculadas pela Equação 4.12:

$$V_{fj} = \frac{X_{EtOH} \cdot S_j \cdot F_{EtOH}}{m_{cat}} \quad (4.12)$$

Onde:

$V_{fj}$  é a velocidade de formação aparente ou observada para o produto  $j$ , em mol/g<sub>cat</sub>·h;

$X_{EtOH}$  é a conversão do etanol;

$F_{EtOH}$  é o fluxo de etanol;

$m_{cat}$  é a massa de catalisador.

- Tempo de contato (W/F)

O tempo de contato utilizado nas reações foi calculado mediante a relação apresentada na Equação 4.13:

$$\frac{W}{F} = \frac{g_{cat}}{g_{EtOH}/min} \quad (4.13)$$

Onde:

$W$  é a massa de catalisador utilizada (g<sub>cat</sub>);

$F$  é o fluxo do reagente etanol (g<sub>EtOH</sub>/min).

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Catalisadores de Cu suportados em ZrO<sub>2</sub> e modificados com Ag: caracterização e aplicação na desidrogenação do etanol**

Os catalisadores à base cobre suportados em zircônia apresentam elevada atividade e seletividade para a transformação direta do etanol em acetato de etila [Iwasa e Takezawa, 1991; Wang et al, 2010; Sato et al., 2013; Freitas et al., 2013]. A adição de prata ao catalisador Cu/m-Zr tem como objetivo modificar a superfície do Cu com a finalidade de investigar a influência das propriedades eletrônicas do Ag-Cu nas propriedades catalíticas do catalisador de Cu/ZrO<sub>2</sub>.

## 5.1.1. Caracterização dos catalisadores

### 5.1.1.1. Propriedades texturais

Os resultados de área superficial específica, volume de poros e diâmetro do poro para o suporte m-ZrO<sub>2</sub> e para os catalisadores xCu/m-Zr, xCu-yAg/Zr e 2Ag/Zr estão apresentados na Tabela 5.1.

TABELA 5. 1 – Área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ), volume dos poros ( $V_p$ ), diâmetro dos poros ( $D_p$ ), para os suportes e catalisadores xCu/m-Zr e xCu-yAg/Zr

Catalisador	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g <sub>cat</sub> )	$D_p$ (nm)
m-ZrO <sub>2</sub>	97 (±0,5)*	0,28	9,0
10Cu/m-Zr	88 (±0,4)	0,23	8,6
10Cu-0,3Ag/Zr	83 (±0,5)	0,23	8,7
10Cu-2Ag/Zr	80 (±0,2)	0,23	8,5
10Cu-5Ag/Zr	76 (±0,4)	0,22	7,9
2Ag/Zr	95 (±0,1)	0,27	9,0

\*Erro (m<sup>2</sup>/g)

O decréscimo da área superficial do suporte (m-ZrO<sub>2</sub>) ocasionado pela adição de CuO foi observado para o catalisador 10Cu/m-Zr e pode ser atribuído ao preenchimento dos poros superficiais causado pela deposição da fase ativa. Em relação aos catalisadores contendo Ag, o mesmo efeito é verificado com o aumento do teor da fase ativa. Já a deposição de Ag<sub>2</sub>O sobre o suporte m-ZrO<sub>2</sub> não afetou de forma drástica as propriedades texturais, possivelmente o Ag<sub>2</sub>O está somente na superfície do suporte neste catalisador.

### 5.1.1.2. Difração de raios X (DRX)

Na Figura 5.1 A e B estão apresentados os difratogramas de raios X do suporte ZrO<sub>2</sub> e dos catalisadores 10Cu/Zr. Para comparação os padrões de difração do CuO e Cu<sup>0</sup> também estão dispostos na Figura 5.1.

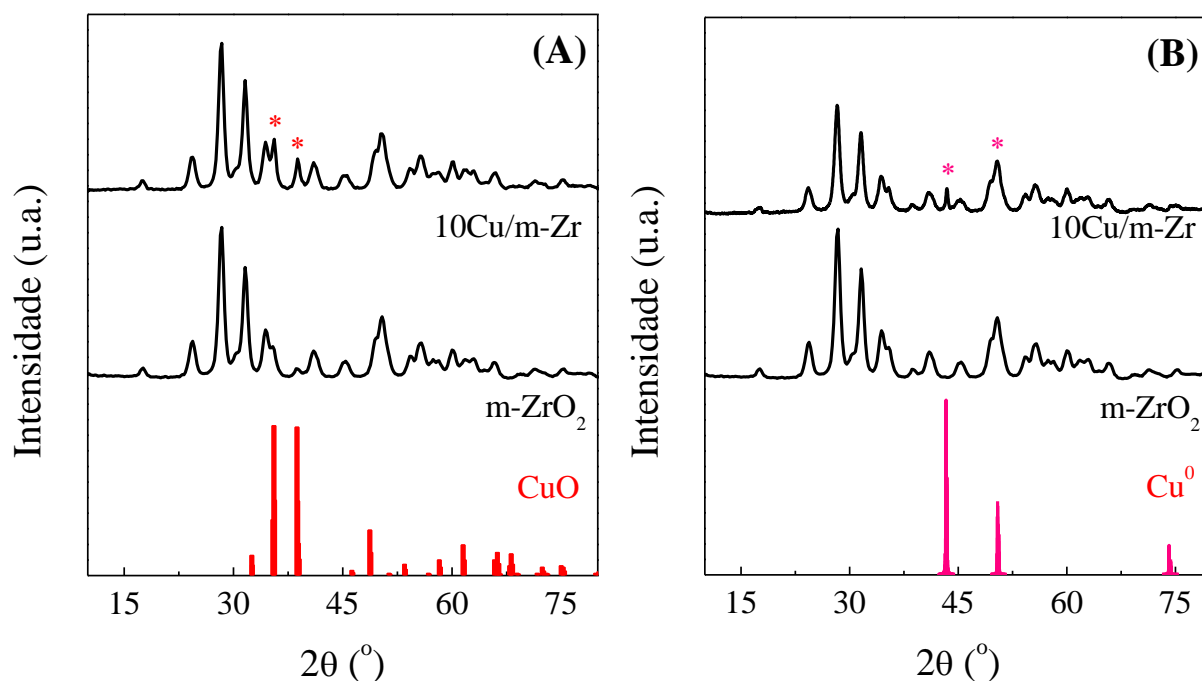


FIGURA 5. 1 – Difratoogramas de raios X para o suporte  $m\text{-ZrO}_2$  e catalisadores  $10\text{Cu}/m\text{-Zr}$  calcinado (A) e reduzido (B).

De acordo com a Figura 5.1A é possível verificar que a fase do suporte  $\text{ZrO}_2$  é a monoclinica, que apresenta picos de difração característicos em  $2\theta = 24,2; 28,2; 31,4$  e  $34,3^\circ$  (JCPDS 37-1484). Já para o catalisador  $10\text{Cu}/m\text{-Zr}$  verifica-se que em adição aos picos de difração da zircônia picos em,  $2\theta = 35,5$  e  $38,7^\circ$ , característicos da fase cristalina do  $\text{CuO}$  com estrutura tenorita (JCPDS 48-1548), indicando a aglomeração do  $\text{CuO}$  neste catalisador.

Para o catalisador  $10\text{Cu}/m\text{-Zr}$  (Figura 5.1 B), em atmosfera de  $\text{H}_2$  puro, verificou-se picos de difração de baixa intensidade em  $2\theta = 43,5$  e  $50,1^\circ$  (JCPDS 4-0836), os quais são atribuídos ao cobre metálico.

A Figura 5.2 A e B mostra os difratogramas de raios X do suporte  $\text{ZrO}_2$  e catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ . Após a calcinação (Figura 5.2 A), observa-se que a adição de prata ao catalisador  $10\text{Cu}/m\text{-Zr}$  não resultou no aparecimento de novos picos de difração em adição aos do catalisador  $10\text{Cu}/m\text{-Zr}$ . A ausência de picos de difração do óxido de prata, comparando com o padrão  $\text{Ag}_2\text{O}$  inserido na

Figura 5.2 A, sugere que o  $\text{Ag}_2\text{O}$  encontra-se altamente disperso nestes catalisadores. O mesmo foi verificado para o catalisador  $2\text{Ag}/\text{Zr}$ .

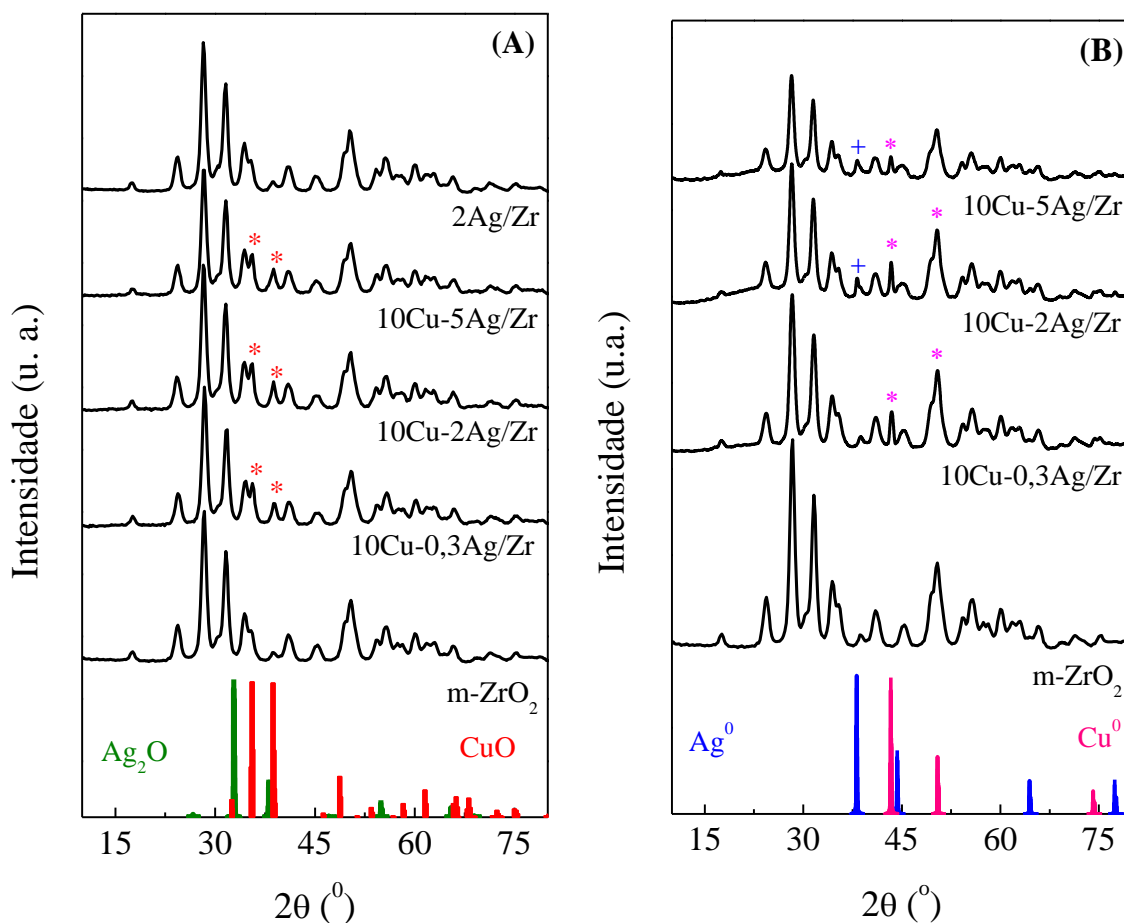


FIGURA 5. 2 – Difractogramas de raios X para o suporte  $m\text{-ZrO}_2$  e catalisadores  $x\text{Cu-yAg}/\text{Zr}$  calcinados (A) e reduzidos (B).

A redução dos catalisadores  $x\text{Cu-yAg}/\text{Zr}$  (Figura 5.2 B), em atmosfera de  $\text{H}_2$  puro, promoveu o aparecimento de picos de difração de baixa intensidade em  $2\theta = 43,5$  e  $50,1^\circ$  (JCPDS 4-0836), os quais são atribuídos ao cobre metálico, baseado na comparação com o padrão  $\text{Cu}^0$  inserido na Figura 5.2 B. Não foi verificado o deslocamento destes picos de difração com o aumento do teor de prata. Para os catalisadores com teores de 2 e 5 % de Ag ( $10\text{Cu-2Ag}/\text{ZrO}_2$  e  $10\text{Cu-5Ag}/\text{ZrO}_2$ ) foram verificados picos de difração de baixa intensidade atribuídos a  $\text{Ag}^0$  em  $2\theta = 38^\circ$  (JCPDS 04-0783) em adição aos picos de difração da  $m\text{-ZrO}_2$ . Portanto, após a redução todos os catalisadores apresentam

Cu<sup>0</sup> aglomerado na superfície e somente para os catalisadores 10Cu-2Ag/ZrO<sub>2</sub> e 10Cu-5Ag/ZrO<sub>2</sub> foi verificado que parte da prata presente no catalisador pode estar aglomerada.

### 5.1.1.3. Redução à temperatura programada (TPR)

Os perfis de redução à temperatura programada para o CuO e para os catalisadores 10Cu/m-Zr e xCu-yAg/Zr estão apresentados na Figura 5.3 A e B.

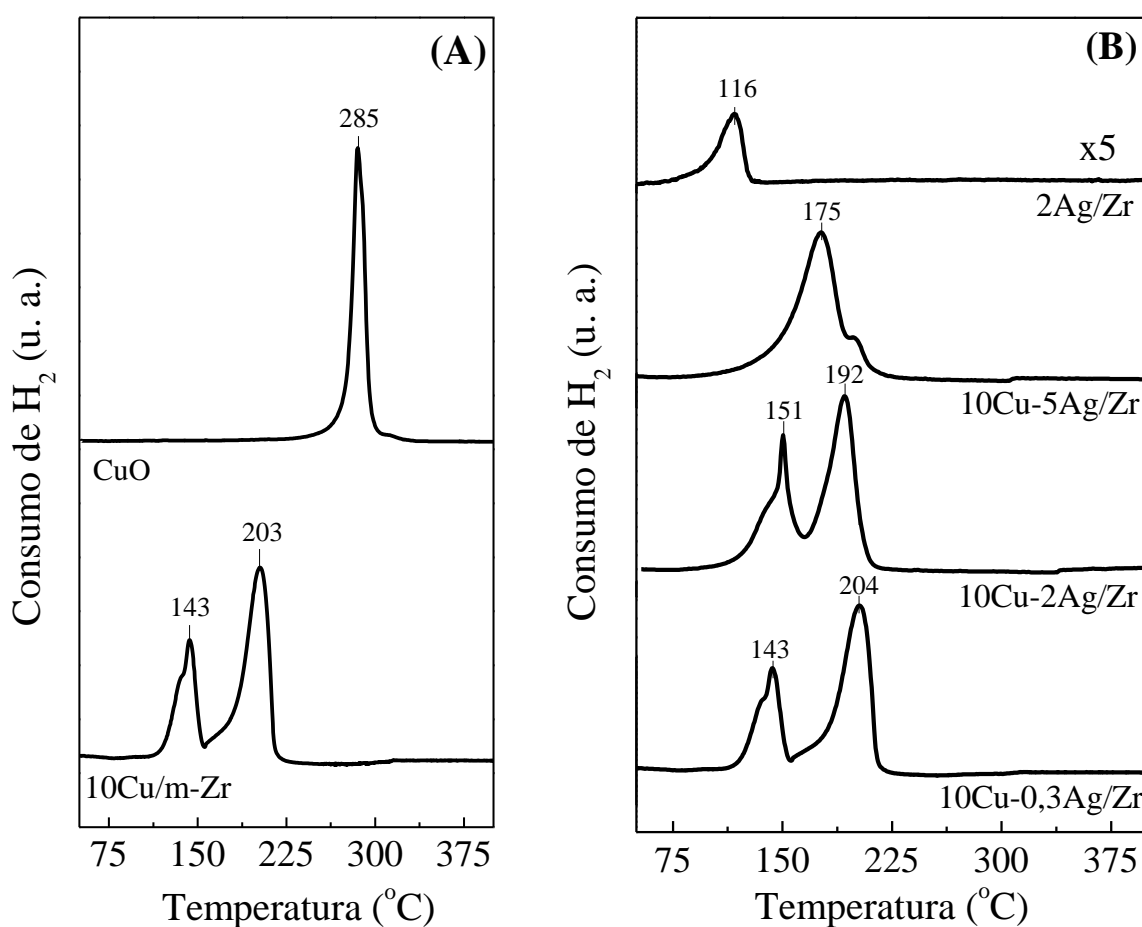


FIGURA 5. 3 – Perfis de redução dos catalisadores CuO e 10Cu/m-Zr (A) e xCu-yAg/Zr (B).

O CuO mássico (*bulk*) exibe um intenso e estreito pico de redução em 285 °C (Figura 5.3 A). Entretanto, quando suportado em ZrO<sub>2</sub> monoclinica apresenta um decréscimo da temperatura de redução. De acordo com a literatura



[Sato et al., 2013], para o catalisador 10Cu/m-Zr o pico de redução a baixa temperatura (143 °C) é atribuído a presença de CuO altamente disperso sobre o suporte. Ao passo que, o pico de elevada temperatura de redução (203 °C) está associado com a redução do CuO mássico que apresenta fraca interação com o suporte. Estes resultados estão em concordância com os resultados de DRX que apresenta picos de difração da fase CuO tenorita para o catalisador 10Cu/m-Zr (Figura 5.1 A).

O catalisador 2Ag/Zr apresentou pico de redução de baixa intensidade em 116 °C associado à redução do Ag<sub>2</sub>O, de maneira similar ao catalisador 10Cu/m-Zr a presença das vacâncias aniônicas do suporte zircônia facilita a redução da prata [Kundakovic e Flytzani-Stephanopoulos, 1999]. O aumento do teor de prata nos catalisadores xCu-yAg/Zr (Figura 5.3 B) promoveu o deslocamento do pico de elevada temperatura de redução para regiões de menor temperatura de redução. O catalisador 10Cu-0,3Ag/Zr apresentou temperatura de redução muito próxima ao catalisador 10Cu/m-Zr. Entretanto, a adição de 2 % de Ag ao catalisador (10Cu-2Ag/Zr) levou a um deslocamento do pico de redução de maior intensidade de 204 °C para 192 °C. É esperado que a Ag contribua na diminuição da temperatura de redução do CuO devido à diferença em seus potenciais padrão de redução, sendo que este comportamento se torna mais evidente com o aumento do teor de Ag nos catalisadores xCu-yAg/Zr. Neste caso, foi verificado para o catalisador que apresenta 5 % de Ag (10Cu-5Ag/Zr) apenas um pico de redução em 175 C, indicando que este catalisador possui uma distribuição de partículas metálicas mais homogênea.

Apesar o DRX após a redução dos catalisadores (Figura 5.3) mostrar que certa quantidade de Ag está aglomerada na superfície dos catalisadores 10Cu-2Ag/Zr e 10Cu-5Ag/Zr. Não foi detectada a presença de picos na região de redução do Ag<sub>2</sub>O para os catalisadores xCu-yAg/Zr, o que indica que grande parte da prata presente nos catalisadores está formando uma

liga de superfície com o cobre, estes dados estão de acordo com o reportado pela literatura [Sun et al., 2014].

#### **5.1.1.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)**

A composição superficial e o estado de oxidação dos constituintes dos catalisadores 10Cu/m-Zr e  $x$ Cu- $y$ Ag/Zr foram investigados por XPS, através da medida das seguintes regiões espectrais: Cu 2p, Cu Auger, Ag 3d, Zr 3d e O 1s.

A Figura 5.4 A e B e Figura 5.5 apresentam os espectros de XPS para a série de catalisadores 10Cu/m-Zr e  $x$ Cu- $y$ Ag/Zr calcinados e reduzidos, na região espectral no nível eletrônico do Cu 2p e Cu Auger (Cu  $L_3M_{45}M_{45}$ ), respectivamente. Os valores da energia de ligação do Cu 2p, Cu Auger, Ag 3d, a largura a meia altura (FWHM) e o parâmetro Auger ( $\alpha_{Cu}$ ) para os catalisadores reduzidos estão resumidos na Tabela 5.2.

De acordo com a literatura [Pauly et al., 2014], apenas espécies de  $Cu^{2+}$  apresentam picos satélites *shake up* localizados cerca de 10 eV deslocados para regiões de maior energia de ligação em relação aos picos principais do Cu  $2p_{1/2}$  e Cu  $2p_{3/2}$ . Os picos satélites *shake up*, correspondem a efeitos dos estados finais que se originam quando um fotoelétron concede energia a outro elétron do átomo. Este elétron vai para um estado ocupado de maior energia. No caso do cobre, as características dos picos *shake up* dos níveis  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  são o diagnóstico de uma camada  $3d^9$  não ocupada no  $Cu^{2+}$ . Esta característica é usada para diferenciar as espécies  $Cu^{2+}$  de espécies de cobre  $Cu^+$  e  $Cu^0$ , as quais têm como característica a ausência do pico satélite *shake up* do cobre, devido ao total preenchimento da camada 3d do Cu. A distinção entre as espécies de  $Cu^+$  e  $Cu^0$ , que apresentam energia de ligação sobrepostas, é possível através da análise do formato e da posição do pico Auger do cobre [Pauly et al., 2014].

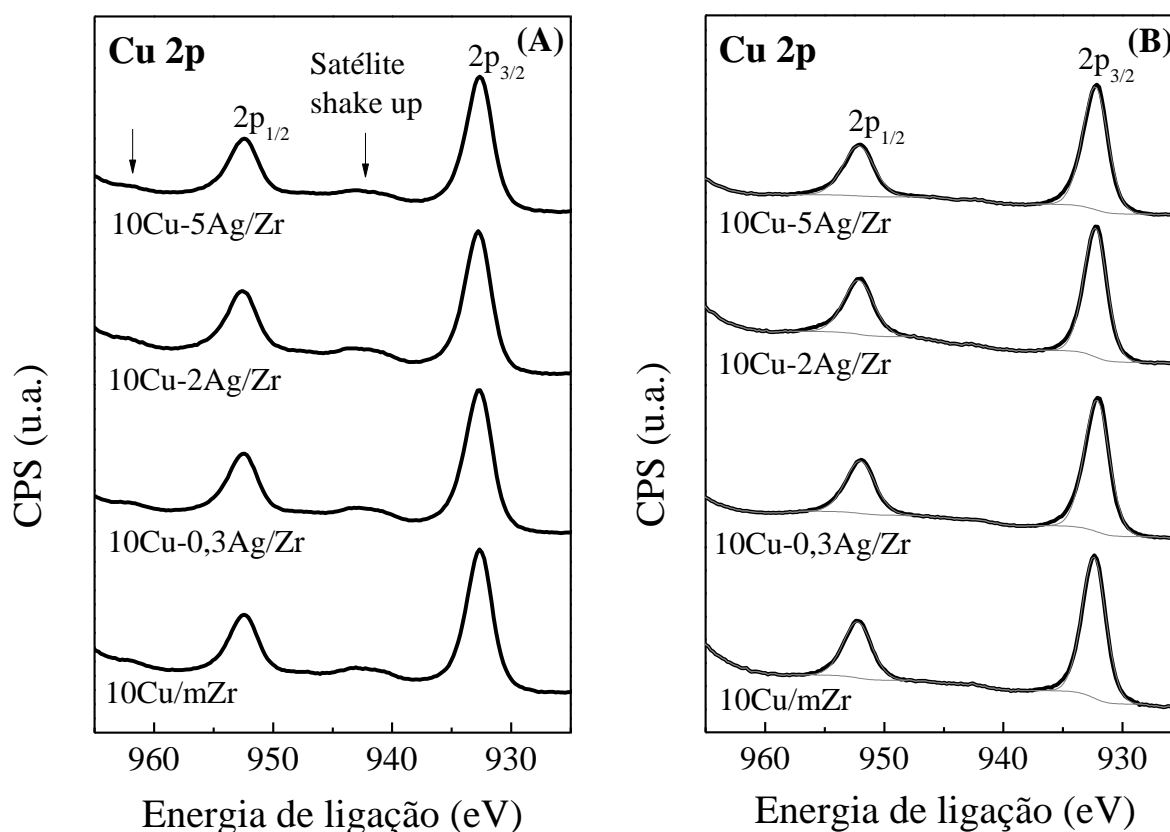


FIGURA 5. 4 – Espectros de XPS para os catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  e  $10\text{Cu}/\text{m}-\text{Zr}$  na região do Cu 2p calcinados (A) e reduzidos (B).

De acordo com a Figura 5.4 A, os catalisadores calcinados apresentam picos satélites *shake up* localizados entre 960-965 eV e 940-945 eV, cerca de 10 eV deslocados para regiões de maior energia de ligação em relação aos picos principais do Cu 2p<sub>1/2</sub> e Cu 2p<sub>3/2</sub>, sendo estes associados a presença de espécies de Cu<sup>2+</sup>.

Após a redução dos catalisadores, Figura 5.4 B, picos Cu 2p<sub>1/2</sub> e Cu 2p<sub>3/2</sub> simétricos foram verificados com valores de energia de ligação em 952,2 eV e 932,2-932,7 eV, respectivamente. Os picos Cu 2p<sub>1/2</sub> e Cu 2p<sub>3/2</sub> apresentam separação de energia resultante do acoplamento spin-órbita de cerca de 20 eV. É importante observar a ausência do pico satélite *shake up* após a redução, indicando a ausência de espécies Cu<sup>2+</sup> [Pauly et al., 2014]. A FWHM do Cu 2p<sub>3/2</sub> está entre 2,3-2,5 eV, o que sugere a presença de pelo menos duas

espécies de cobre superficiais em diferentes ambientes químicos; tais como  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$ , já que suas energias se sobrepõem no nível eletrônico Cu 2p.

A distinção entre as espécies de  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$ , que apresentam energia de ligação sobrepostas, é possível por meio da análise do formato e da posição do pico Auger do cobre (Figura 5.5) [Pauly et al. 2014].

Baseado na Figura 5.5 para a região espectral do Cu Auger com energia cinética entre 930 e 900 eV, é notável a diferença no formato do pico Auger do cobre sendo atribuída as interações ocorridas na interface entre metal e óxido. De acordo com a literatura [Sloczynski et al., 2003; Freitas et al, 2013], picos em 914,5-915,5 eV e em 918,3-918,5 eV (Tabela 5.2) são atribuídos ao  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}^0$ , respectivamente.

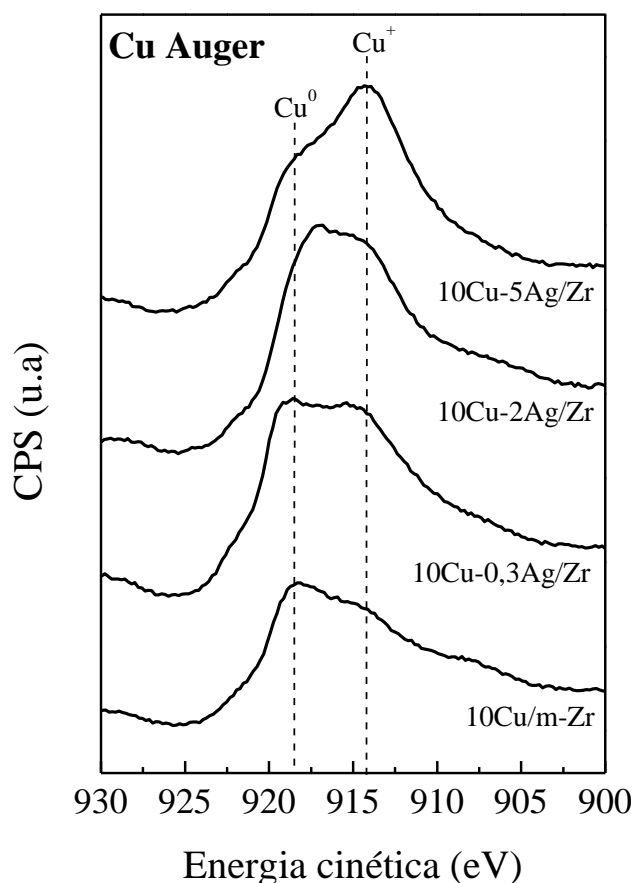


FIGURA 5. 5 – Espectros de XPS para os catalisadores 10Cu/m-Zr e  $x\text{Cu-yAg/Zr}$  e reduzidos na região do Cu Auger.

O parâmetro Auger,  $\alpha_{Cu}$ , pode ser obtido através da seguinte equação:

$$\alpha_{Cu} = E_B + E_K$$

onde,

$E_B$  é a energia de ligação do nível eletrônico Cu 2p<sub>3/2</sub> e,

$E_K$  é a energia cinética do elétron Cu Auger.

TABELA 5. 2 – Parâmetros de XPS para o nível eletrônico Cu 2p e Ag 3d para os catalisadores 10Cu/m-Zr, xCu-yAg/Zr e 2Ag/Zr

Catalisador	BE do Cu 2p <sub>3/2</sub> (eV)	KE do Cu Auger (eV)	$\alpha_{Cu}$ (eV)	BE do Ag 3d <sub>5/2</sub>	
				Ag I	Ag II
10Cu/m-Zr	932,4 (2,3)*	915,2/918,3	1847,6/1850,7	--	--
10Cu-0,3Ag/Zr	932,2 (2,5)	915,3/918,5	1847,5/1850,7	367,5 (79)**	368,5 (21)
10Cu-2Ag/Zr	932,3 (2,4)	914,8/918,3	1847,1/1850,6	367,6 (79)	368,7 (21)
10Cu-5Ag/Zr	932,3 (2,3)	914,5/918,4	1846,8/1850,7	367,6 (76)	368,9 (24)
2Ag/Zr	--	--	--	367,6 (74)	368,9 (26)

\* Largura a meia altura (FWHM)

\*\* Percentual de espécies de Ag

Os valores obtidos para o parâmetro Auger ( $\alpha_{Cu}$ ) entre 1847,1-1847,8 eV correspondem ao Cu<sub>2</sub>O, e entre 1850,6-1850,7 eV representam o Cu<sup>0</sup> (Tabela 5.2). Desta forma, é possível inferir que o catalisador 10Cu/m-Zr apresenta predominância de espécies Cu<sup>0</sup> em sua superfície após a redução. Ao passo que os catalisadores promovidos com prata, xCu-yAg/Zr, o aumento do teor de prata leva a predominância de espécies Cu<sup>+</sup> na superfície destes catalisadores.

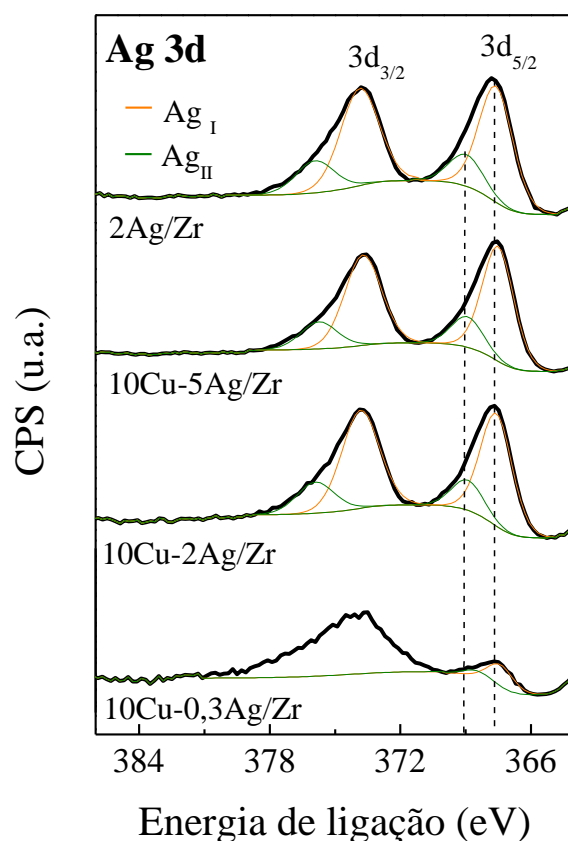


FIGURA 5. 6 – Espectros de XPS para os catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  e  $2\text{Ag}/\text{Zr}$  reduzidos na região da Ag 3d.

A Figura 5.6 apresenta os espectros de XPS na região espectral do nível eletrônico Ag 3d, que consiste em duplete resultante do acoplamento spin-órbita, Ag  $3d_{3/2}$  e Ag  $3d_{5/2}$ . Cada pico apresenta duas componentes, ajustadas devido à largura FWHM, que indica a presença de mais de uma espécie de Ag. Para o pico Ag  $3d_{5/2}$ , as espécies de baixa energia de ligação e maior intensidade (367,6 eV), designadas Ag I, estão associadas à presença de espécies  $\text{Ag}^+$ , similar às encontradas no  $\text{Ag}_2\text{O}$  *bulk* [Prietro et al., 2012, Muñoz-Rojas et al., 2005], sendo que as espécies de maior energia de ligação e menor intensidade, entre 368,1-368,9 eV, designadas Ag II, são atribuídas à espécies  $\text{Ag}^0$  [Grabowski et al., 2011; Prietro et al., 2012].

Deve ser notado que com o aumento do teor de Ag nos catalisadores Cu-Ag/Zr foi verificado um deslocamento das espécies Ag II para regiões de maior energia de ligação de 368,1 para 368,9 eV. Isto indica que a

diminuição do teor de prata leva à formação de partículas de prata muito pequenas que apresentam maior densidade eletrônica em relação às partículas encontradas no catalisador 2Ag/Zr. Provavelmente, as espécies de  $\text{Ag}^+$  são formadas na interface Ag-ZrO<sub>2</sub>, devido à presença de vacâncias aniônicas, já as espécies  $\text{Ag}^0$  podem estar sendo formadas sobre as partículas de cobre.

O ajuste para o pico Ag 3d<sub>3/2</sub> não foi efetuado devido à baixa intensidade do sinal e pelo fato do pico ser amplo, o que implica em um alto valor de FWHM. Possivelmente, nesta região espectral esteja ocorrendo a interferência do pico de outro elemento que se sobrepõe ao sinal do pico Ag 3d<sub>3/2</sub>.

Na Figura 5.7 A e B estão apresentados os espectros de XPS na região espectral no nível eletrônico Zr 3d para os catalisadores 10Cu/m-Zr e xCu-yAg/Zr reduzidos.

Todos os catalisadores exibem um dubleto resultante do acoplamento spin-órbita do nível eletrônico Zr 3d em 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub>, separados em energia em 2,4 eV. Além disso, apresentam a razão das intensidades relativa ( $I_{3d_{5/2}} / I_{3d_{3/2}}$ ) de 1,5. Estes parâmetros foram considerados durante o ajuste realizado e estão em concordância com os dados da literatura para as espécies de ZrO<sub>2</sub> [Ardizzone et al., 2000].

A decomposição das curvas mostrou a existência de duas espécies de Zr (Figura 5.7 A e B). As espécies Zr I (Tabela 5.3), que apresentam maior intensidade e menor energia de ligação (181,7-182,0 eV), possuem energia de ligação equivalente aos íons  $\text{Zr}^{4+}$  na ZrO<sub>2</sub> (182,2 ± 0,2 eV) [Damyanova et al., 1997]. A discreta diferença nos valores entre o medido e o para ZrO<sub>2</sub> *bulk* pode ser atribuída provavelmente a alguma deficiência em oxigênio [Ardizzone e Bianchi, 2000; Grabowski et al., 2011]. As espécies Zr II (Tabela 5.3), que possuem menor intensidade e maior energia de ligação (183,4-183,6 eV), são

atribuídas à presença de espécies  $Zr^{4+}$  ligadas à espécies mais eletronegativas, como  $O^{2-}$ , levando à formação de espécies de Zr parcialmente reduzidas ( $Zr^{q+}$ ,  $q < 4$ ) [Ardizzone e Bianchi, 2000].

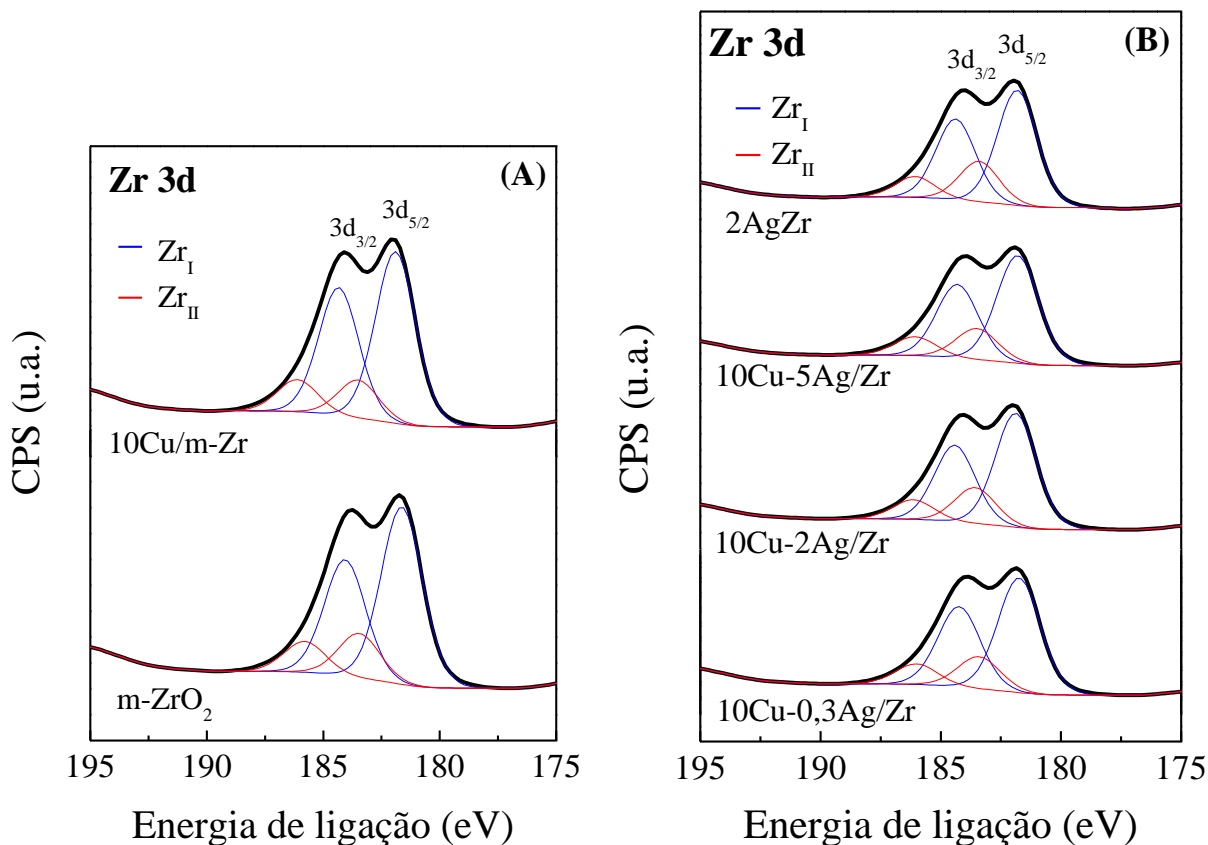


FIGURA 5. 7 – Espectros de XPS na região do Zr 3d para os catalisadores 10Cu/m-Zr (A) e  $x$ Cu- $y$ Ag/Zr e 2Ag/Zr reduzidos(B).

De acordo com Tabela 5.3, o suporte m-ZrO<sub>2</sub> apresenta 21 % de espécies ZrII (espécies  $Zr^{q+}$ ,  $q < 4$ ), a adição de cobre leva ao decréscimo destas espécies, como verificado para o catalisador 10/Cu/ZrO<sub>2</sub> (18 %). Já para o catalisador 2Ag/ZrO<sub>2</sub> é possível observar o aumento das espécies ZrII na superfície, cerca de 26 %, quando comparado com o suporte puro. Logo, enquanto o Cu leva a oxidação da zircônia a Ag promove a sua redução.



TABELA 5. 3 – Parâmetros de XPS para o níveis eletrônicos Zr 3d, O 1s e razão de áreas, para o suporte m-ZrO<sub>2</sub> e para os catalisadores 10Cu/m-Zr e xCu-yAg/Zr

Catalisador	BE do Zr 3d (eV)		BE do O 1s (eV)		(Cu 2p+Ag 3d) /Zr 3d
	Zr I	Zr II	O I	O II	
m-ZrO <sub>2</sub>	181,8 (79)*	183,4 (21)	529,7 (77)**	531,7 (23)	
10Cu/m-Zr	182,0(82)	183,5 (18)	530,0 (75)	531,9(25)	0,12 <sup>a</sup>
10Cu-0,3Ag/Zr	181,7 (79)	183,4 (21)	529,9 (77)	531,8 (23)	0,15
10Cu-2Ag/Zr	181,9 (76)	183,6 (24)	530,0 (76)	532,0(24)	0,15
10Cu-5Ag/Zr	181,8 (78)	183,5 (22)	530,0 (77)	531,9 (23)	0,20
2Ag/Zr	181,8 (74)	183,4 (26)	530,0 (75)	532,0 (25)	0,06 <sup>b</sup>

\* Percentual de espécies de Zr

\*\* Percentual de espécies de O

<sup>a</sup> razão de áreas Cu 2p/Zr3d

<sup>b</sup> razão de áreas Ag 3d/Zr 3d

Os espectros de XPS na região espectral no nível eletrônico O 1s para os catalisadores 10Cu/m-Zr e xCu-yAg/Zr reduzidos estão apresentados na Figura 5.8.

De acordo com a Figura 5.8, os espectros de XPS na região do O 1s apresentam picos amplos devido à contribuição do oxigênio da rede da zircônia e dos óxidos Cu<sub>2</sub>O e Ag<sub>2</sub>O na superfície do suporte. A decomposição dos picos revelou a presença de duas espécies de oxigênio (O I e O II) (Tabela 5.3).

Segundo a literatura [Dongare et al., 2002], para o catalisador 10Cu/m-Zr (Figura 5.8 A), existem dois tipos de oxigênio após a redução; sendo que as espécies O I (530,0 eV) correspondem ao oxigênio das espécies ZrO<sub>2</sub> e/ou Cu<sub>2</sub>O e as espécies O II (531,9 eV) são atribuídas ao oxigênio das hidroxilas ligadas à zircônia (Zr-OH).

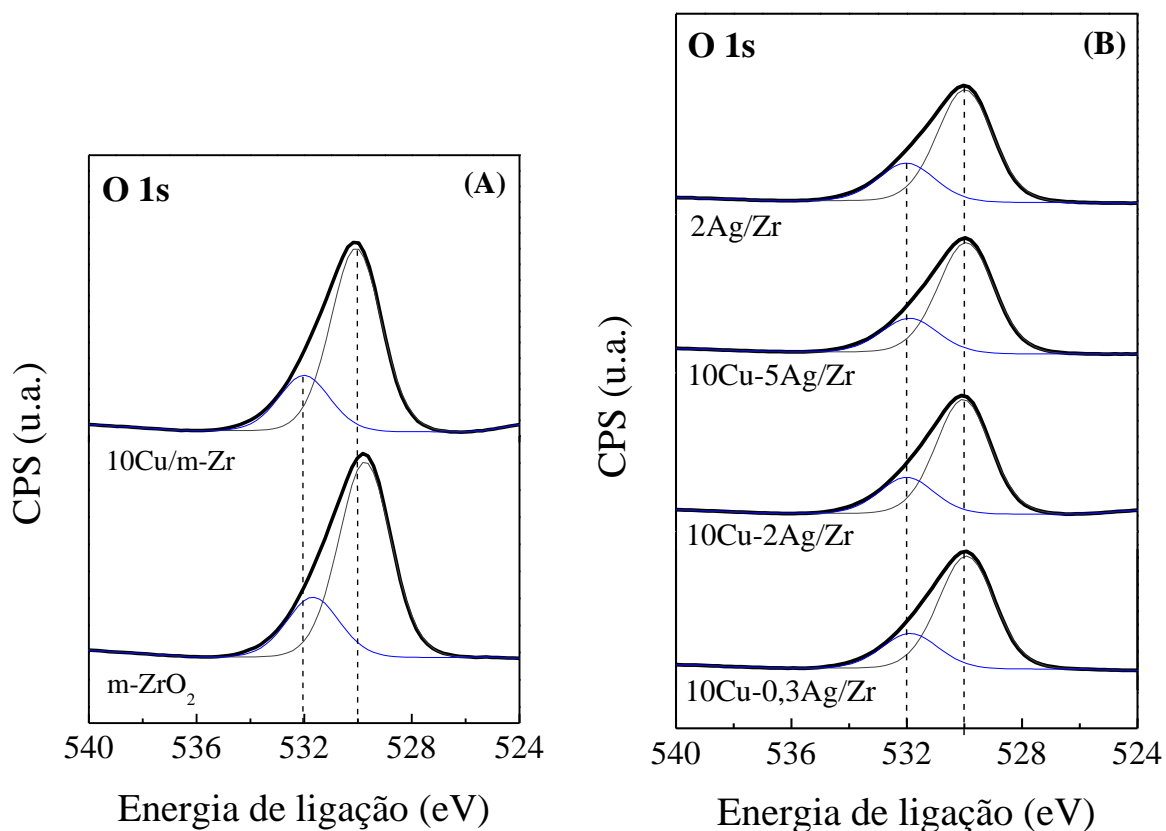


FIGURA 5. 8 – Espectros de XPS na região do O 1s para os catalisadores 10Cu/m-Zr (A) e  $x$ Cu- $y$ Ag/Zr e 2Ag/Zr reduzidos (B).

Os catalisadores  $x$ Cu- $y$ Ag/Zr (Figura 5.8 B) também apresentaram após a decomposição duas espécies de oxigênio. O catalisador 2Ag/Zr após a redução, resultou na formação de espécies de oxigênio O I referentes ao  $\text{Ag}_2\text{O}$  e/ou  $\text{ZrO}_2$  em 530,0 eV [Prietro et al., 2012; Muñoz-Rojas et al., 2005], e espécies O II atribuídas a Zr-OH, como discutido anteriormente. Desta forma, é possível concluir que para a série de catalisadores Cu-Ag/Zr as espécies de oxigênio O I é devido à contribuição do oxigênio dos óxidos  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  e/ou  $\text{ZrO}_2$  (Tabela 5.3).

Através da razão entre as áreas relativas dos picos da fase ativa e suporte,  $(\text{Cu } 2p + \text{Ag } 3d) / \text{Zr } 3d$ , informações a respeito do recobrimento do suporte pela fase ativa na superfície do catalisador podem ser obtidas. Como esperado, de acordo com a Tabela 5.3, com o aumento do teor de prata tem-se o aumento do recobrimento da superfície da zircônia.

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

Os espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores 10Cu/m-Zr e  $x\text{Cu-yAg/Zr}$  estão divididos em duas regiões: região de elevada frequência entre 2000-2200  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.9 A-D) e região de baixa frequência entre 1900-1100  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.10 A-D). Para estas figuras a linha vermelha representa a adsorção de CO sobre os catalisadores, realizada na temperatura de 50 °C, e as linhas pretas a dessorção a temperatura programada do CO (TPD-CO).

Na região espectral entre 2200-2000  $\text{cm}^{-1}$ , bandas referentes à adsorção de CO estão associadas com espécies de carbonilas ligadas linearmente ou em forma de ponte interagindo com a superfície do CuO, Cu<sub>2</sub>O ou Cu<sup>0</sup> [Dandekar e Vannice, 1998]. Entretanto, para segura atribuição do estado de oxidação do cobre a partir da posição da banda de adsorção do CO algumas considerações devem ser tomadas, de acordo com a literatura [Dandekar e Vannice, 1998; Hadjiivanov e Vayssilov, 2002]:

- I. As espécies Cu<sup>2+</sup>-CO adsorvem em maior frequência em relação às espécies Cu<sup>+</sup>-CO, ao passo que as espécies Cu<sup>0</sup> adsorvem em menor frequência que as espécies Cu<sup>+</sup>-CO;
- II. A adsorção do CO sobre sítios de Cu<sup>2+</sup> e Cu<sup>0</sup> é fraca e reversível em temperatura abaixo de 27 °C. Entretanto, a detecção da carbonila adsorvida sobre Cu<sup>2+</sup> só é realizada a baixas temperaturas ou sob equilíbrio utilizando alta pressão de CO;

III. Para o óxido de cobre suportado, onde o cobre está altamente disperso sobre o suporte, a frequência de adsorção da carbonila em sítios  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^+$  pode sobrepor na faixa espectral entre  $2110\text{-}2080\text{ cm}^{-1}$ . O critério utilizado para diferenciação entre  $\text{Cu}^0\text{-CO}$  e  $\text{Cu}^+\text{-CO}$  é a estabilidade térmica avaliada na etapa de dessorção durante o TPD-CO. As carbonilas adsorvidas em sítios  $\text{Cu}^+$  apresentam maior estabilidade térmica em relação às carbonilas adsorvidas em sítios  $\text{Cu}^0$ . A ligação entre o CO e o Cu é predominantemente sigma ( $\sigma$ ), ao contrário do observado para os outros metais de transição (localizados à esquerda do Cu na tabela periódica, como Ni, Co, Fe) que possuem menor quantidade de elétrons nos orbitais d e apresentam a contribuição da retrodoação  $\pi$  entre a carbonila e o metal. Logo, a menor estabilidade térmica pode indicar uma ligação  $\sigma$  mais fraca.

Na Figura 5.9 A-D estão apresentados os espectros de DRIFTS do CO adsorvido na região de  $2000\text{ a }2200\text{ cm}^{-1}$  sobre os catalisadores  $10\text{Cu/m-Zr}$  e  $x\text{Cu-yAg/Zr}$ , respectivamente.

De acordo com a Figura 5.9 A, a adsorção de CO sobre catalisadores de  $10\text{Cu/m-Zr}$  resulta em uma banda em  $2100\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao CO adsorvido linearmente em sítios  $\text{Cu}^0$  [Dandekar e Vannice, 1998; Bianchi et al., 1994]. A partir desta informação, verifica-se que para o catalisador  $x\text{Cu-yAg/Zr}$  com baixo teor de Ag,  $10\text{Cu-0,3Ag/Zr}$  (Figura 5.10 B), que a adsorção de CO sobre este catalisador resultou em espectros similares aos obtidos para o catalisador não promovido  $10\text{Cu/m-Zr}$  (Figura 5.9 A).

No entanto, para os catalisadores de  $x\text{Cu-yAg/Zr}$  com elevado teor de prata ( $10\text{Cu-2Ag/Zr}$  e  $10\text{Cu-5Ag/Zr}$ ) é possível verificar um deslocamento na posição da banda resultante da adsorção de CO sobre estes catalisadores (Figura

5.9 C e D), quando comparados com o espectro de DRIFTS-CO para 10Cu-0,3Ag/Zr. Este deslocamento de 2100 para 2105  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à presença de espécies  $\text{Cu}^0$  de menor densidade eletrônica formadas na presença de elevados teores de prata, embora esteja muito próximo do limite de resolução da técnica que é de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

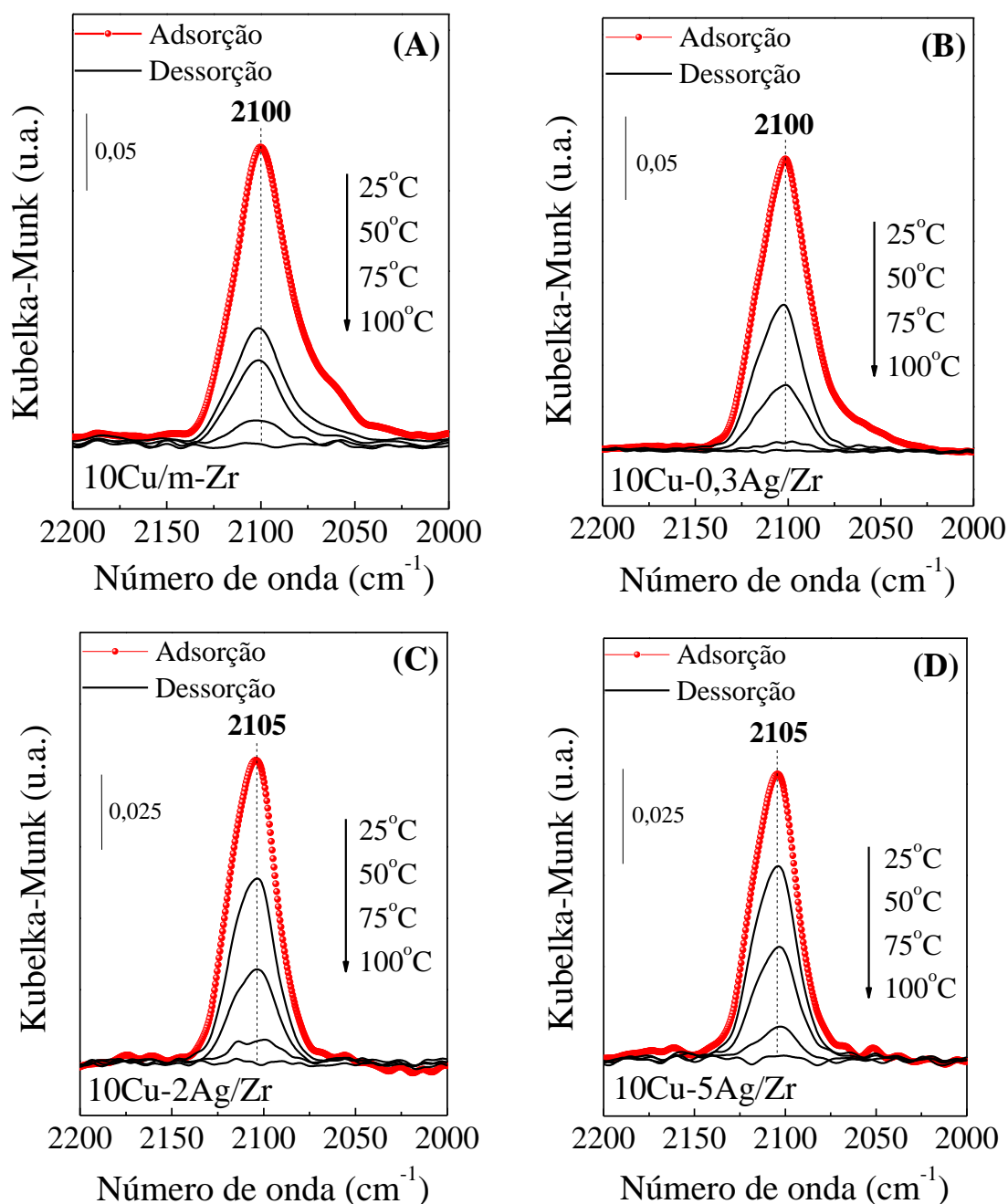


FIGURA 5. 9 – Espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  na região de 2000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Linha vermelha: adsorção, realizada a 50 °C. Linhas pretas: TPD-CO.

É importante salientar que durante a etapa dessorção (TPD-CO) é possível verificar o aumento da estabilidade térmica com o aumento do teor de Ag nos catalisadores Cu-Ag/Zr (Figura 5.9), o que sugere a predominância de espécies de Cu de menor densidade eletrônica nos catalisadores 10Cu-2Ag/Zr e 10Cu-5Ag/Zr. Estes resultados estão em concordância com os obtidos por XPS, onde se tem que o aumento do teor de prata promove após a redução, a estabilização de espécies de cobre com menor densidade eletrônica sobre a superfície dos catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ .

Segundo Bianchi et al., (1994), parte do monóxido de carbono adsorvido sobre a superfície do cobre no catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub> pode ser transferido via mecanismo *spillover* para a superfície do suporte, sendo este um fenômeno já conhecido. Logo, as espécies de carbonatos e bicarbonatos verificadas na região espectral entre 1900-1100 cm<sup>-1</sup> são formadas através da reação entre o CO, ativado na superfície das partículas de cobre, e os íons oxigênio e/ou grupos hidroxilas presentes na superfície do suporte [Bianchi et al., 1994].

Na região de baixa frequência entre 1900-1100 cm<sup>-1</sup> as bandas observadas são atribuídas à interação do CO com a superfície do suporte m-ZrO<sub>2</sub> (Figura 5.10 A-D). A desidroxilação da superfície da zircônia monoclínica pode levar a formação de íons Zr<sup>4+</sup> não coordenados (sítios coordenados não saturados - *cus*) como também pares ânion-cátion superficiais [Bianchi et al., 1994; Bachiller-Baeza et al., 1998; Sato et al., 2013]. As diferentes espécies formadas durante a adsorção do CO sobre a superfície do suporte pode fornecer informações como a existência de sítios básicos superficiais, grupos OH<sup>-</sup> e centros *cus* de O<sup>2-</sup>, e pares ácido/base (centros *cus* de Zr<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>) [Bachiller-Baeza et al., 1998].

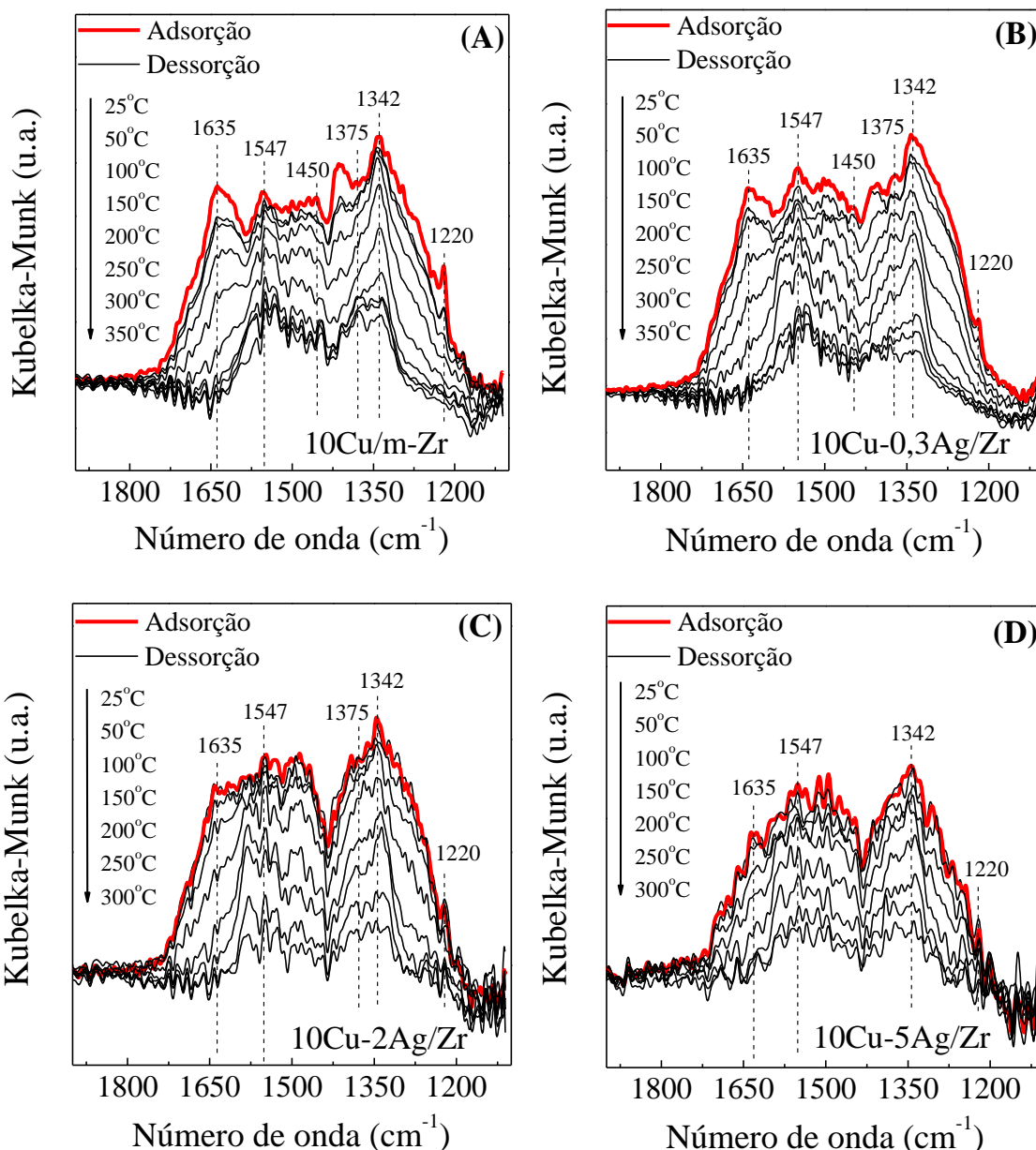


FIGURA 5. 10 – Espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores 10Cu/m-Zr e  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  na região de 1900 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , região espectral do suporte. Linha vermelha: adsorção, realizada a 50 °C. Linhas pretas: TPD-CO.

A adsorção de CO sobre o catalisador 10Cu/m-Zr (Figura 5.10 A) resultou em bandas, na região de baixa frequência (entre 1900-1100  $\text{cm}^{-1}$ ) em 1635, 1547, 1450, 1375, 1342 e 1220  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas presença de espécies carbonatos e bicarbonatos. As bandas em 1635 e 1220  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a espécies bicarbonato bidentado ( $\text{b-HCO}^3$ ), sendo estas espécies formadas devido à presença de grupos OH [Cosimo et al., 1998; Freitas et al., 2013].

Já as bandas em 1547 e 1375  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à espécie carbonato monodentado ( $\text{m-CO}_3^{2-}$ ), os quais envolvem centros *cus* de  $\text{O}^{2-}$  de elevada basicidade [Cosimo et al., 1998]. A banda em 1450  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com a formação de espécies iônicas de bicarbonato ( $\text{i-HCO}_3^-$ ). A banda em 1342  $\text{cm}^{-1}$  está associada com a formação de espécies carbonato bidentado ( $\text{b-CO}_3^{2-}$ ), a formação destas espécies requerem sítios de par ácido-base (*cus*  $\text{Zr}^{4+}\text{-O}^{2-}$ ) que apresentam basicidade média [Cosimo et al., 1998; Pokrovski et al., 2001].

A distribuição das bandas nos espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre catalisador  $x\text{Cu-yAg/Zr}$  na região de baixa frequência (1900-1100  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figura 5.10 B-D), foram similares as obtidas na mesma região espectral para o catalisador 10Cu/m-Zr. Logo a atribuição destas bandas seguem de forma análoga às denominações efetuadas para o catalisador 10Cu/m-Zr nesta região. Entretanto, o aumento do teor de prata nos catalisadores  $x\text{Cu-yAg/Zr}$  promoveu a diminuição da intensidade das bandas, pois com o aumento do teor de Ag as amostras tornaram-se mais escuras após a redução o que levou a diminuição da refletância.

### 5.1.2. Testes catalíticos

Os teste catalíticos para a reação de transformação direta do etanol em acetato de etila sobre catalisadores de 10Cu/m-Zr e  $x\text{Cu-yAg/Zr}$  foram efetuados em alto tempo de contato ( $W/F= 38$  min) de alimentação do etanol em relação a massa de catalisador (Tabela 5.4).

Os principais produtos obtidos através desta reação foram: acetato de etila (AcOEt), acetaldeído (AcH), propanona (PROP), metil-etil-cetona (MEK), crotonaldeído (CROT), eteno (ETE), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). A temperatura reacional variou durante os testes de 200°C a 275°C sob pressão de 1 atm.



TABELA 5. 4 – Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta do etanol sobre catalisadores

10Cu/m-Zr, xCu-yAg/Zr e 2Ag/Zr; W/F=38 min e P<sub>EtOH</sub>=37,4 KPa

Temperatura	Catalisador	X (%)	Seletividade (%)							
			CO	CO <sub>2</sub>	ETE	AcH	PROP	MEK*	AcOEt	CROT
200°C	10Cu/m-Zr	49,5	n.d.	0,4	n.d.	15,4	0,5	1,7	78,8	3,2
	10Cu-0,3Ag/Zr	48,9	n.d.	0,3	n.d.	15,7	0,5	1,8	78,3	3,4
	10Cu-2Ag/Zr	44,4	n.d.	0,3	n.d.	22,6	0,3	1,7	71,5	3,7
	10Cu-5Ag/Zr	39,3	0,6	0,2	n.d.	26,4	0,3	1,2	68,6	2,8
	2Ag/Zr	9,6	n.d.	n.d.	n.d.	30,1	n.d.	2,5	66,8	0,6
225°C	10Cu/m-Zr	65,9	0,8	1,1	n.d.	15,4	2,0	2,4	76,1	2,2
	10Cu-0,3Ag/Zr	65,1	0,7	1,0	n.d.	16,5	1,8	1,7	75,2	3,1
	10Cu-2Ag/Zr	62,3	0,6	0,6	n.d.	23,4	1,0	2,2	67,7	4,6
	10Cu-5Ag/Zr	54,0	0,9	0,6	n.d.	28,6	0,9	2,1	63,6	3,4
	2Ag/Zr	15,4	n.d.	n.d.	n.d.	30,0	n.d.	2,8	65,2	2,1
250°C	10Cu/m-Zr	77,0	1,7	3,9	n.d.	15,2	5,2	3,9	67,0	2,8
	10Cu-0,3Ag/Zr	75,7	0,9	3,2	0,2	15,9	5,5	4,4	66,4	3,5
	10Cu-2Ag/Zr	71,8	1,4	2,3	n.d.	23,9	3,7	2,9	61,7	4,3
	10Cu-5Ag/Zr	67,4	1,3	2,1	n.d.	28,2	2,5	2,5	59,0	3,5
	2Ag/Zr	23,6	1,4	0,8	n.d.	30,4	0,7	3,1	60,5	3,0
275°C	10Cu/m-Zr	87,2	2,5	7,7	0,6	17,8	12,0	6,3	51,4	1,7
	10Cu-0,3Ag/Zr	86,1	2,4	8,4	0,5	18,3	13,5	6,4	47,1	3,4
	10Cu-2Ag/Zr	81,1	2,2	6,4	n.d.	25,1	11,0	5,5	44,4	5,3
	10Cu-5Ag/Zr	77,9	1,6	5,8	n.d.	29,5	10,3	6,2	40,8	5,7
	2Ag/Zr	35,1	0,8	2,5	n.d.	32,7	1,9	3,9	52,8	4,4

Nota: X-conversão do etanol; AcH- acetaldeído; AcOEt- acetato de etila; MEK- metil-etil-cetona\* e/ou Butanol (BOL); DEE- éter dietílico; PROP- propanona; ETE- eteno; CROT- crotonaldeído.; n.d. – não detectado

Na Figura 5.11 estão apresentados os dados de conversão do etanol sobre os catalisadores 10Cu/m-Zr,  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  e  $2\text{Ag}/\text{Zr}$ .

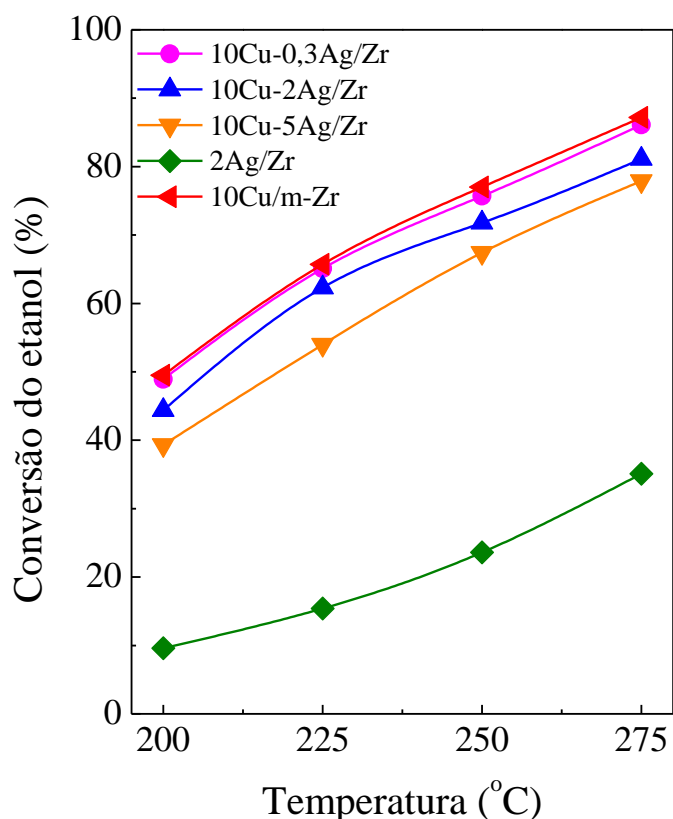


FIGURA 5. 11 – Conversão do etanol sobre catalisadores 10Cu/m-Zr,  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  e  $2\text{Ag}/\text{Zr}$ ;  $W/F= 38$  min,  $P_{\text{EtOH}}= 37,4$  kPa.

De acordo com a Tabela 5.4 e a Figura 5.11, os catalisadores que apresentaram maior conversão do etanol foram 10Cu/m-Zr e 10Cu-0,3Ag/Zr, embora os demais catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  apresentem conversões próximas e comportamento similar ao catalisador 10Cu/m-Zr. É possível verificar na Figura 5.12 que o aumento do teor de prata ocasiona uma diminuição na conversão do etanol. O catalisador  $2\text{Ag}/\text{Zr}$  apresentou menor conversão do etanol, cerca de 4 vezes menor a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , quando comparado com os catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ . Esta menor conversão do catalisador  $2\text{Ag}/\text{Zr}$  é devido ao menor teor de fase ativa, 2 % de Ag.

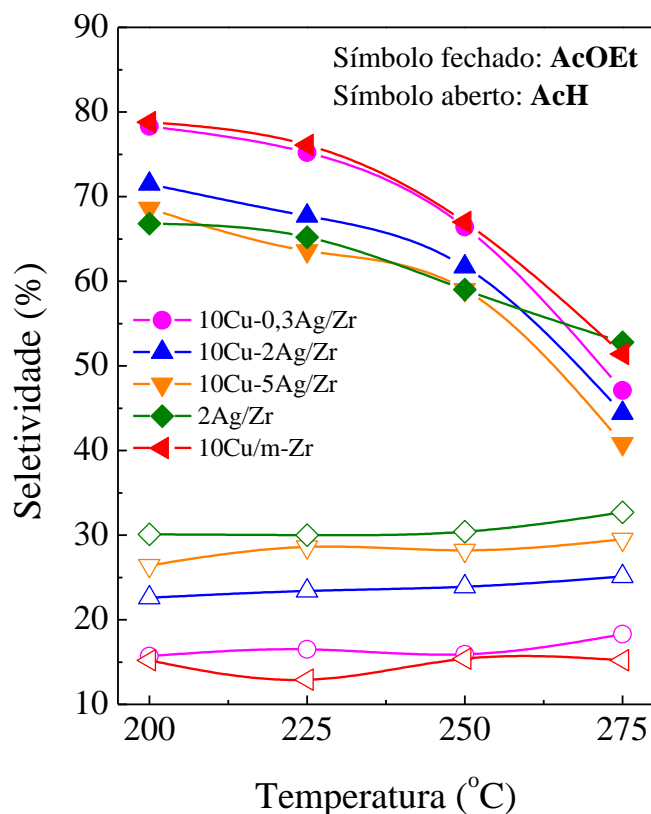


FIGURA 5. 12 – Seletividade a acetaldeído (símbolo aberto) e acetato de etila (símbolo fechado) para catalisadores de 10Cu/m-Zr,  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  e 2Ag/Zr;  $W/F= 38 \text{ min}$ ,  $P_{\text{EtOH}}= 37,4 \text{ kPa}$ .

A formação de acetato de etila sobre os catalisadores ocorre preferencialmente até temperaturas de 225 °C, acima desta temperatura é verificado um decréscimo da seletividade a acetato de etila (Figura 5.12).

A adição de baixo teor de prata no catalisador 10Cu-0,3Ag/Zr não resultou em mudanças significativas na seletividade a acetato de etila, já que estes catalisadores apresentaram seletividade similares ao catalisador não promovido 10Cu/m-Zr. Para altos teores de prata, 10Cu-2Ag/Zr e 10Cu-5Ag/Zr, tem-se uma diminuição da seletividade a acetato de etila em relação aos catalisador 10Cu/m-Zr.

É importante destacar que, embora apresente baixa conversão do etanol (Figura 5.12), o catalisador 2Ag/Zr apresentou seletividade a acetato de

etila, acima de 60 %. Entretanto, foi verificado também para este o decréscimo da seletividade a acetato de etila para temperaturas acima de 225 °C.

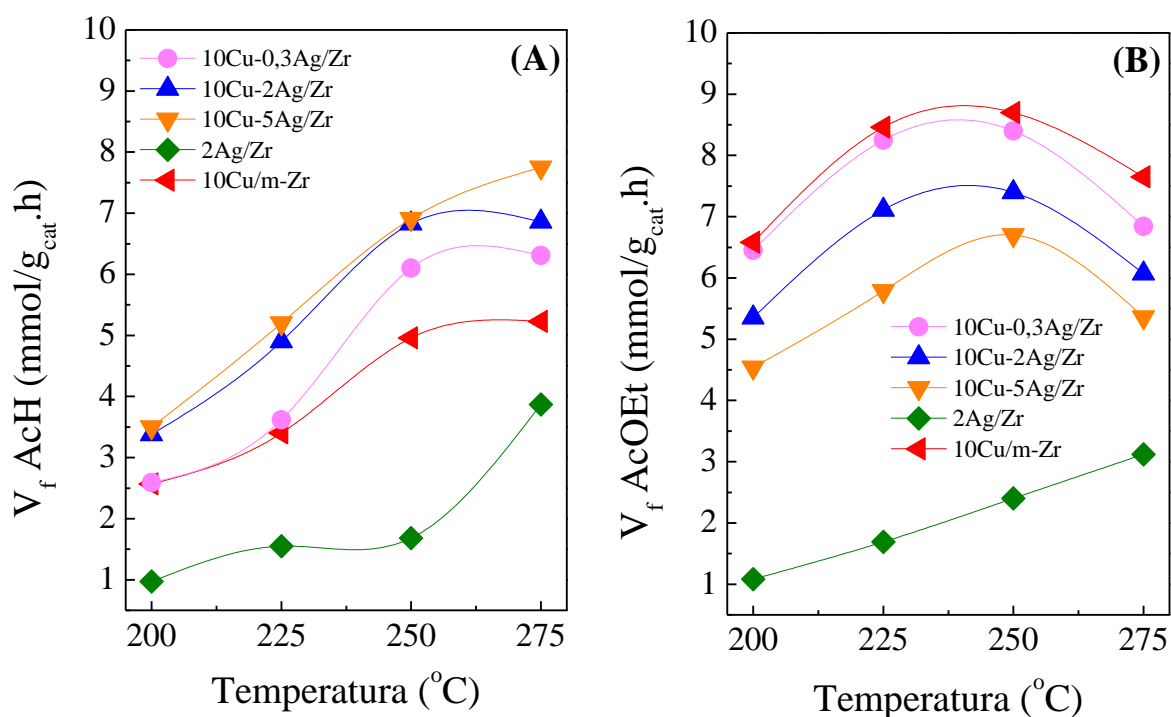


FIGURA 5. 13 – Velocidade de formação para acetaldeído (A) e acetato de etila (B) sobre catalisadores 10Cu/m-Zr, xCu-yAg/Zr e 2Ag/Zr; W/F= 38 min, P<sub>EiOH</sub>= 37,4 kPa.

Como apresentado na Figura 5.13, é possível verificar que para o alto tempo de contato utilizado (W/F= 38 min), os catalisadores 10Cu/m-Zr e xCu-yAg/Zr apresentam uma diminuição na velocidade de formação de acetato de etila em temperaturas superiores a 250 °C, que pode estar associada com o decréscimo da seletividade a AcOEt para estes catalisadores observada na Figura 5.12.

Os catalisadores 10Cu/m-Zr e 10Cu-0,3Ag/Zr apresentaram velocidade de formação de acetato de etila similares. O aumento do teor de prata nos catalisadores xCu-yAg/Zr promoveu o aumento da velocidade de formação do acetaldeído e diminuição da velocidade de formação do acetato de etila. O catalisador 2Ag/Zr apresentou menor velocidade de formação de acetato de

etila, em relação aos catalisadores 10Cu/m-Zr e  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ , quando representada em função da massa de catalisador. Entretanto, quando a velocidade de formação é representada em função da fase ativa a 250 °C, o catalisador 2Ag/Zr apresenta maior velocidade de formação de acetato de etila em torno de 130 mmol/g<sub>Ag</sub>.h, em relação ao catalisador 10Cu/m-Zr (87 mmol/g<sub>Cu</sub>.h). Esta maior atividade do catalisador 2Ag/Zr pode ser atribuída a maior dispersão da fase ativa devido ao baixo teor de prata presente nestes catalisador.

A Figura 5.14 mostra a evolução da seletividade a acetato de etila e propanona em função da temperatura reacional.

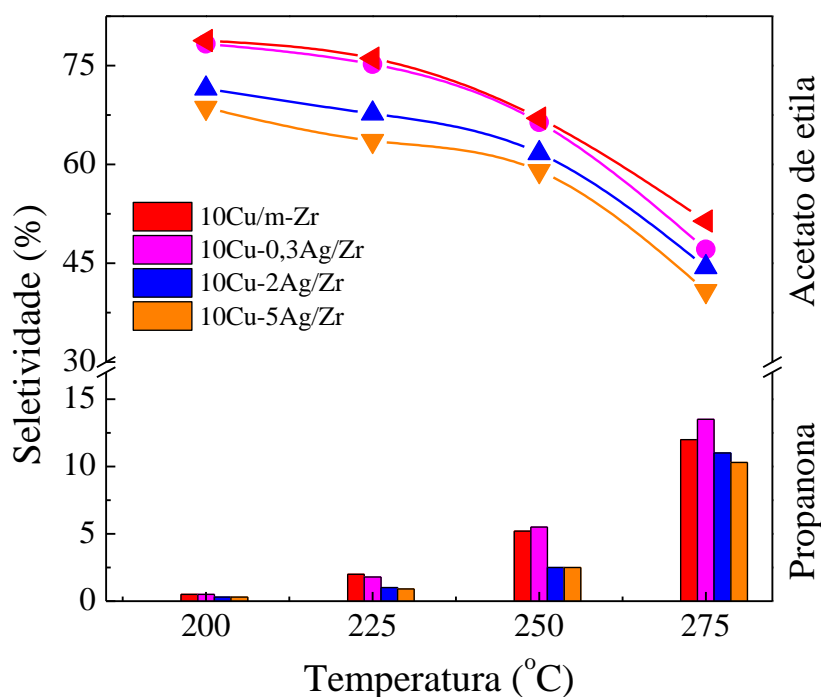


FIGURA 5. 14 – Seletividade para propanona e acetato de etila em função da temperatura reacional, W/F= 38 min e  $P_{\text{EtOH}}= 37,4$  KPa.

Como apresentado anteriormente, em temperaturas acima de 225 °C é verificada um decréscimo da seletividade a acetato de etila para todos os catalisadores. Entretanto, este decréscimo coincide com um aumento acentuado

para a formação de propanona, sendo sua formação cerca de 2,2 vezes maior em 275 °C em relação a 250 °C (Figura 5.14).

### *Discussão*

De acordo com a literatura [Larsen e Chorkendorff, 1999], os parâmetros termodinâmicos a serem considerados na avaliação da composição da superfície para o sistema bimetálico Ag-Cu são: energia de segregação ( $\epsilon_{\text{segre}}$ ) e energia de mistura ( $\epsilon_{\text{mix}}$ ). A energia de segregação é a mudança na energia livre da superfície com o recobrimento pelo adsorbato, para o sistema Ag-Cu tem-se  $\epsilon_{\text{segre}} < 0$ , o que resulta no adsorbato diminuindo a energia livre da superfície e criando então uma situação mais energeticamente favorável. A energia de mistura é o ganho de energia através da formação da ligação entre diferentes tipos de átomos, para o sistema Ag-Cu tem-se  $\epsilon_{\text{mix}} > 0$  o que implica no ganho de energia por meio da formação da ligação Cu-Ag na superfície da partícula de cobre. Portanto, para o sistema Ag-Cu é esperado a formação de liga Ag-Cu e ainda que a Ag permaneça sobre a superfície do Cu.

Através dos dados de DRX (Figura 5.1 B) foi possível verificar que o cobre encontra-se aglomerado sobre o suporte para série de catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ , devido à presença de picos de difração do  $\text{Cu}^0$ . Somente para os catalisadores que possuem elevado teor de prata ( $10\text{Cu}-2\text{Ag}/\text{ZrO}_2$  e  $10\text{Cu}-5\text{Ag}/\text{ZrO}_2$ ) foi possível verificar picos de difração referentes a  $\text{Ag}^0$ , o que sugere que parte da Ag presente no catalisador pode estar aglomerada.

Segundo os perfis de redução obtidos (Figura 5.3 B), o aumento do teor de prata nos catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  favorece a interação entre o Cu e Ag, deslocando o pico para regiões de menores temperaturas de redução. Este comportamento indica a formação da liga de superfície entre Cu-Ag.

De posse dos dados de XPS e DRIFTS-CO, as propriedades eletrônicas da superfície dos catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  são modificadas com o aumento do teor de prata. Os espectros do Cu Auger revelaram que o aumento do teor de prata deslocou o equilíbrio de espécies  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  levando à maior proporção de espécies  $\text{Cu}^+$  na superfície destes catalisadores (Figura 5.5). Ao passo que, para a prata a tendência é contrária, o aumento do teor de Ag leva ao aumento da razão  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$  na superfície. Entretanto, esta mudança no estado de oxidação é mais pronunciada nas espécies de Cu.

Possivelmente, além da transferência de carga do cobre para o suporte  $\text{ZrO}_2$  que pode contribuir para o aumento das espécies  $\text{Cu}^+$  na superfície [Freitas et al., 2013] sugere-se que também esteja ocorrendo a transferência de carga entre o Cu e a Ag, já que a Ag apresenta menor potencial de redução quando comparada ao Cu. Além disso, a Ag também pode estar promovendo a redução do tamanho das partículas metálicas, o que ocasiona a mudança no equilíbrio  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$ , pois menores partículas de Cu sobre a  $\text{ZrO}_2$  tendem a estar mais oxidadas.

Desta forma, para os catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  sugere-se que as nanopartículas formadas após a redução sejam constituídas de  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Ag}^0$ , que podem apresentar espécies oxidadas ( $\text{Cu}^+$  e  $\text{Ag}^+$ ) na interface com o suporte  $\text{ZrO}_2$  ou sobre superfície das nanopartículas metálicas [Knapp et al., 2010]. O oxigênio removido do suporte  $\text{ZrO}_2$  pela Ag pode ser transferido para a superfície das partículas de Cu, já que o Cu forma uma ligação mais forte com o oxigênio em relação a Ag.

Baseado nos estudos de Larsen e Chorkendorff (1999), para os catalisadores  $10\text{Cu}-2\text{Ag}/\text{Zr}$  e  $10\text{Cu}-5\text{Ag}/\text{Zr}$  sugere-se que, devido ao maior teor de prata, após a redução a prata esteja migrando para a superfície das partículas de cobre. Logo, o sinal verificado no XPS para estes catalisadores seria similar ao verificado para o catalisador  $2\text{Ag}/\text{Zr}$ , como apresentado na Tabela 5.2.

O catalisador 2Ag/Zr também apresentou uma composição de espécies  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$  na superfície (Figura 5.6), sendo que para este catalisador foi verificada a predominância de espécies  $\text{Ag}^+$  após a redução, estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura [Grabowski et al., 2011; Kundakovic e Flytzani-Stephanopoulos, 1999]. A estabilização das espécies  $\text{Ag}^+$  sobre a  $\text{ZrO}_2$  pode estar associada à transferência de carga da prata para o suporte m- $\text{ZrO}_2$  como observado para os catalisadores  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$  que apresentam baixos teores de Cu [Freitas et al., 2014; Sato et al., 2013].

De acordo com DRIFTS-CO (Figura 5.9 A), a interação do CO com a superfície do catalisador 10Cu/m-Zr resulta em banda em  $2100\text{ cm}^{-1}$  atribuída à formação de espécies  $\text{CO-Cu}^0$  lineares. Embora ainda próximo do limite de resolução do equipamento de  $4\text{ cm}^{-1}$ , o deslocamento da banda em  $2100\text{ cm}^{-1}$  para  $2105\text{ cm}^{-1}$  com o aumento do teor de prata nos catalisadores  $x\text{Cu-yAg}/\text{Zr}$  (Figura 5.9 B-D) sugere a presença de espécies reduzidas com menor densidade eletrônica, estando estes dados em concordância com os obtidos para o XPS. A priori as propriedades ácido-base do suporte  $\text{ZrO}_2$  monoclinica não foram afetadas pela adição de prata aos catalisadores  $x\text{Cu-yAg}/\text{Zr}$ , pois os catalisadores promovidos com prata apresentaram as mesmas bandas características do catalisador 10Cu/m-Zr na região entre  $1900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.10 A-D).

Em sistemas bimetálicos a reatividade dos metais constituintes é modificada quando comparada com a reatividade dos metais puros isolados, esta modificação da reatividade pode ser descrita pela mudança do centro da banda d [Larsen e Chorkendorff, 1999]. Ruban et al. (1997), utilizando DFT (Teoria do funcional da densidade), calculou e tabelou os valores para o deslocamento do centro da banda d para diversas ligas de superfície ou para a formação de uma camada superficial sobre um substrato. Para o Cu metálico o deslocamento do centro da banda d é de  $-2,67\text{ eV}$ , a adição de uma camada superficial de Ag



sobre o substrato Cu promove um deslocamento de -1,21 eV resultando no deslocamento do centro da banda d de -3,88 eV.

Quanto mais próximo o centro da banda d do nível de Fermi mais reativo é o metal [Larsen e Chorkendorff, 1999]. Portanto, a adição de prata aos catalisadores de cobre diminui a reatividade do cobre, devido ao decréscimo da densidade eletrônica após a formação da liga de superfície. Com base nos resultados obtidos de XPS (Tabela 5.2) é possível verificar que o aumento do teor de prata nos catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  promoveu a diminuição da densidade do cobre e o aumento da densidade eletrônica da prata.

Os resultados obtidos para os testes catalíticos indicam que a distribuição dos produtos na reação de transformação direta do etanol é afetada pelas propriedades eletrônicas das partículas de cobre e de prata e pela acidez/basicidade da superfície do suporte.

O etanol pode ser convertido via cinco grupos de reações conhecidas: desidrogenação, oxidação, desidroacoplamento, desidratação e hidrogenólise. A desidrogenação do etanol forma como produto principal o acetaldeído. A consecutiva condensação aldólica do acetaldeído leva a formação de n-butanol, crotonaldeído e cetonas. Enquanto que a desidratação gera éter dietílico e eteno como produtos. De acordo com a literatura [Manriquez et al., 2004], a desidratação requer a presença de sítios de elevada acidez, ao passo que a desidrogenação requer sítios metálicos, de moderada acidez e de elevada basicidade ou par de sítios ácido-básicos de Lewis (base forte).

Através das medidas de DRIFT-CO e XPS foi possível verificar que para os catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  e  $10\text{Cu}/\text{m-Zr}$  a presença de sítios básicos e ácidos. Sobre a superfície dos catalisadores suportados em  $\text{ZrO}_2$  três tipos de sítios básicos foram detectados: íons  $\text{O}^{2-}$  de elevada basicidade, pares  $\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$  de média basicidade e grupos  $\text{OH}^-$  de baixa basicidade. Os grupos  $\text{OH}^-$  da

superfície com o aumento da temperatura reacional podem se decompor, o que leva ao aumento de ânions de oxigênio e/ou formação de vacâncias aniônicas. Sítios de elevada acidez de Lewis, como  $Zr^{\delta+}$  e  $Zr^{4+}$ , são formados após a redução dos catalisadores como verificado por XPS (Figura 5.7 e Tabela 5.3).

Os testes catalíticos mostraram que o aumento do teor de prata nos catalisadores  $xCu-yAg/Zr$  favoreceu a formação de acetaldeído, estando relacionado com o aumento da concentração de espécie  $Cu^+$  em relação às espécies  $Cu^0$  na superfície dos catalisadores com o aumento do teor de prata, verificado por XPS e DRIFTS-CO. A atividade das espécies  $Cu_2O$  para a desidrogenação do etanol pode ser atribuída a adsorção do etanol para formação de espécies etóxido ( $CH_3CH_2O-Cu^+$ ), que após a perda de hidrogênio, abstraído por um átomo de  $Cu^+$  vizinho, é desorvido da superfície na forma de acetaldeído [Sato et al., 2012]. Logo, o aumento da velocidade de formação do acetaldeído com o aumento do teor de prata para os catalisadores  $xCu-yAg/Zr$ , verificado na Figura 5.13 A, está diretamente associado com o aumento da concentração de espécies de  $Cu^+$  em relação ao  $Cu^0$  na superfície destes catalisadores.

Sobre a superfície da  $ZrO_2$  monoclinica também pode ocorrer a formação de espécies etóxido que estariam adsorvidas em sítios superficiais do tipo  $Zr^{\delta+}$  ( $CH_3CH_2O-Zr^{\delta+}$ ) [Sato et al., 2012]. Além disso, para os catalisadores 10Cu/m-Zr,  $xCu-yAg/Zr$  e 2Ag/Zr o suporte zircônia participa ativamente da transformação do etanol. Na superfície da zircônia tanto reações de desidratação do etanol levando à formação de éter dietílico e eteno pode ocorrer (Tabela 5.4); como também reações de condensação do acetaldeído que resulta na formação de crotonaldeído, metil-etil-cetona e 2-butanol.

Segundo Inui et al. (2002 b) grande parte dos subprodutos C4 obtidos na conversão do etanol, tais como crotonaldeído, butanol e metil etil cetona, são derivados do acetaldol o qual é formado através da condensação

aldólica do acetaldeído. A síntese do acetaldol baseia-se primeiramente na formação do acetaldeído, a qual ocorre sobre pares de sítios ácidos e básicos fortes na superfície do catalisador. A etapa seguinte é a formação de um carbânion, que também é formado sobre sítios ácidos e básicos adjacentes. Os sítios ácidos adsorvem a molécula de acetaldeído e os sítios básicos abstraem o próton do acetaldeído, formando a espécie carbânion. Após a formação desta espécie, tem-se então o ataque nucleofílico deste carbânion ao acetaldeído adsorvido levando a formação do acetaldol [Di Cosimo et al., 1998, Carvalho et al., 2012]. O crotonaldeído é formado por meio da desidratação do acetaldol em sítios ácidos de Lewis (Figura 3.5), como  $Zr^{4+}$  verificados por XPS (Tabela 5.3) na superfície da zircônia.

Os resultados de DRIFTS-CO mostraram a presença de sítios de moderada e elevada acidez e basicidade na superfície do suporte. O aumento de espécies  $Cu^+$  na superfície dos catalisadores  $xCu-yAg/Zr$  com o aumento do teor de prata, verificado por DRIFTS e XPS, levou à maior seletividade a acetaldeído (Tabela 5.4). Logo, os catalisadores mais seletivos a acetaldeído (10Cu-2Ag/Zr e 10Cu-5Ag/Zr) apresentaram também maior seletividade a crotonaldeído, devido ao aumento da condensação aldólica do acetaldeído na superfície da  $ZrO_2$ . Já para o catalisador 2Ag/Zr o baixo teor de prata promoveu maior exposição do suporte o que favoreceu a condensação aldólica e formação do acetaldeído.

O decréscimo da seletividade para acetato de etila para temperaturas acima de 250 °C é verificado paralelamente com o pronunciado aumento da seletividade à propanona entre 250-275 °C (Figura 5.14). Segundo Sato et al. (2013), a relação entre a formação de propanona e a perda de seletividade a acetato de etila está relacionada com a mobilidade de oxigênio no catalisador Cu/m- $ZrO_2$ . Para temperaturas reacionais acima de 250 °C pode ocorrer a perda de oxigênio do *bulk* da  $ZrO_2$  monoclinica o que leva a mudanças

na densidade eletrônica da superfície das espécies de cobre seletivas a acetato de etila.

De forma similar ao observado por Elliott e Pennella (1989) para catalisadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a propanona pode ser formada via oxidação do acetaldol à carboxilato sobre oxigênio adsorvido na superfície do catalisador, O<sub>(s)</sub>. Em seguida, a espécie carboxilato adsorvida é decomposta então em propanona, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, como mostrado a seguir:



Acetaldol

Carboxilato

Propanona

O oxigênio consumido durante a oxidação do acetaldol pode ser regenerado através de diferentes mecanismos, os quais são influenciados pela temperatura reacional [Sato et al. 2013].

Sobre as espécies de maior densidade eletrônica, Cu<sup>0</sup>, pode ocorrer a adsorção de espécies acila (CH<sub>3</sub>CO-Cu<sup>0</sup>) [Sato et al., 2012], sendo que sua formação sobre sítios de Cu<sup>0</sup> pode ocorrer via adsorção dissociativa do acetaldol [Santiago et al., 2000].

Baseado em trabalhos recentes [Sato et al., 2012; Freitas et al., 2013 e Sato et al., 2013], a formação de acetato de etila, sobre catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub>, ocorre devido a combinação do par Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> e, principalmente sobre sítios interfaciais Cu<sup>0</sup>-ZrO<sub>2</sub>; os quais promovem a condensação entre as espécies etóxido (adsorvida nos cátions Cu<sup>+</sup> e Zr<sup>δ+</sup>) e acila (adsorvida em sítios Cu<sup>0</sup>).

A formação de acetato de etila sobre o catalisador 10Cu/m-Zr está relacionada com o equilíbrio de espécies Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> na superfície do catalisador aliado as propriedades ácido/base do suporte zircônia, como já discutido. Entretanto, é interessante destacar que sobre a superfície do catalisador 2Ag/Zr ocorre um equilíbrio de espécies Ag<sup>+</sup>/Ag<sup>0</sup> de forma similar ao catalisador

10Cu/m-Zr. De acordo com a literatura [Kundakovic e Flytzani-Stephanopoulos, 1999], a composição de espécies  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  na superfície do catalisador 2Ag/Zr pode ser alterada em função do teor de prata. Como apresentado na Tabela 5.4 a formação de acetato de etila pode ocorrer também sobre os catalisadores 2Ag/Zr e  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ , sendo que para o ultimo sugere-se que não somente o cobre, mas também a prata contribuem para a formação do produto desejado.

O catalisador 2Ag/Zr mostrou ser seletivo a acetato de etila (cerca de 66,8 % a 200 °C), apesar de apresentar baixa conversão do etanol (Tabela 5.4). Sugere-se que para este catalisador a formação de acetato de etila ocorra de forma similar sobre 10Cu/m-Zr, onde os sítios seletivos ao produto desejado consistem na combinação do par  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  e sítios devido a interface  $\text{Ag}^0-\text{ZrO}_2$ . Contudo, para o catalisador 2Ag/Zr, devido a grande exposição do suporte, não se pode descartar a hipótese de que parte do acetato de etila seja formado na superfície do suporte  $\text{ZrO}_2$  via reação de Tischenko, onde tem-se a condensação de duas moléculas de etanol para a formação de acetato de etila. Provavelmente, o aumento do teor de Ag sobre a zircônia favoreça o deslocamento do equilíbrio de espécies  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  na superfície, o que poderá contribuir para o aumento da velocidade de formação de acetato de etila. Devido ao fato de os catalisadores 10Cu/m-Zr e 2Ag/Zr não apresentarem o mesmo teor de fase ativa, a comparação entre estes dois catalisadores fica limitada em relação a contribuição das partículas de prata para a velocidade de formação de acetato de etila frente a contribuição das partículas de cobre.

O aumento do teor de prata nos catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  promoveu a diminuição da velocidade de formação do acetato de etila que pode ser atribuído à alteração da razão  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  em função do teor de prata (Figura 5.13 B), como já discutido o aumento da concentração de espécies  $\text{Cu}^+$  favorece a velocidade de formação do acetaldeído, ou seja, a desidrogenação do etanol. Além disso, é importante também mencionar que provavelmente com o aumento

do teor de prata, após a redução, especula-se que a prata permaneça sobre a superfície das partículas de cobre formando uma liga de superfície Cu-Ag. Porém, a confirmação da formação desta liga de superfície requer o uso de técnicas de caracterização como EXAFS. Segundo Ferrando et al. (2008), para grandes clusters Cu-Ag suportados adquirem um arranjo  $\text{Cu}_{\text{caroço}}\text{-Ag}_{\text{casca}}$ , devido às propriedades de segregação da Ag em relação ao cobre.

O deslocamento do centro da banda d do cobre promovido pela adição de Ag ao catalisador a base de Cu, diminui a reatividade do cobre metálico e aumenta a reatividade da prata metálica segundo Larsen e Chorkendorff (1999). A diminuição da densidade eletrônica das partículas de cobre com o aumento do teor de Ag nos catalisadores  $x\text{Cu-}y\text{Ag/Zr}$ , verificada por DRIFTS-CO e XPS, pode influenciar diretamente nas propriedades de adsorção/dessorção das espécies quando em reação. Sugere-se que a diminuição da densidade eletrônica do cobre favoreça uma adsorção mais fraca das espécies acila sobre os sítios  $\text{Cu}^0$  superficiais o que resulta em maior mobilidade destas espécies. Entretanto, esta maior mobilidade das espécies acila provavelmente não favorece a condensação da espécie acila com a espécie etóxido na interface metal-óxido, como consequência a atividade para a formação de acetato de etila diminui. Logo, a reação de desidrogenação do etanol será beneficiada, assim maior quantidade de acetaldeído será formada. Os resultados dos testes catalíticos (Tabela 5.4) mostraram que para os catalisadores  $x\text{Cu-}y\text{Ag/Zr}$ , que apresentam elevado teor de prata, há maior formação de acetaldeído.

É de extrema importância ressaltar que a adição de Ag aos catalisadores de cobre suportados em zircônia resultou em diferentes composições de espécies  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$  na superfície do catalisador. Logo, verificou-se que a razão de espécies  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  sobre a superfície do catalisador afeta diretamente a distribuição dos produtos, ou seja, as propriedades catalíticas

na transformação direta do etanol em acetato de etila. Uma discussão detalhada sobre esta influência será realizada no próximo capítulo.

### *Conclusão parcial*

A variação do teor de prata nos catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  ocasionou a predominância de espécies  $\text{Cu}^+$  em relação às espécies  $\text{Cu}^0$  na superfície dos catalisadores, tornando-os mais seletivos para a desidrogenação do etanol. A diminuição da atividade para a formação de acetato de etila com o aumento do teor de Ag nos catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  possivelmente deve-se a um deslocamento do centro da banda d do cobre, resultando em um decréscimo na densidade eletrônica na superfície e da concentração de espécies tipo acila para formação do acetato de etila. A formação de sítios altamente seletivos a acetato de etila consiste na razão ótima de espécies  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ , e principalmente de sítios interfaciais  $\text{Cu}^0/\text{ZrO}_2$ . A formação de acetato de etila sobre o catalisador  $2\text{Ag}/\text{Zr}$  provavelmente, está também relacionada com o equilíbrio de espécies  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  e a formação de sítios interfaciais  $\text{Ag}^0-\text{ZrO}_2$ . Logo, para os catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  a seletividade a acetato de etila resulta da contribuição do cobre e da prata associadas às propriedades ácido/base intrínseca do suporte  $\text{ZrO}_2$  monoclínica.

## **5.2. Influência da dispersão das espécies ativas de cobre suportadas em $ZrO_2/Al_2O_3$ na transformação direta do etanol em acetato de etila**

Nesse capítulo será realizada uma discussão a respeito da influência do teor de cobre nas propriedades eletrônicas do metal e estruturais do suporte, devido a utilização do suporte  $\gamma-Al_2O_3$ , para os catalisadores  $xCu/30Zr/Al$  avaliados na transformação direta do etanol em acetato de etila. Os suportes e os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas com a finalidade de elucidar a formação de interface metal-óxido e suas implicações no comportamento catalítico na transformação do etanol.



## 5.2.1. Caracterização dos catalisadores

### 5.2.1.1. Análise termogravimétrica (ATG)

A técnica ATG foi utilizada com a finalidade de estabelecer uma temperatura para o tratamento térmico dos precursores dos suportes por meio da análise da remoção de água e decomposição componentes orgânicos. Além disso, é permitido também monitorar possíveis transições de fase cristalina.

Os resultados de termogravimetria (TG) contendo as curvas de perda de massa (%) e termogravimetria derivada (DTG) para a boemita, precursor do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e  $30\text{Zr/Al}$ , estão apresentados nas Figura 5.15 e Figura 5.16.

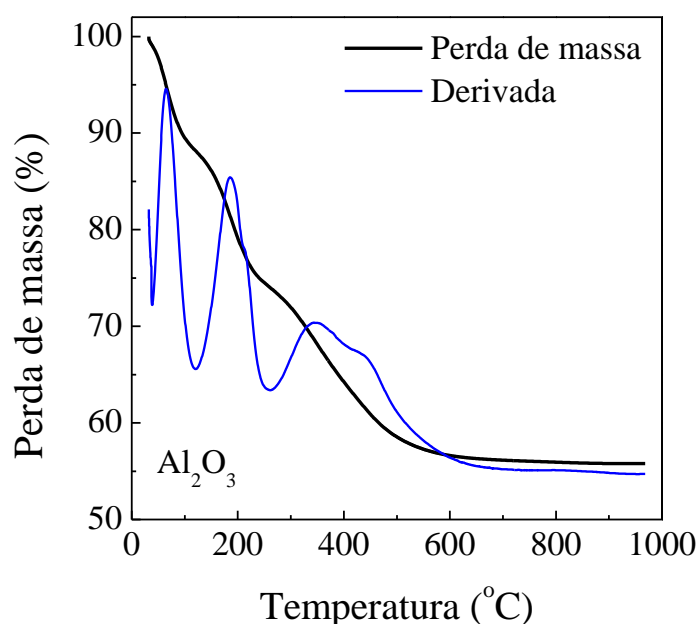


FIGURA 5. 15 – Termogravimetria do precursor do suporte alumina.

A partir da Figura 5.15 é possível verificar que a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta quatro regiões de perda de massa bem características de uma estrutura do tipo boemita [Zhao et al., 2008]. A primeira região de perda de massa, de 30 até em torno de  $110^\circ\text{C}$ , é atribuída a eliminação de solventes orgânicos e água

fisicamente adsorvida. A segunda região, entre 110 e 230 °C, é relacionada a dessorção de solvente orgânicos e água quimicamente adsorvidos.

A terceira região, entre 230 e 340 °C, está associada a desidroxilação dos precursores dos suportes. E por último, a quarta região, entre 340 e 560 °C, está relacionada com a transição de fase  $\text{AlOOH}$  para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Após a formação da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , não foram observadas grandes variações na curva de TG até 1000 °C. Entretanto, devido a ausência dos dados de DTA não se pode inferir a respeito de uma possível transformação de fase gama para alfa alumina, a qual é verificada por meio de uma pico exotérmico e não apresenta perda de massa (muda apenas a coordenação do Al). A síntese da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  realizada neste presente trabalho apresenta grande semelhança com a sintetizada por Cassinelli (2010). Segundo o autor, por meio da análise dos dados de TG e DTA, foi possível concluir que o método sol-gel de síntese da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta a vantagem de o material obtido apresentar estabilidade térmica até 1000 °C.

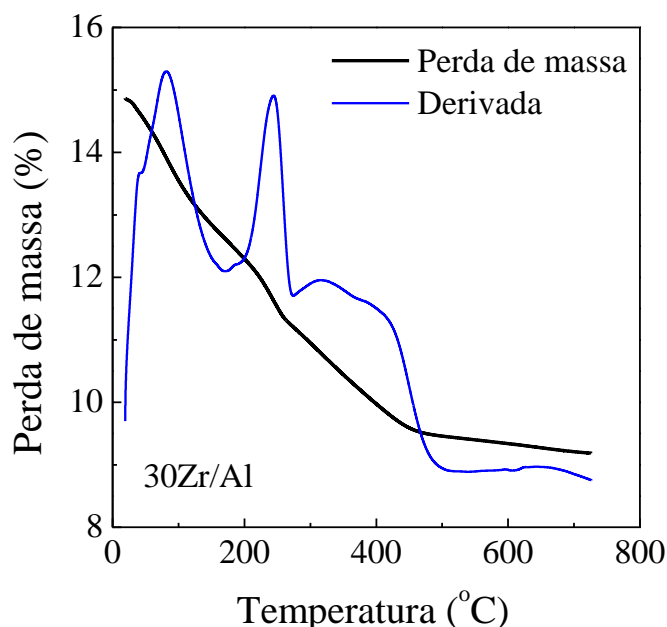


FIGURA 5. 16 – Termogravimetria do precursor do suporte 30Zr/Al.

O precursor do suporte 30Zr/Al (Figura 5.16) apresenta três regiões de perda de massa, sendo a primeira (30 a 120 °C) e a segunda (120 a 250 °C) associadas a remoção de água e solvente orgânico fisicamente e quimicamente

adsorvidos, respectivamente. A terceira região, entre 250 e 450 °C, consiste na decomposição do nitrato de zirconila ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ) para a formação da  $ZrO_2$ .

De posse destes resultados, conclui-se que seria necessário realizar um tratamento térmico nos precursores dos suportes em uma temperatura suficiente para a total remoção de solventes orgânicos para a  $Al_2O_3$  (550 °C) e nitratos para o suporte 30Zr/Al (500 °C).

### 5.2.1.2. Propriedades texturais

A Figura 5.17 e Figura 5.18 apresentam as isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C para os suportes  $Al_2O_3$  e 30Zr/Al e para os catalisadores  $xCu/30Zr/Al$ .

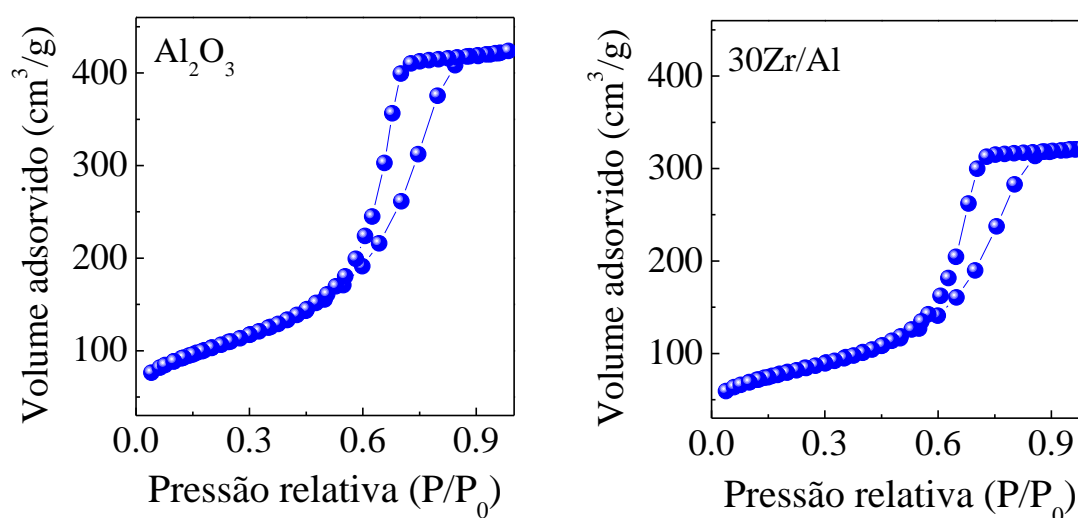


FIGURA 5. 17 – Isotermas de adsorção e dessorção para os suportes  $Al_2O_3$  e 30Zr/Al.

De acordo com a Figura 5.17 e Figura 5.18 A-F os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV, [Schmal, 2011; Ciola, 1981] e histerese tipo H2, classificação IUPAC, típicas de materiais mesoporosos (2-50 nm), como a  $\gamma-Al_2O_3$ ; obtida quando ocorre condensação capilar, em que observa-se a formação de monocamada seguida a adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma.

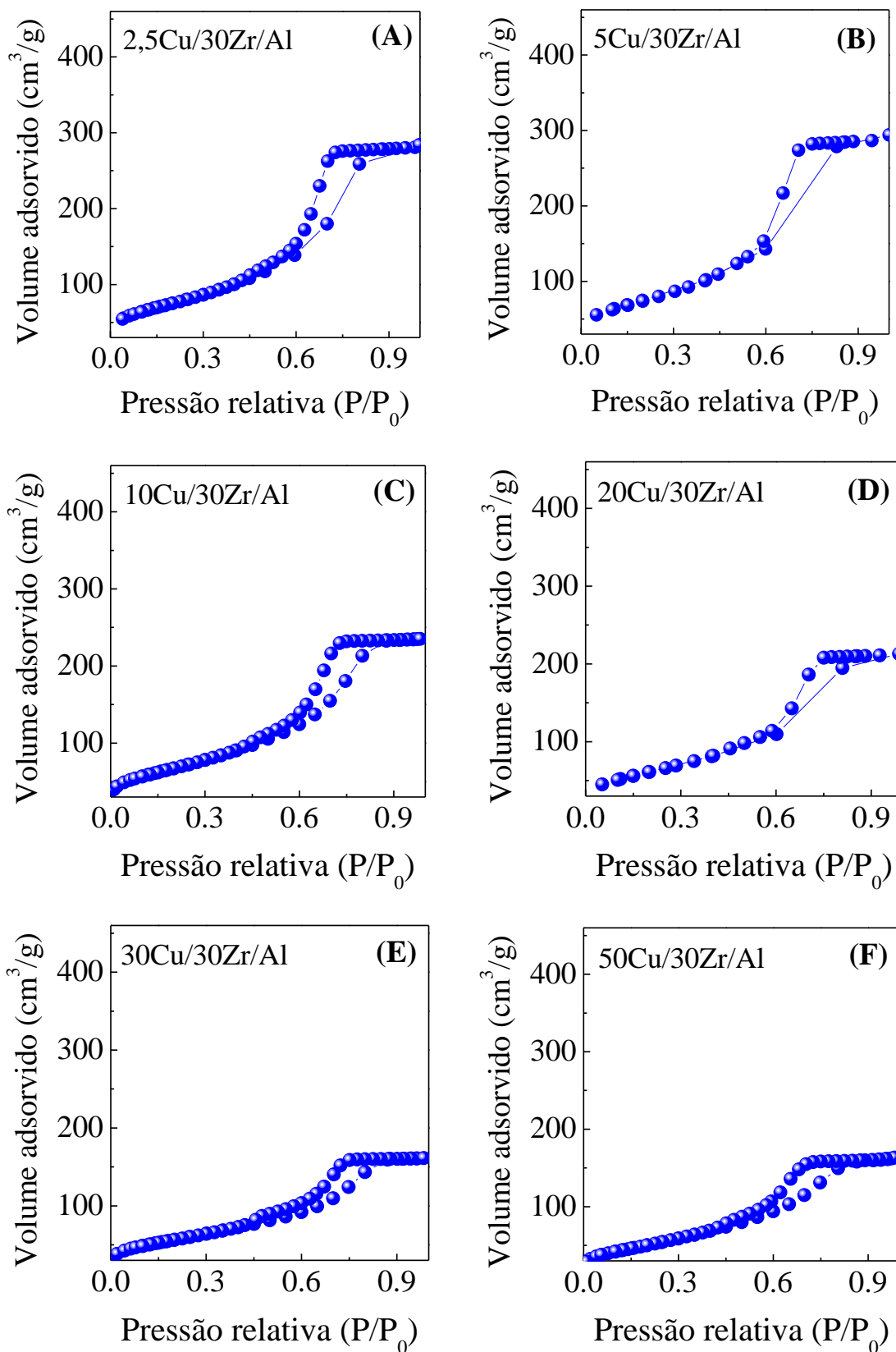


FIGURA 5. 18 – Isothermas de adsorção e dessorção para os catalisadores (A) 2,5Cu/30Zr/Al, (B) 5Cu/30Zr/Al, (C) 10Cu/30Zr/Al, (D) 20Cu/30Zr/Al, (E) 30Cu/30Zr/Al e (F) 50Cu/30Zr/Al.

A histerese do tipo H2 está associado a materiais com formato de poro do tipo garrafa-tinteiro, onde a curva de dessorção é quase vertical, sendo associada aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação do gás nos poros como um gargalo estreito, em forma de garrafa e interior mais alargado. Para o suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , quando  $P/P_0=0,8$ , começa a condensação capilar e para  $P/P_0=0,6$ , tem-se o fenômeno inverso o da dessorção.

Os resultados de área superficial específica, volume de poros e diâmetro do poro para catalisadores  $10\text{Cu}/\text{t-Zr}$ ,  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  e  $10\text{Cu}/\text{Al}$  estão apresentados na Tabela 5.5.

TABELA 5. 5 – Área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ), volume dos poros ( $V_p$ ), diâmetro dos poros ( $D_p$ ), dispersão aparente do Cu ( $D_{\text{Cu}}$ ) e área superficial do Cu metálico ( $AS_{\text{Cu}}$ ) para os suportes e catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ ,  $10\text{Cu}/\text{Al}$ ,  $10\text{Cu}/\text{t-Zr}$  e

$\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{t-ZrO}_2$  pura

Catalisador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}_{30\text{Zr}/\text{Al}}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ )	$D_p$ (nm)	$D_{\text{Cu}}^*$ (%)	$AS_{\text{Cu}}^*$ ( $\text{m}^2_{\text{Cu}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	370 ( $\pm 0,5$ )	370	--	0,65	6,0	--	--
$30\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	313 ( $\pm 0,5$ )	447	--	0,43	5,0	--	--
$2,5\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$	275 ( $\pm 0,4$ )	--	282	0,43	5,0	68	11
$5\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$	269 ( $\pm 0,8$ )	--	283	0,43	4,7	88	28
$10\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$	242 ( $\pm 0,9$ )	--	269	0,35	5,2	79	54
$20\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$	221 ( $\pm 1,2$ )	--	276	0,33	4,8	74	99
$30\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$	202 ( $\pm 0,6$ )	--	288	0,23	5,0	52	101
$50\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$	180 ( $\pm 0,9$ )	--	360	0,24	4,8	30	97
$10\text{Cu}/\text{Al}$	315 ( $\pm 0,4$ )	--	--	0,56	6,1	89	45
$\text{t-ZrO}_2$	152 ( $\pm 1,0$ )	--	--	0,18	4,4	--	--
$10\text{Cu}/\text{t-Zr}$	119 ( $\pm 1,2$ )	--	--	0,15	4,6	56	36

\*Determinado por decomposição de  $\text{N}_2\text{O}$ .

A área superficial da alumina é  $370 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ , sendo que após a impregnação com teor de 30 % de  $\text{ZrO}_2$  a área decai para  $313 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ . Quando estes resultados são expostos em função do suporte alumina ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) (Tabela 5.5) é possível evidenciar a contribuição da  $\text{ZrO}_2$  no aumento da área superficial, pois para o suporte  $30\text{Zr}/\text{Al}$  tem-se a área superficial de  $447 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  e para o

suporte alumina  $370 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Este aumento de  $77 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  é indicativo que a zircônia encontra-se em grande parte aglomerada na superfície da alumina.

Os resultados apresentados na Tabela 5.5 mostram que a área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ) e o volume de poros decrescem com o aumento do teor do Cu suportado se comparados com o suporte. Entretanto, quando estes dados são expostos em função do suporte ( $\text{m}^2/\text{g}_{30\text{Zr}/\text{Al}}$ ) é possível verificar que para teores acima de 10 %, e principalmente para o catalisador 50Cu/30Al/Zr, tem-se um aumento da área superficial decorrente do preenchimento dos poros e formação de cobre segregado na superfície do suporte, que devido à sua porosidade contribui para o aumento da área superficial.

A adição de 2,5 e 5 % de Cu sobre 30Zr/Al ocasionou diminuição apenas na área superficial, indicando que para estes catalisadores a deposição do CuO ocorreu somente na superfície do suporte, ao passo que para teores acima de 5 % de Cu suportado foi verificado, além do decréscimo da área superficial, o decréscimo do volume de poros. Sugere-se que com o aumento do teor de Cu suportado em 30Zr/Al tem-se inicialmente a deposição de Cu nas paredes dos poros do suporte. Já para altos teores de Cu suportado, o decréscimo da área superficial específica observado pode ser atribuído ao bloqueio dos poros.

O catalisador 10Cu/Al apresenta maior área superficial, quando comparado com 10Cu/30Zr/Al devido à ausência de zircônia neste catalisador. Já o catalisador 10Cu/t-Zr apresenta a menor área superficial quando comparados com os demais devido à baixa área da zircônia tetragonal ( $160,2 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ ).

Os dados de dispersão aparente e área superficial do Cu metálico foram obtidos via decomposição do  $\text{N}_2\text{O}$  sobre os catalisadores previamente reduzidos. Para a série de catalisadores é possível verificar que a dispersão aparente apresenta um valor máximo, sendo este para o catalisador 5Cu/30Zr/Al

para a série de catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ . Para teores acima de 5 % de Cu a dispersão aparente decresceu à medida que se aumentou o teor de cobre devido ao aumento do recobrimento do suporte  $30\text{Zr}/\text{Al}$  pela fase ativa.

Os dados de área superficial de Cu metálico mostraram o aumento do teor de cobre proporcionou o aumento da  $AS_{\text{Cu}}$  para teores de até 30 % de Cu. Para o catalisador  $50\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  foi verificado um decréscimo em relação à tendência observada para a série sendo atribuído possivelmente à formação de CuO segregado, com maior tamanho de partícula.

### 5.2.1.3. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X para o precursor AlOOH (boemita) e para o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  estão apresentados na Figura 5.19.

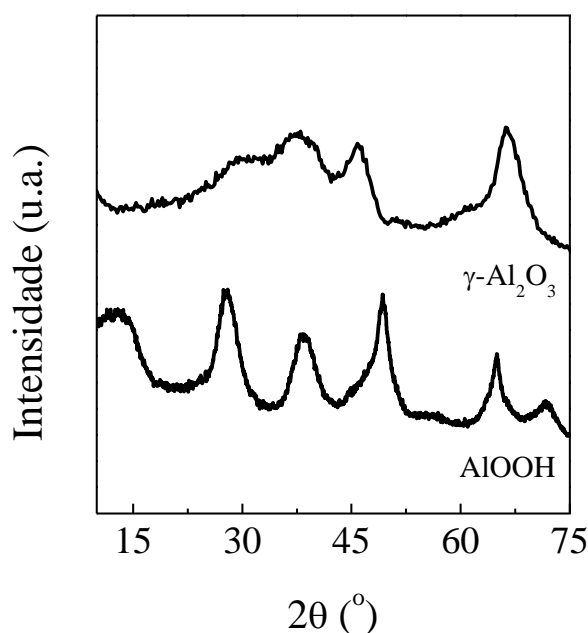


FIGURA 5. 19 – DRX para o precursor AlOOH (boemita) e para o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Os picos de difração do precursor AlOOH estão relacionados com a formação de uma estrutura do tipo pseudo-boemita, comumente denominada boemita [Lebihan et al., 1994]. De acordo com a literatura [Rinaldi e Schuchardt, 2005], a boemita apresentada possui uma camada em octaedros com

átomos de alumínio próximos ao centro e oxigênio e hidroxilas em seus vértices. Ligações de hidrogênio mantêm estas camadas ligadas. Após a calcinação da boemita em ar sintético, obteve-se a alumina com picos de difração relacionados apenas com a estrutura  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na forma cúbica em  $2\theta = 27,7; 38,4; 49,3$  e  $64,9^\circ$  [Dumeignil et al., 2003] (Figura 5.19). Desta forma, o método sol-gel utilizado para a preparação e o tratamento térmico realizado para a boemita mostraram ser eficazes para a obtenção da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

A Figura 5.20 apresenta os difratogramas de raios X para os suportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e t-ZrO<sub>2</sub> e para os catalisadores 10Cu/Al e 10Cu/t-Zr.

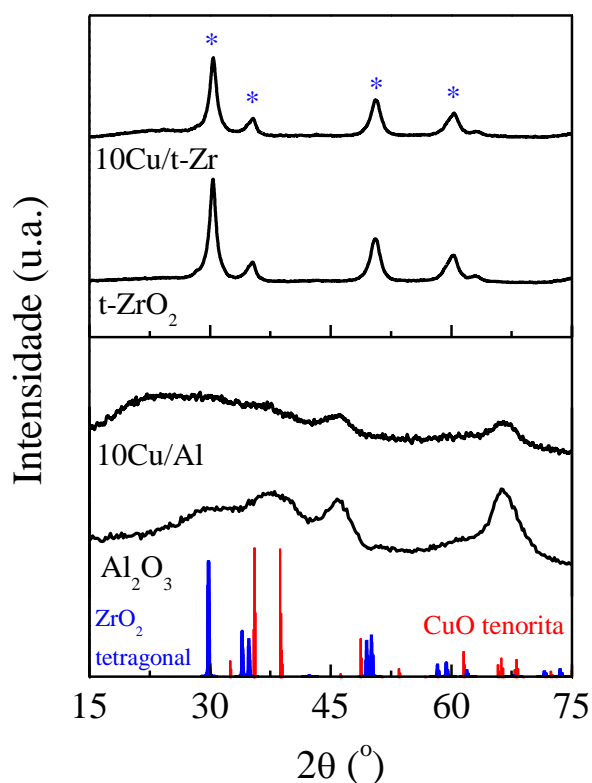


FIGURA 5. 20 – DRX para catalisadores de Cu/Al e Cu/t-Zr.

De acordo com Figura 5.20 é possível verificar, com o auxílio do padrão CuO tenorita, que a adição de 10 % de Cu sobre os suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e t-ZrO<sub>2</sub> não resultou em picos de difração referentes a fase CuO tenorita em adição aos picos do suporte. Portanto, para este catalisadores tem-se a presença de CuO altamente disperso sobre a superfície.



Os difratogramas de raios X para as amostras de CuO suportadas em  $ZrO_2/Al_2O_3$  estão apresentados na Figura 5.21. Para comparação os padrões de difração da  $ZrO_2$  na fase tetragonal e CuO na fase tenorita também estão dispostos na Figura 5.21.

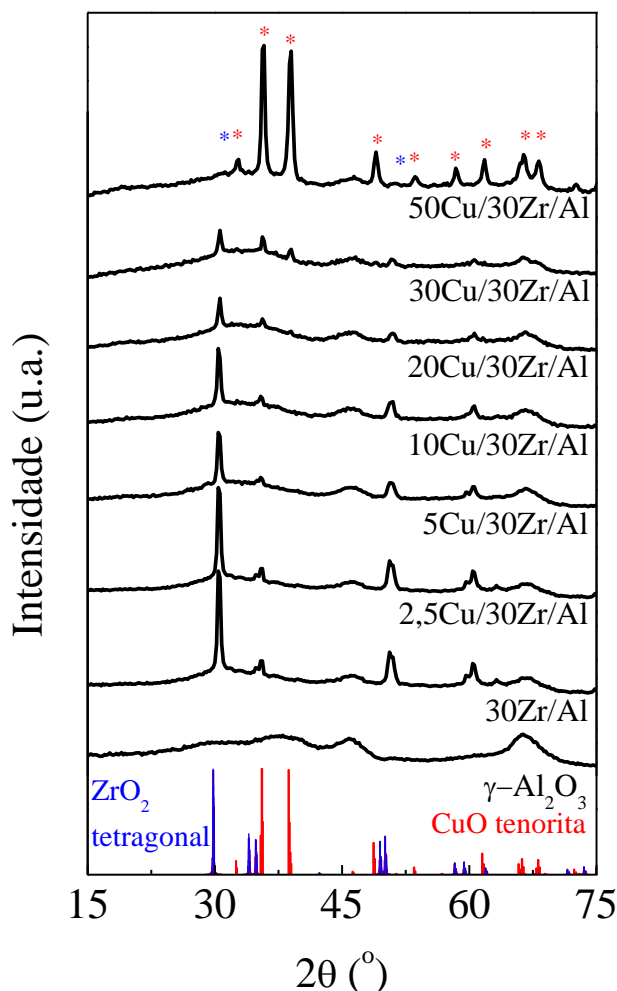


FIGURA 5. 21 – DRX para catalisadores de  $xCu/30Zr/Al$ ,  $ZrO_2/Al_2O_3$  e  $\gamma-Al_2O_3$ .

A alumina sintetizada neste trabalho corresponde à fase  $\gamma-Al_2O_3$ , como discutido anteriormente. Após a deposição da  $ZrO_2$  sobre a alumina, foram verificados picos de difração em  $2\theta = 30,3; 35,2; 50,6$  e  $60,2^\circ$  (Figura 5.21). Estes picos de difração quando comparados com o os dados do padrão JCPDS (cartão N°. 170923) são atribuídos à fase tetragonal da zircônia ( $t-ZrO_2$ ). Não há indícios da presença da fase monoclinica ou da fase cúbica em adição

aos picos da fase tetragonal da  $ZrO_2$ . Para teores abaixo de 50% de Cu suportado, é possível verificar picos de difração referentes à fase tetragonal da zircônia, sendo que as intensidades dos picos diminuem com o aumento do teor de cobre. Sugere-se que esta diminuição seja decorrente da maior absorção de raios X com o aumento do teor de cobre, já que a fonte de raios X utilizada é a  $Cu K\alpha$ .

O CuO mássico apresenta como principais picos de difração  $2\theta = 32,6; 35,6; 38,6; 48,8; 53,6; 61,6; 66,4; 68,1; 72,3$  e  $75,1^\circ$  que correspondem à fase cristalina do CuO fase tenorita (JCPDS cartão N<sup>o</sup>. 481548) (Figura 5.21). Os difratogramas de raios X para os catalisadores de  $xCu/30Zr/Al$  com teor de cobre abaixo de 20 % de Cu suportado não apresentam picos de difração referentes à fase tenorita do CuO. Isto significa a presença de uma superfície altamente dispersa composta pelo CuO sobre a superfície do suporte  $ZrO_2/Al_2O_3$  provavelmente na forma de pequenos cristalitos com diâmetro inferior a 4 nm, os quais estão abaixo do limite de detecção da técnica de DRX.

Entretanto, o aumento do teor de cobre (acima de 20 % de Cu suportado) implica no aparecimento picos de difração referentes à fase cristalina do CuO tenorita em  $2\theta = 35,4; 38,7; 48,7; 58,3; 61,5; 66,1$  e  $68,1^\circ$ , o que sugere a aglomeração do CuO. Os catalisadores  $20Cu/30Zr/Al$  e  $30Cu/30Zr/Al$  apresentam picos referentes a fase de CuO de baixa intensidade, o que indica uma pequena aglomeração do CuO nestes catalisadores, ao passo que, para o catalisador  $50Cu/30Zr/Al$  tem-se maior intensidade dos picos de difração do CuO suportado, o que claramente sugere o aumento da cristalinidade e formação de CuO mássico para altos teores de CuO suportado.

Além disso, os difratogramas de raios X (Figura 5.21) não indicaram a presença de picos de difração característicos da formação de fase de óxido misto entre CuO e o suporte  $ZrO_2/Al_2O_3$ .

#### 5.2.1.4. Redução à temperatura programada (TPR)

Os perfis de redução à temperatura programada fornecem informações sobre a dispersão das espécies da fase ativa sobre o suporte e a interação entre o metal e o suporte.

O perfil de redução a temperatura programada para o CuO padrão está apresentado a Figura 5.22.

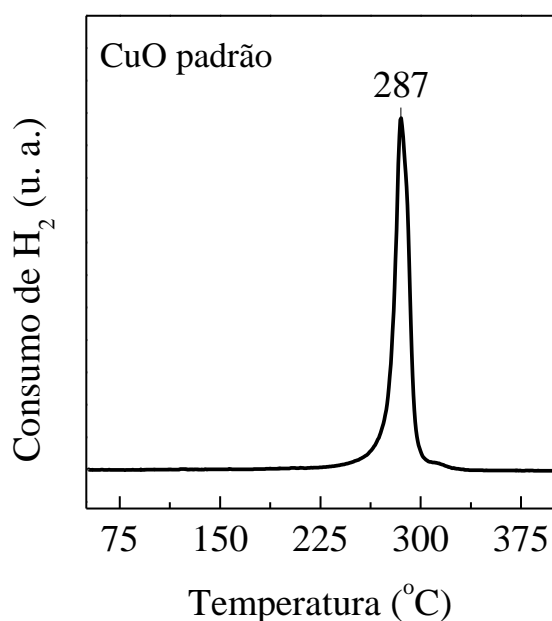


FIGURA 5. 22 – Perfil de redução do CuO padrão.

O cobre mássico apresenta um pico de redução bem definido em 287 °C (Figura 5.22).

Os perfis de redução para os catalisadores de  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ ,  $\text{Cu}/\text{Al}$  e  $\text{Cu}/\text{t-Zr}$  calcinados estão apresentados na Figura 5.23 A e B. Após suportadas em  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a temperatura de redução do CuO decresce significativamente (Figura 5.23 A e B). Sugere-se que os picos em menor temperatura resultam da redução de partículas muito pequenas que estão altamente dispersas no suporte  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  quando comparado com o CuO mássico [Sagar et al., 2006]. A facilidade de redução do óxido de cobre suportado quando comparado com o CuO mássico, pode ser devido a interação entre o suporte e as partículas de

cobre dispersas. Ademais, isto também pode ser explicado pela elevada dispersão, a qual gera uma grande área de superfície reativa e, portanto, uma grande concentração de defeitos nos quais a ativação pode ocorrer [Kim et al., 2003].

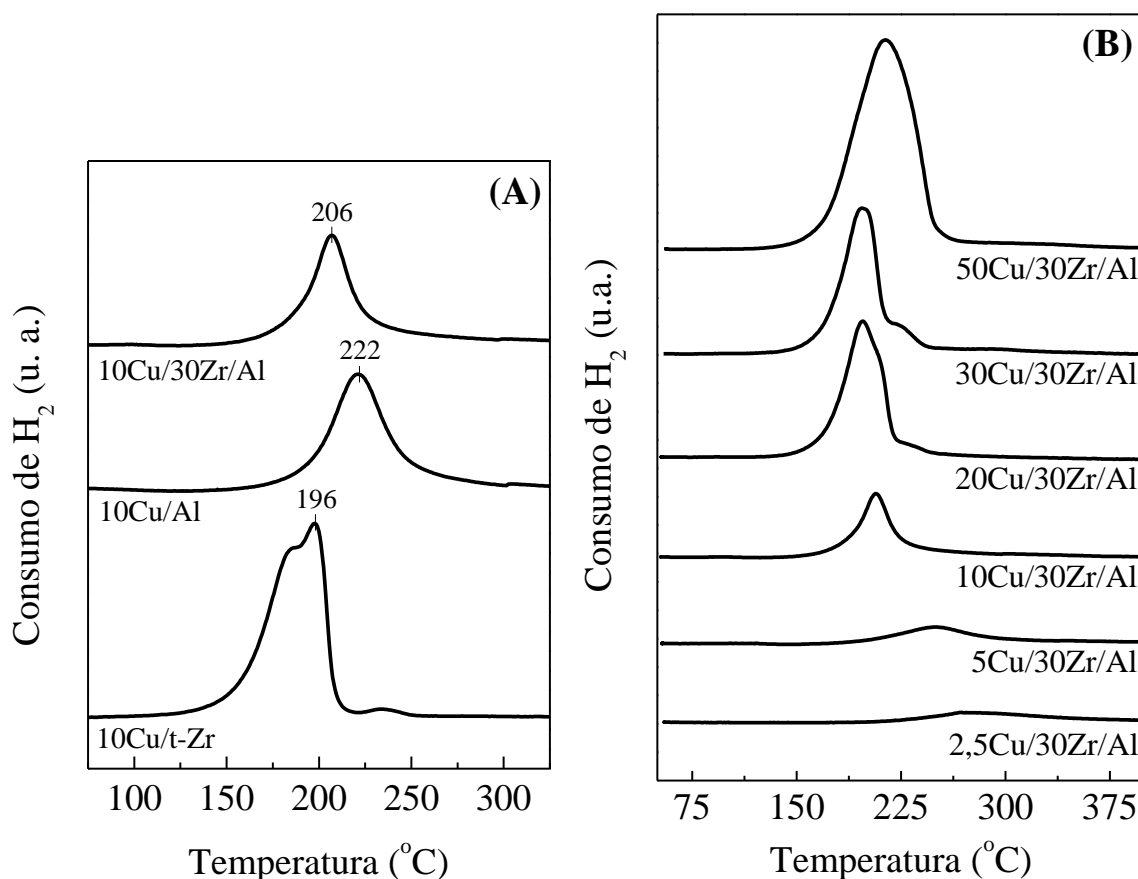


FIGURA 5. 23 – Perfis de redução para catalisadores 10Cu/Al, 10Cu/30Zr/Al e 10Cu/t-Zr (A) e  $x$ Cu/30Zr/Al (B) com diferentes teores de cobre.

De acordo com a Figura 5.23 A, é possível verificar a diferença dos perfis de redução das espécies de cobre em diferentes suportes. Para o catalisador 10Cu/Zr tem-se duas regiões de redução, as espécies que se reduzem a baixa temperaturas (196 °C) são atribuídas ao CuO altamente disperso no suporte, sendo que a redução do CuO interfacial é induzida devido à presença de sítios vacantes de oxigênio na superfície da ZrO<sub>2</sub>, ao passo que, as espécies que se reduzem a elevadas temperaturas (235 °C) estão associadas à presença de CuO mássico. Para os catalisadores 10Cu/Al e 10Cu/30Zr/Al tem-se apenas um

pico de redução atribuído ao CuO altamente disperso no suporte. Entretanto de acordo com a Tabela 5.5, o catalisador 10Cu/Al apresenta maior dispersão quando comparado com 10Cu/30Zr/Al.

TABELA 5. 6 – Consumo de hidrogênio para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ , 10Cu/Al e 10Cu/t-Zr durante o ensaio de TPR

<b>Catalisador</b>	<b>T<sub>max</sub> (°C)</b>	<b>Consumo de H<sub>2</sub> (<math>\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}</math>)</b>
2,5Cu/30Zr/Al	282	617,9
5Cu/30Zr/Al	250	675,0
10Cu/30Zr/Al	206	1068,9
20Cu/30Zr/Al	196	2326,1
30Cu/30Zr/Al	196	3512,3
50Cu/30Zr/Al	215	5204,1
10Cu/Al	222	1368,3
10Cu/t-Zr	196	2060,6

Entretanto, para o catalisador 10Cu/30Zr/Al é possível inferir que este se reduz em menor temperatura (206 °C) quando comparado com 10Cu/Al (222 °C), sugerindo uma interação do cobre com a zircônia. De acordo com a literatura [Yang et al., 2010; Rhodes e Bell, 2005; Sagar et al., 2006], o CuO tem sua redução facilitada quando suportado em ZrO<sub>2</sub>, sendo atribuída à presença de vacância aniônicas neste suporte que ativam o H<sub>2</sub> à hidrogênio atômico na interface com o cobre, sendo assim, o hidrogênio ativado pode ser transferido por difusão para a superfície do CuO. Como é possível verificar na Tabela 5.6, para o catalisador 10Cu/30Zr/Al tem-se menor consumo de hidrogênio quando comparado com 10Cu/Al, possivelmente devido a maior facilidade para a ativação do hidrogênio nas vacâncias da zircônia.

De acordo com a Figura 5.23 B é possível verificar que as espécies de óxido de cobre quando suportadas em ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibem diferentes perfis de redução em relação ao CuO mássico não suportado. Para os catalisadores com teores de 2,5 e 5 % Cu suportado, sugere-se que o cobre esteja altamente

disperso na forma de pequenas partículas ou íons isolados, os quais interagem fortemente com o suporte  $ZrO_2/Al_2O_3$  sendo necessária elevada temperatura para sua redução, 282 e 250 °C respectivamente. É também possível que para baixos teores de Cu suportado, a redução do CuO necessite da difusão de  $H_2$  dentro da rede, ou a difusão do oxigênio da rede para a superfície [Sagar et al., 2006].

Com o aumento do teor de cobre, até 30 % de Cu suportado, tem-se o deslocamento da temperatura máxima de redução ( $T_{max}$ ) (Tabela 5.6) para regiões de menor temperatura de redução devido à interação do CuO com  $ZrO_2$ , que facilita a redução CuO devido a presença de vacâncias aniônicas em sua superfície [Sagar et al., 2006; Chary et al., 2007].

É importante notar que para os catalisadores com 20 e 30 % de Cu suportado, embora apresentem um pico a menor temperatura de redução (196 °C), tem-se a presença de um ombro em 225 °C, na região de maior temperatura de redução. Os picos de baixa temperatura de redução são atribuídos ao CuO altamente disperso no suporte que pode ter sua redução facilitada na interface metal-óxido pelas vacâncias aniônicas do suporte  $ZrO_2$ . Já as espécies que se reduzem a maior temperatura estão associadas com a presença de CuO mássico. Estes resultados estão em concordância com os obtidos para o DRX destes catalisadores (Figura 5.21), onde é possível verificar a segregação do CuO para teores acima de 20 % de Cu.

Para a amostra com alto teor de cobre, 50 % de CuO em massa, tem-se um alargamento do pico e seu deslocamento da  $T_{max}$  para regiões de maior temperatura (Tabela 5.6), sugere-se que seja devido ao aumento da cristalinidade do CuO com o aumento teor de cobre, como evidenciado nos resultados de DRX. É possível verificar também que com o aumento do teor de Cu tem-se um aumento do consumo de hidrogênio durante a redução (Tabela 5.6).

### 5.2.1.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Dentre as várias técnicas de análises espectroscópicas, o XPS tem uma contribuição importante por permitir a caracterização superficial do material de forma que informações a cerca do estado de oxidação e do ambiente químico podem ser obtidas. Os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  foram investigados por XPS e as seguintes regiões espectrais foram medidas: Cu 2p, Cu Auger, Zr 3d, Al 2p e O 1s.

A Figura 5.24 A e B e Figura 5.25 apresentam os espectros de XPS para a série de catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  calcinadas e reduzidas, na região espectral no nível eletrônico do Cu 2p e Cu Auger ( $\text{Cu L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ ), respectivamente.

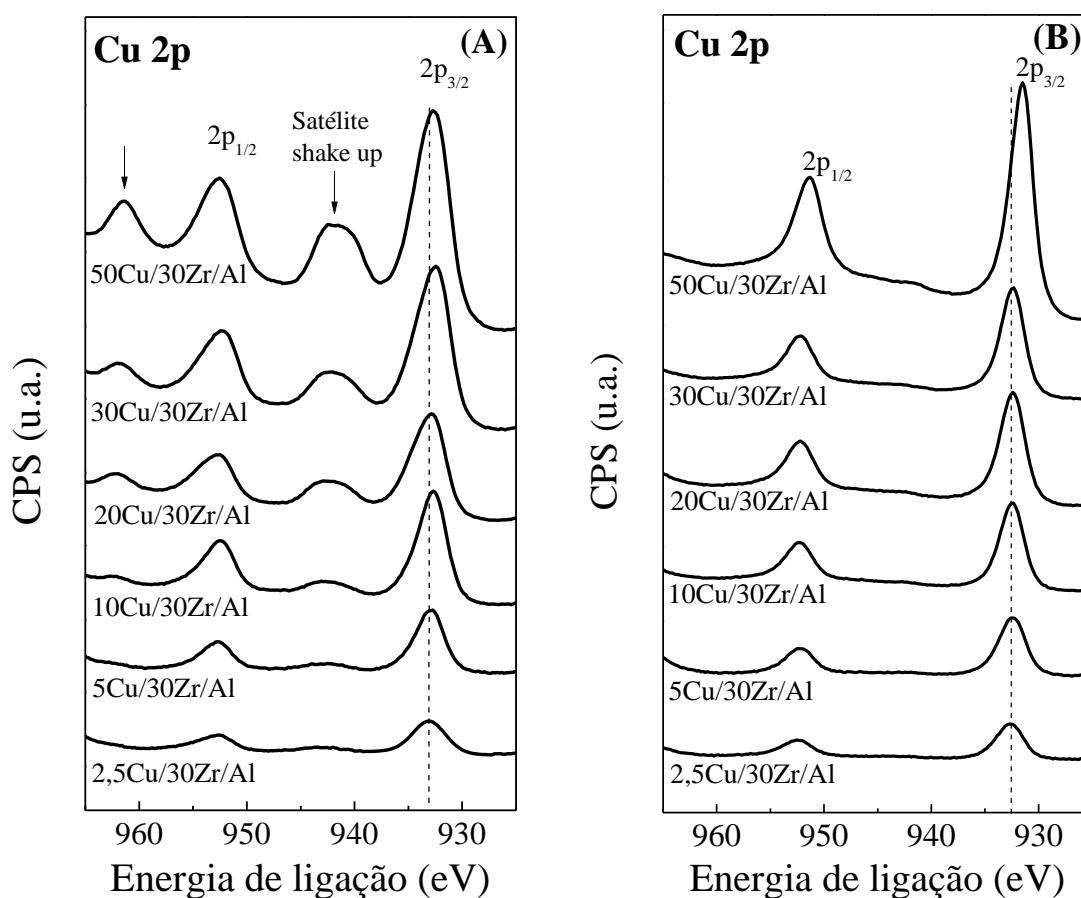


FIGURA 5. 24 – Espectros de XPS para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  na região do Cu 2p calcinados (A) e reduzidos (B).

É possível verificar, na Figura 5.24 B, que após a redução dos catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  o sinal referente ao pico *shake up* do  $\text{Cu } 2p_{1/2}$  e  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  desaparecem, indicando a ausência de espécies  $\text{Cu}^{2+}$ . Para o catalisador  $2,5\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  reduzido tem-se que a energia de ligação para o pico principal do  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  é em torno de 932,8 eV.

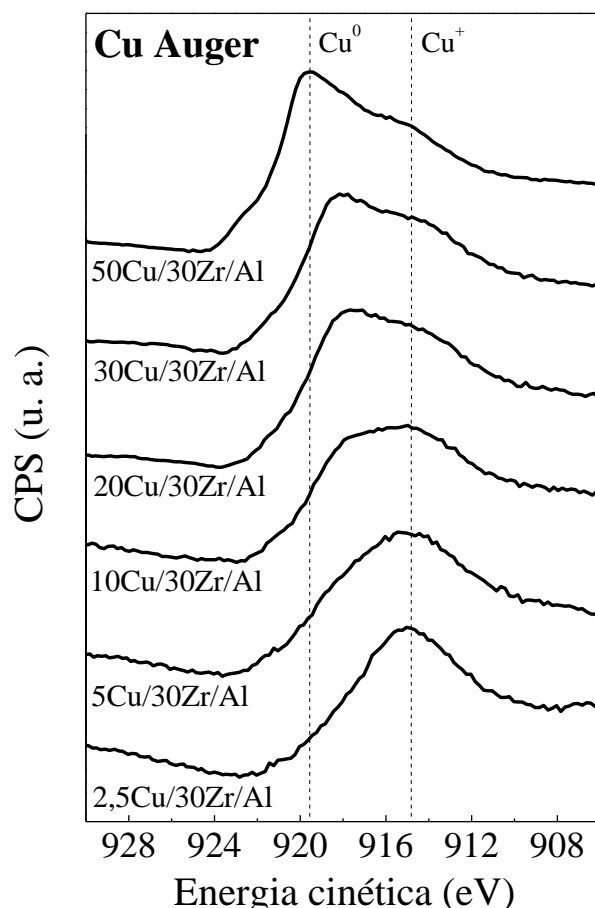


FIGURA 5. 25 – Espectros de XPS para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  reduzidos na região do Cu Auger.

Os parâmetros dos espectros da região Cu 2p e Cu Auger estão resumidos na Tabela 5.7. Os valores de energia de ligação para os níveis eletrônicos  $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ,  $\text{Zr } 3d_{5/2}$ , assim como os valores da largura a meia altura (FWHM) para  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  estão expostos na Tabela 5.7. Na calibração foi utilizada como referência o pico C 1s que possui energia de ligação 284,5 eV.



É evidente, para esta série de catalisadores, o decréscimo da energia de ligação do pico principal do Cu 2p<sub>3/2</sub> com o aumento do teor de cobre, de 932,8 eV para 931,7 eV (Tabela 5.7), provavelmente devido à transferência eletrônica do Cu para o suporte. A largura a meia altura (FWHM) do Cu 2p<sub>3/2</sub> está entre 2,2 - 2,8 eV, o que significa a presença de pelo menos dois tipos de espécies de cobre na superfície em diferentes ambientes químicos [Freitas et al., 2014]. Como consequência, a presença de traços de espécies como Cu<sup>+</sup> em catalisadores reduzidos não pode ser descartada. Isto se deve ao fato de a energia de ligação do Cu<sup>+</sup> se sobrepor ao do Cu<sup>0</sup> no nível eletrônico Cu 2p.

TABELA 5. 7 – Parâmetros de XPS para o nível eletrônico Cu 2p para os catalisadores xCu/30Zr/Al e razões atômicas Cu 2p/(Zr 3d + Al 2p)

<b>Catalisador</b>	<b>BE do Cu 2p<sub>3/2</sub> (eV)</b>	<b>KE do Cu Auger (eV)</b>	<b>α<sub>Cu</sub> (eV)</b>	<b>Cu 2p/Zr 3d+ Al 2p**</b>
2,5Cu/30Zr/Al	932,8 (2,8)*	914,8	1847,6	0,07
5Cu/30Zr/Al	932,6 (2,8)	914,8	1847,4	0,11
10Cu/30Zr/Al	932,5 (2,6)	917,8/914,8	1850,3/1847,3	0,25
20Cu/30Zr/Al	932,4(2,4)	917,9/914,8	1850,3/1847,2	0,33
30Cu/30Zr/Al	932,4 (2,4)	918,2/914,8	1850,6/1847,2	0,48
50Cu/30Zr/Al	931,7 (2,2)	919,5	1851,2	0,97

\* Largura a meia altura (FWHM)

\*\* Suporte= soma das áreas (Zr 3d+ Al 2p)

Após análise cuidadosa dos espectros do Cu Auger (Figura 5.25), verifica-se uma notável diferença na forma e posição do pico Auger do Cu, com o aumento do teor de cobre suportado. Picos em 919,5-917,8 eV e 914,8 eV (Tabela 5.7) são atribuídos a presença de Cu<sup>0</sup> e Cu<sup>+</sup>, respectivamente [Freitas et al., 2014; Sato et al., 2013; Espinós et al., 2002]. Para baixos teores de Cu suportado (2,5 e 5 % de Cu) a posição do pico do Cu Auger encontra-se em torno de 914,8 eV, com o aumento do teor de cobre tem-se um deslocamento para regiões de maior energia cinética sendo 919,5 eV para o catalisador 50Cu/30Zr/Al.

Os valores para o parâmetro Auger,  $\alpha_{\text{Cu}}$ , são 1851,2-1850,3 eV e 1847,6 eV, os quais correspondem as espécies  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^+$ , respectivamente (Tabela 5.7). Desta forma, pode-se concluir que para baixos teores de cobre suportado tem-se a predominância de espécies  $\text{Cu}^+$  na superfície do catalisador após a redução. No entanto, para altos teores de cobre suportado tem-se que as espécies  $\text{Cu}^0$  são dominantes. Considerando os teores intermediários da série (10, 20 e 30 % de Cu), sugere-se que exista um equilíbrio entre as espécies  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^+$  na superfície dos catalisadores, conforme apresentado na Figura 5.25.

De acordo com as medidas de XPS realizadas para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ , significantes mudanças nos parâmetros eletrônicos (BE, KE e  $\alpha_{\text{Cu}}$ ) foram encontradas para as espécies  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$  quando suportadas, ou seja dispersas, em comparação as espécies não suportadas (mássicas ou *bulk*). Na Tabela 5.8 estão apresentados os dados da literatura [Espinós et al., 2002] para as espécies de cobre mássico.

TABELA 5. 8 – Parâmetros de XPS para  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}^0$  bulk  
[Espinós et al., 2002]

<b>Bulk</b>	<b>BE do Cu 2p<sub>3/2</sub> (eV)</b>	<b>KE do Cu Auger (eV)</b>	<b><math>\alpha_{\text{Cu}}</math> (eV)</b>
$\text{Cu}^0$	932,7	918,6	1851,3
$\text{Cu}^+$	932,5	916,6	1849,3
$\text{Cu}^{2+}$	933,6	918,0	1851,6

De acordo com os dados expostos acima (Tabela 5.8), a diferença nos parâmetros eletrônicos para as amostras suportadas em relação ao cobre mássico pode estar correlacionada com o grau de dispersão e a influência do suporte. Sugere-se que as possíveis razões para estas diferenças sejam devido a:

- I. mudança do número de coordenação do cobre com a variação do tamanho de partícula;

- II. formação de ligações cruzadas do tipo M-O-M' na interface, onde os íons dos óxidos ligados em ponte devem ter diferentes características eletrônicas quando comparado com o óxido no bulk.

Os espectros de XPS na região espectral no nível eletrônico Zr 3d e do Al 2p para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  reduzidos, estão apresentados na Figura 5.26 A e B, respectivamente.

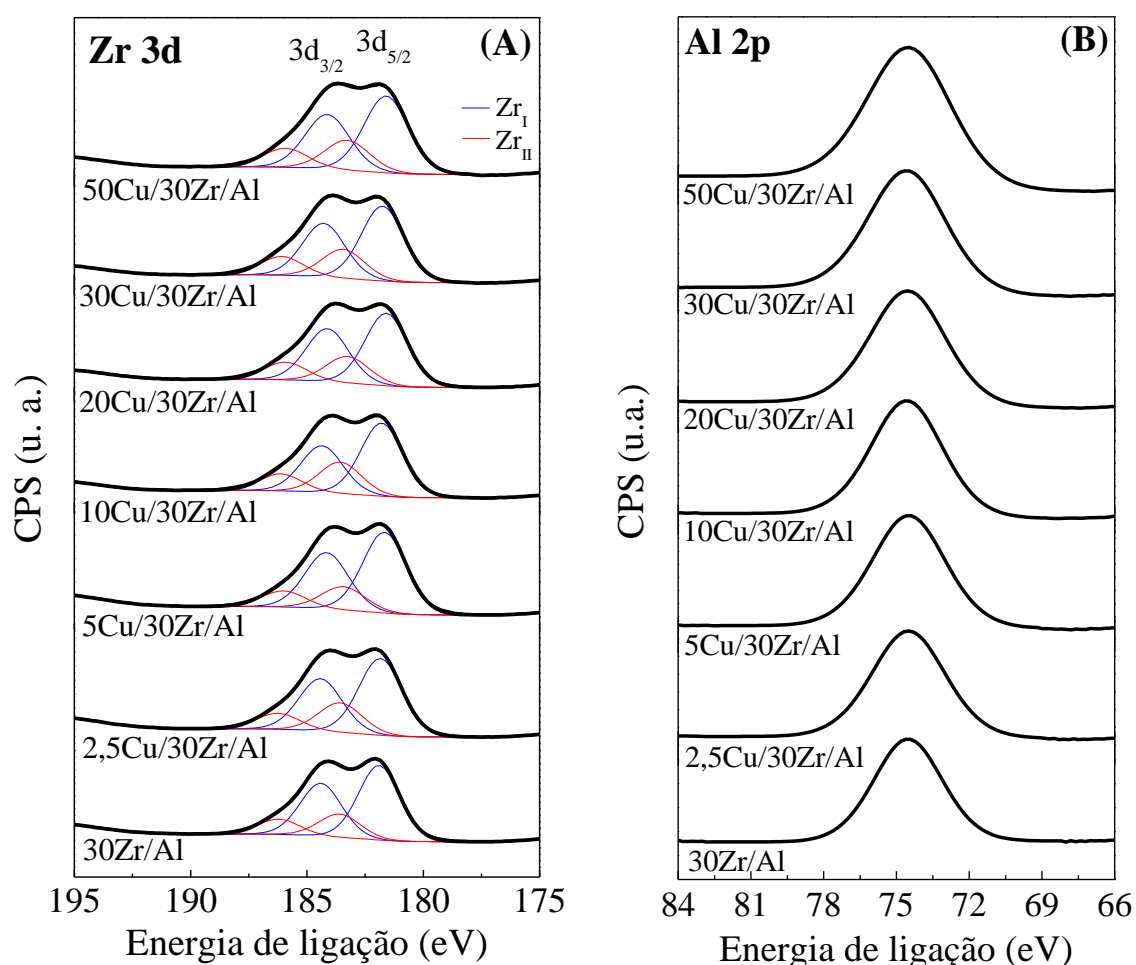


FIGURA 5. 26– Espectros de XPS para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  reduzidos na região da Zr 3d (A) e do Al 2p (B).

De acordo com a Figura 5.26 A todos catalisadores apresentaram um duplete no nível eletrônico do Zr 3d entre Zr  $3d_{3/2}$  e Zr  $3d_{5/2}$  resultado do acoplamento spin-orbita com energia de banda proibida 2,4 eV. A energia de

ligação do nível eletrônico Zr 3d<sub>3/2</sub> e Zr 3d<sub>5/2</sub> para os catalisadores é cerca de 184,2 e 181,8 eV, respectivamente. Os valores de FWHM encontrados estão em torno de 2,0 (Tabela 5.9). A intensidade relativa entre os picos dubletos Zr 3d<sub>3/2</sub> e Zr 3d<sub>5/2</sub> ( $I_{3d_{5/2}} / I_{3d_{3/2}}$ ) é 1,5, obtida a partir da razão de suas respectivas degenerescências (2J+1). Desta forma, esta relação foi considerada no tratamento de dados dos catalisadores no software CASA XPS®.

TABELA 5. 9 – Parâmetros de XPS para o níveis eletrônicos Zr 3d, Al 2p e O 1s para os catalisadores xCu/30Zr/Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e t-ZrO<sub>2</sub>

Catalisador	BE do Zr 3d (eV)		BE do Al 2p (eV)	BE do O 1s (eV)	
	Zr I	Zr II		O I	O II
t-ZrO <sub>2</sub>	182,3(86)	183,8 (14)	--	530,5 (68)**	532,4 (32)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	74,4	530,7 (77)	532,8 (23)
30Zr/Al	181,8 (72)*	183,5 (28)	74,4	530,4 (64)	532,3 (40)
2,5Cu/30Zr/Al	181,8 (72)	183,5 (28)	74,5	530,4 (60)	532,3 (40)
5Cu/30Zr/Al	181,7 (74)	183,4 (26)	74,4	530,2 (67)	532,1 (33)
10Cu/30Zr/Al	181,7 (72)	183,4 (28)	74,4	530,6 (74)	532,5 (26)
20Cu/30Zr/Al	181,6 (73)	183,3 (27)	74,3	530,6 (75)	532,5 (25)
30Cu/30Zr/Al	181,7 (72)	183,4 (28)	74,4	530,7 (77)	532,6 (23)
50Cu/30Zr/Al	181,6 (72)	183,2 (28)	74,3	530,7 (77)	532,6 (23)

\* Percentual de espécies de Zr

\*\* Percentual de espécies de O

Através da decomposição dos picos foi possível verificar a presença de dois tipos de espécies de Zr (Figura 5.26 A), que foram denominadas espécies Zr<sub>I</sub> e Zr<sub>II</sub>. As espécies Zr<sub>I</sub> apresentam baixa energia de ligação, 181,6-181,8 eV, estes valores de BE estão muito próximos aos valores encontrados na literatura para espécies Zr<sup>4+</sup> na zircônia pura que é de 182,2 ±0,2 eV [Damyanova et al., 1997; Freitas et al.,2014]. O valor para Zr 3d<sub>5/2</sub> para os catalisadores está cerca de 0,4 eV menor quando comparado com a ZrO<sub>2</sub> pura, o que sugere a presença de espécies superficiais de maior densidade . De acordo com a literatura [Dongare et al., 2002], sugere-se que pode ser devido à alguma deficiência de oxigênio causada durante a calcinação, levando a formação de

vacâncias na rede da  $ZrO_2$ . Provavelmente, os átomos de Zr superficiais apresentam menor número de oxidação  $Zr^{q+}$ ,  $q < 4$ , em relação aos átomos centrais. Além disso, as espécies  $Zr_I$  apresentam maior intensidade em relação as espécies  $Zr_{II}$ , como consequência estão em maior proporção (Tabela 5.9).

As espécies  $Zr_{II}$  apresentam elevada energia de ligação (183,2-183,5 eV) e baixa intensidade. Estas espécies  $Zr_{II}$  estão associadas com a presença de espécies  $Zr^{4+}$  ligadas à espécies mais eletronegativas, como  $O^{2-}$  [Ardizzone e Bianchi, 2000].

Os espectros de XPS para a região espectral no nível eletrônico Al 2p para os catalisadores estão apresentados na Figura 5.26 B. A energia de ligação para a série de catalisadores é idêntica a da  $Al_2O_3$  pura de  $74,4 \pm 0,2$  eV [Damyanova et al., 1997]. É possível verificar que não há mudança na energia de ligação para o Al 2p com o aumento do teor de cobre o que sugere que o estado de oxidação do alumínio permanece constante.

Na Figura 5.27 A e B estão apresentados os espectros para a região espectral do O 1s.

Duas espécies de oxigênio, denominadas  $O_I$  e  $O_{II}$ , estão presentes na superfície dos catalisadores reduzidos, como apresentados nas Figura 5.27 A e B. Estas espécies foram obtidas por meio da decomposição do pico do O 1s devido à largura a meia altura (FWHM) igual a 3,7; sendo este alto valor indicativo da presença de mais de uma espécie.

Baseado na literatura [Lee et al., 2014], para a  $Al_2O_3$  pura o pico em 530,7 eV corresponde à energia de ligação de Al-O e o pico em 532,8 eV a energia de ligação de Al-OH. Já para a  $ZrO_2$  pura o pico em 530,5 eV corresponde à energia de ligação de Zr-O e 532,4 eV a energia de ligação de Zr-OH (Tabela 5.9). Como é possível verificar, as espécies de oxigênio da alumina e da zircônia apresentam energia de ligação em regiões bastante

próximas. A adição do cobre sobre estes suportes pode resultar no aparecimento de uma terceira componente próximo a 530,0 eV atribuída ao  $\text{Cu}_2\text{O}$ , entretanto pico irá apresentar energia de ligação muito próxima ao oxigênio da estrutura da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  [Dongare et al., 2002; Navio et al., 2001].

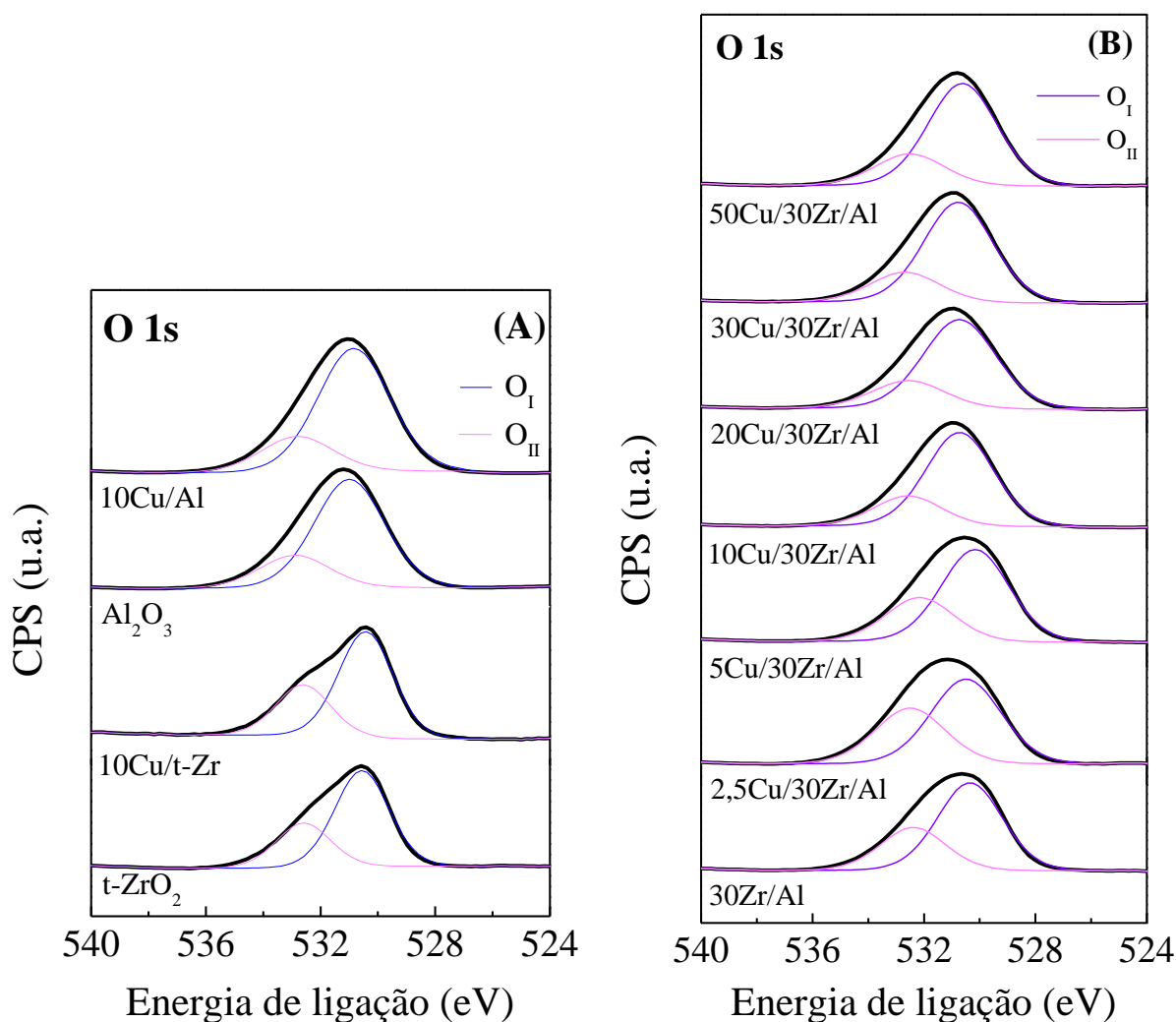


FIGURA 5. 27 – Espectros de XPS na região do O 1s para os catalisadores 10Cu/Al e 10Cu/t-Zr (A) e  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  reduzidos (B).

Desta forma, as espécies  $\text{O}_I$  (530,4 – 530,7 eV) são atribuídas ao oxigênio proveniente da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  e as espécies  $\text{O}_{II}$  (532,1-532,8 eV) são atribuídas ao oxigênio proveniente das hidroxilas presentes na superfície da alumina e zircônia, Al-OH e Zr-OH; respectivamente. Além disso, as espécies  $\text{O}_{II}$  de maior energia de ligação (maior que 531,0 eV), também podem ser

atribuídas ao oxigênio proveniente de espécies OH, oxigênio quimissorvido, aos grupos carbonatos e/ou óxidos de maior valência [Morant et al., 1989].

Os valores para a razão entre as áreas dos picos da fase ativa e suporte para os catalisadores Cu/30Zr/Al reduzidos,  $\text{Cu } 2p/(\text{Zr } 3d + \text{Al } 2p)$ , aumentaram com o aumento do teor de Cu suportado (Tabela 5.7). O catalisador 50Cu/30Zr/Al apresentou o maior valor desta razão (0,97), o que sugere um pronunciado enriquecimento de Cu sobre a superfície do suporte com o aumento do teor de Cu suportado. Estes dados estão em concordância com os apresentados na Tabela 5.5, onde é possível verificar que os elevados teores de Cu suportados apresentam maior área superficial de Cu metálico na superfície do suporte.

#### **5.2.1.6. Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)**

Os espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre os catalisadores 10Cu/t-Zr, xCu/30Zr/Al e 10Cu/Al estão divididos em duas regiões: região de elevada frequência entre 2000-2200  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.28 A-F e Figura 5.29 A e B) e região de baixa frequência entre 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.30 A e B). Para estas figuras a linha vermelha representa a adsorção de CO sobre os catalisadores, realizada na temperatura de 50 °C, e as linhas pretas a dessorção a temperatura programada do CO (TPD-CO).

A adsorção do CO sobre a superfície do cobre ocorre entre 2250-2000  $\text{cm}^{-1}$  e exibe bandas associadas às espécies carbonilas ligadas de forma linear ou em ponte sobre CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu<sup>0</sup> [Hadjiivanov e Vayssilov, 2002]. Espécies Cu<sup>2+</sup>-CO não foram detectadas, com base na ausência de bandas na região entre 2250-2150  $\text{cm}^{-1}$ . Geralmente, estas espécies são detectadas a baixas temperaturas [Vannice e Dandekar, 1998].

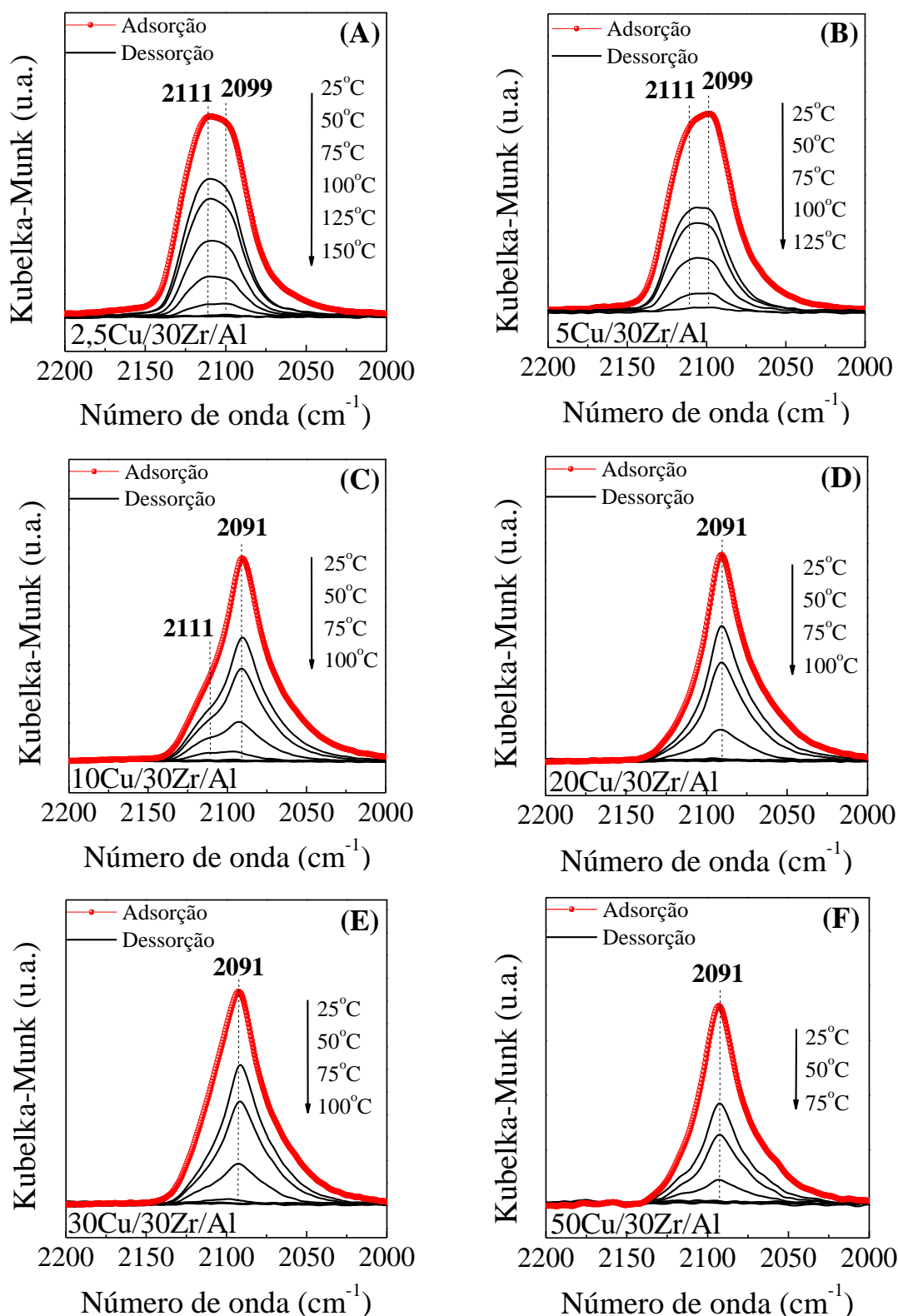


FIGURA 5. 28 – Espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ : 2,5Cu (A), 5Cu (B), 10Cu (C), 20Cu (D), 30Cu (E) e 50Cu (F) na região de 2000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Linha vermelha: adsorção, realizada a 50 °C. Linhas pretas: TPD-CO.



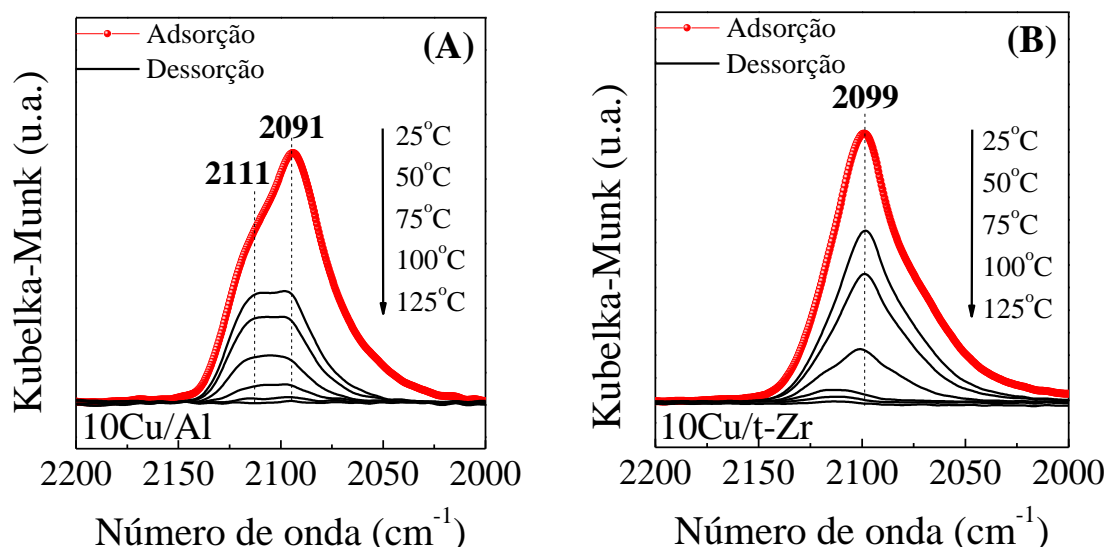


FIGURA 5. 29 – Espectros de DRIFTS do CO adsorvido sobre catalisadores 10Cu/Al (A) e 10Cu/t-Zr (B) na região de 2000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Linha vermelha: adsorção, realizada a 50 °C. Linhas pretas: TPD-CO.

De acordo com a literatura [Hadjiivanov e Vayssilov, 2002], para catalisadores que apresentam o cobre altamente disperso sobre o suporte a frequência de adsorção da carbonila em sítios  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^+$  pode sobrepôr na faixa espectral entre 2110-2080  $\text{cm}^{-1}$ . O critério utilizado para diferenciação entre  $\text{Cu}^0$ -CO e  $\text{Cu}^+$ -CO é a estabilidade térmica avaliada na etapa de dessorção durante o TPD-CO. As carbonilas adsorvidas em sítios  $\text{Cu}^+$  apresentam maior estabilidade térmica em relação às carbonilas adsorvidas em sítios  $\text{Cu}^0$ , diferente dos outros metais menos preenchidos nos orbitais d, a ligação entre o CO e o Cu é predominantemente sigma ( $\sigma$ ). Logo, a menor estabilidade pode indicar uma ligação  $\sigma$  mais fraca.

Em geral, as bandas atribuídas à carbonila  $\text{Cu}^+$ -CO aparecem na região entre 2116-2111  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto bandas associadas ao CO adsorvido em sítios  $\text{Cu}^0$  são detectadas abaixo de 2100  $\text{cm}^{-1}$  [Freitas et al, 2014].

Após análise cuidadosa das bandas referentes à adsorção do CO na região de alta frequência (Figura 5.28 A-F e Figura 5.29-A e B) é possível verificar que o CO adsorve em três frequências distintas em 2111, 2099 e

2091  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com a literatura, a adsorção de CO sobre catalisadores de 10Cu/t-Zr (Figura 5.29 B) resulta em uma banda em 2099  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao CO adsorvido linearmente em sítios  $\text{Cu}^0$  [Freitas et al., 2014; Sato et al., 2013], ao passo que, para o catalisador 10Cu/Al (Figura 5.29 A) tem duas frequências de adsorção em 2011 e 2091  $\text{cm}^{-1}$ , sendo a primeira atribuída à  $\text{CO-Cu}^+$  e a segunda à espécie  $\text{CO-Cu}^0$  linear [Vannice e Dandekar, 1998; Padley et al., 1994, Knapp et al., 2010].

Diante das informações expostas sugere-se que para catalisadores Cu/30Zr/Al a adsorção de CO sobre estes catalisadores pode estar ocorrendo na superfície de partículas de cobre depositadas sobre a alumina e/ou sobre a zircônia, já que possivelmente a  $\text{ZrO}_2$  não está recobrendo todo suporte. Sendo assim, para catalisadores com 2,5 e 5 % de Cu suportado (Figura 5.28 A e B), é possível verificar a uma banda larga resultante da sobreposição das três frequências de adsorção 2011, 2099 e 2091  $\text{cm}^{-1}$ . Devido à proximidade do sinal em 2099 e 2091  $\text{cm}^{-1}$ , somente a banda em 2099  $\text{cm}^{-1}$  foi assinalada. Possivelmente, estas bandas em 2011 e 2091  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à espécies  $\text{CO-Cu}^+$  e  $\text{CO-Cu}^0$  na superfície do cobre depositado sobre a alumina; e a banda em 2099  $\text{cm}^{-1}$  a espécies  $\text{CO-Cu}^0$  na superfície do cobre depositado sobre a zircônia. Entretanto, o TPD-CO realizado posteriormente a adsorção mostram a necessidade de temperaturas mais elevadas (150 e 125  $^\circ\text{C}$ , respectivamente) em comparação aos demais catalisadores para a dessorção de CO, sendo um indicativo de maior concentração de espécies  $\text{Cu}^+$  na superfície destes catalisadores.

À medida que o teor de cobre é aumentado nos catalisadores xCu/30Zr/Al tem-se a diminuição da intensidade das bandas em 2011 e 2099  $\text{cm}^{-1}$ , prevalecendo com maior intensidade à banda em 2091  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.28 C, D, E e F). Desta forma sugere-se que para os catalisadores com teores acima de 5 % de Cu suportado têm-se espécies  $\text{CO-Cu}^0$  adsorvidas em partículas

de cobre preferencialmente sobre a alumina, ou sobre grandes partículas de CuO que estejam recobrando a ZrO<sub>2</sub> em contato com a alumina. Um indicativo da predominância das espécies Cu<sup>0</sup> é a baixa estabilidade térmica verificada nos ensaios de TPD-CO para estes catalisadores (Figura 5.28 C, D, E e F) frente as amostras com baixos teores de cobre (2,5 e 5 % de Cu), sendo 100 e 75 °C. Um ombro em 2011 cm<sup>-1</sup> é verificado para os catalisadores com teores de Cu acima de 5 % e sua intensidade diminui com o aumento do teor de Cu suportado, sendo atribuído a presença de espécies CO-Cu<sup>+</sup>. Portanto, considerando a série de catalisadores xCu/30Zr/Al o aumento do teor de cobre diminui a razão de espécies Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> na superfície, como evidenciado por XPS.

Segundo Bianchi et al., (1994), parte do monóxido de carbono adsorvido sobre a superfície do cobre no catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub> pode ser transferido via mecanismo *spillover* para a superfície do suporte, sendo este um fenômeno já conhecido. Logo, as espécies de carbonatos e bicarbonatos verificadas na região espectral entre 1800-1100 cm<sup>-1</sup> são formadas através da reação entre o CO, ativado na superfície das partículas de cobre, e os íons oxigênio e/ou grupos hidroxilas presentes na superfície do suporte [Bianchi et al., 1994].

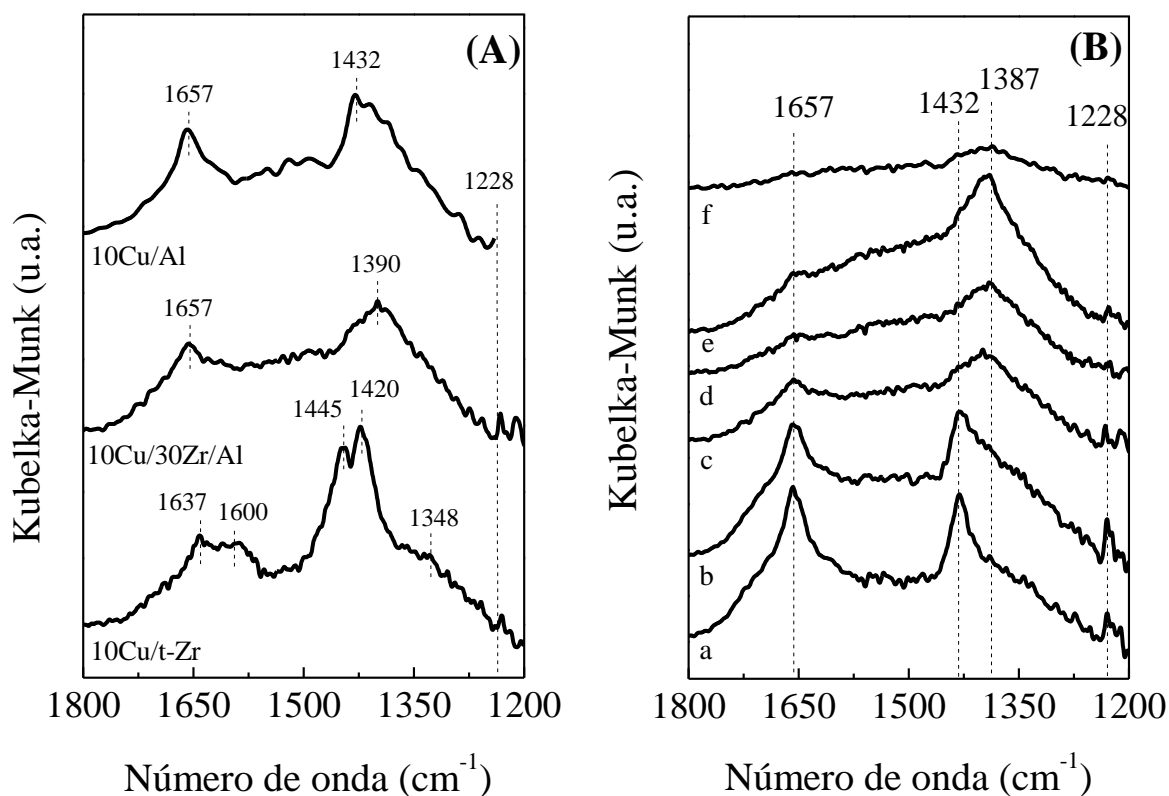


FIGURA 5. 30 – Espectros de DRIFTS do CO adsorvido na região entre 1800 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , região espectral do suporte: (A) 10Cu/t-Zr, 10Cu/30Zr/Al e 10Cu/Al e (B) a- 2,5Cu/30Zr/Al, b- 5Cu/30Zr/Al, c- 10Cu/30Zr/Al, d- 20Cu/30Zr/Al, e- 30Cu/30Zr/Al, f-50Cu/30Zr/Al.

Na região de baixa frequência entre 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$  as bandas observadas são atribuídas à interação do CO com a superfície do suporte (Figura 5.31 A e B). A molécula de CO, uma base fraca, pode interagir tanto com os sítios ácidos de Lewis, bem como com os grupos ácidos de Brønsted dos grupos hidroxilas. Através das diferentes espécies formadas durante a adsorção do CO sobre a superfície do suporte informações como a existência de sítios básicos superficiais, como grupos  $\text{OH}^-$  e centros  $\text{O}^{2-}$  coordenados não saturados (*cus*), e pares ácido/base podem ser obtidas [Sato et al., 2013].

De acordo com a Figura 5.30 A, para o catalisador 10Cu/t-Zr é possível verificar bandas de maior intensidades em 1420 e 1445  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas a espécies de carbonatos polidentados ( $\text{p-CO}_3^{2-}$ ) devido a presença de sítios espaçados de *cus*  $\text{Zr}^{4+}$ , sítios ácidos de Lewis. A banda em 1600  $\text{cm}^{-1}$  e outra de

menor intensidade em  $1348\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à espécies carbonatos bidentados ( $\text{b-CO}_3^{2-}$ ) que envolve sítios de pares ácido-base ( $\text{cus Zr}^{4+}\text{-O}^{2-}$ ). Bandas em  $1637$  e  $1228\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a bicarbonatos bidentados ( $\text{b-HCO}_3^-$ ), estas espécies são formadas devido à presença de grupos OH [Bachiller-Baeza et al., 1998; Freitas et al., 2014].

De acordo com a literatura [Sagar et al., 2006], sobre a superfície de catalisadores  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  foi verificada a presença de sítios de fraca e média basicidade, atribuída as hidroxilas (OH) e oxigênio adsorvido, e sítios de forte basicidade, atribuídos a centros de  $\text{cus O}^{2-}$ . Também foram verificados sítios de média e forte acidez, provavelmente devido à presença de sítios  $\text{cus Al}^{3+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$ .

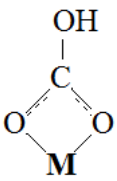
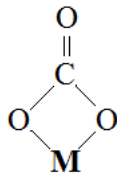
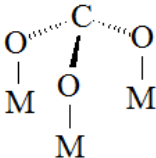
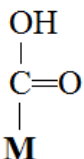
O CO adsorvido sobre o catalisador 10Cu/Al (Figura 5.30 A) mostrou bandas em  $1657$ ,  $1432$  e  $1228\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $1657$  e  $1228\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a espécies de bicarbonatos bidentados ( $\text{b-HCO}_3^-$ ), estas espécies são formadas devido à presença de grupos OH [Vannice e Dandekar, 1998; Knapp et al., 2010]. Já a banda em  $1432\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada à formação de espécies carbonato iônico ( $\text{i-CO}_3^{2-}$ ) [Knapp et al., 2010]. De acordo com Figura 5.31 A, a adsorção de CO sobre o catalisador 10Cu/30Zr/Al proporcionou bandas semelhantes a adsorção de CO sobre 10Cu/Al, quando comparado com 10Cu/t-Zr.

Logo, para a série Cu/30Zr/Al (Figura 5.30 B) pode-se inferir que, para baixos teores de Cu suportado (2,5 e 5 %) (Figura 5.30 B a e b), as bandas verificadas em  $1657$ ,  $1432$  e  $1228\text{ cm}^{-1}$  apresentam a mesma atribuição das bandas para o catalisador 10Cu/Al. Ao passo que, para os catalisadores com teores acima de 5 % de Cu (Figura 5.30 B c, d, e, e f), é verificado além das bandas em  $1657$  e  $1228\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à espécies de bicarbonatos bidentados ( $\text{b-HCO}_3^-$ ), uma banda em  $1387\text{ cm}^{-1}$  atribuída à presença de espécies carboxilato (COOH) [Knapp et al., 2010]. Como se pode verificar na Figura 5.31 B f, o catalisador 50Cu/30Zr/Al apresenta baixa intensidade do sinal sendo

este resultante da influência da cor da amostra, que ao contrário das demais apresenta uma coloração preta, devido à presença de CuO mássico.

A Tabela 5.10 apresenta o resumo das posições das bandas de IV para os catalisadores Cu/30Zr/Al, 10Cu/Al e 10Cu/t-Zr.

TABELA 5. 10 – Posição das bandas de DRIFTS do CO adsorvido para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ , 10Cu/Al e 10Cu/t-Zr

Espécie adsorvida		Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referências
b- $\text{HCO}_3^-$ Bicarbonato bidentado		1657 e 1228	Freitas et al., 2013; Knapp et al., 2010
b- $\text{CO}_3^{2-}$ Carbonato bidentado		1600, 1348	Freitas et al., 2013; Bachiller- Baeza et al., 1998
p- $\text{CO}_3^{2-}$ Carbonato polidentado		1420 e 1445	Freitas et al., 2013; Bachiller- Baeza et al., 1998
COOH Carboxilato		1387	Knapp et al., 2010
i- $\text{CO}_3^{2-}$ Carbonato iônico		1432	Knapp et al., 2010

### 5.2.1.7. Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X (EXAFS)

Os espectros ajustados na região de EXAFS com transformada de Fourier para os padrões  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}^0$ , medidos à temperatura ambiente, com peso  $\text{KW}=2$ , no espaço  $R$  e no espaço  $K$  estão apresentados na Figura 5.31. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.11. O ajuste para os padrões é necessário para efetuar o ajuste dos parâmetros para os catalisadores.

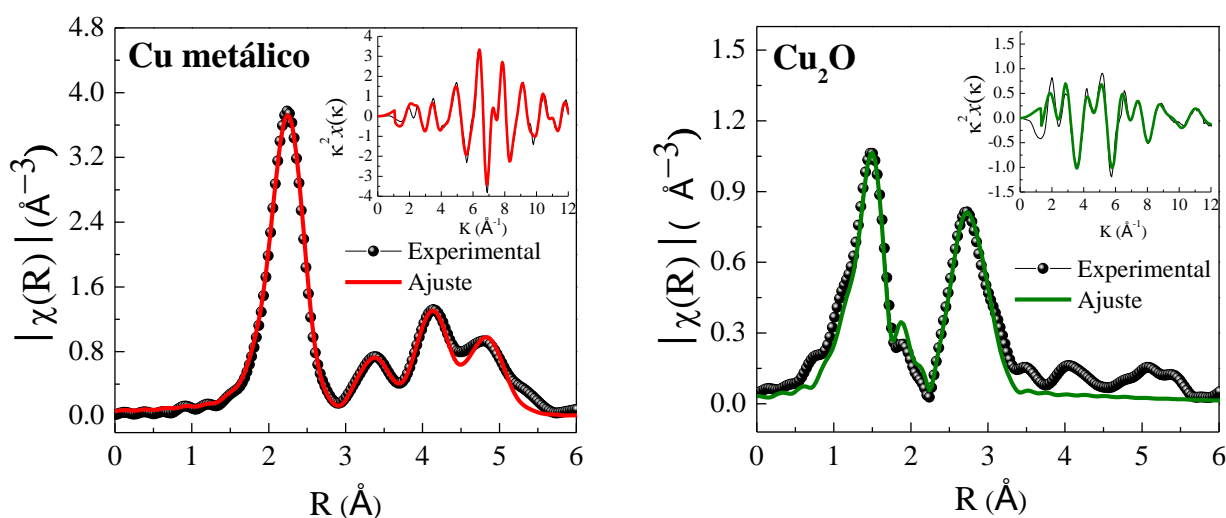


FIGURA 5. 31 – Oscilações de EXAFS obtidas experimentalmente e o ajuste realizado no espaço  $R$  e no espaço  $K$  (figura interior) obtidos na borda  $K$  do Cu para os padrões  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{Cu}^0$ .

Na Figura 5.32 estão apresentados os espectros na região de EXAFS com transformada de Fourier com peso  $\text{KW}=2$ , no espaço  $R$  e no espaço  $K$  dos catalisadores  $10\text{Cu}/\text{t-Zr}$ ,  $10\text{Cu}/\text{Al}$  e  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ , reduzidos a  $250^\circ\text{C}$  em  $5\% \text{H}_2/\text{He}$ .

Os espectros foram coletados a temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . O processamento do sinal das oscilações EXAFS foi efetuado até valores próximos de  $11 \text{\AA}^{-1}$  devido à presença de háfnio (Hf), uma impureza da zircônia. A borda de absorção  $L_3$  do Hf esta em  $9561 \text{ eV}$ , o que dificulta o tratamento de dados

peelo fato das oscilações da borda K do Cu em altos valores do espaço em  $k$  sobreporem com as do Hf.

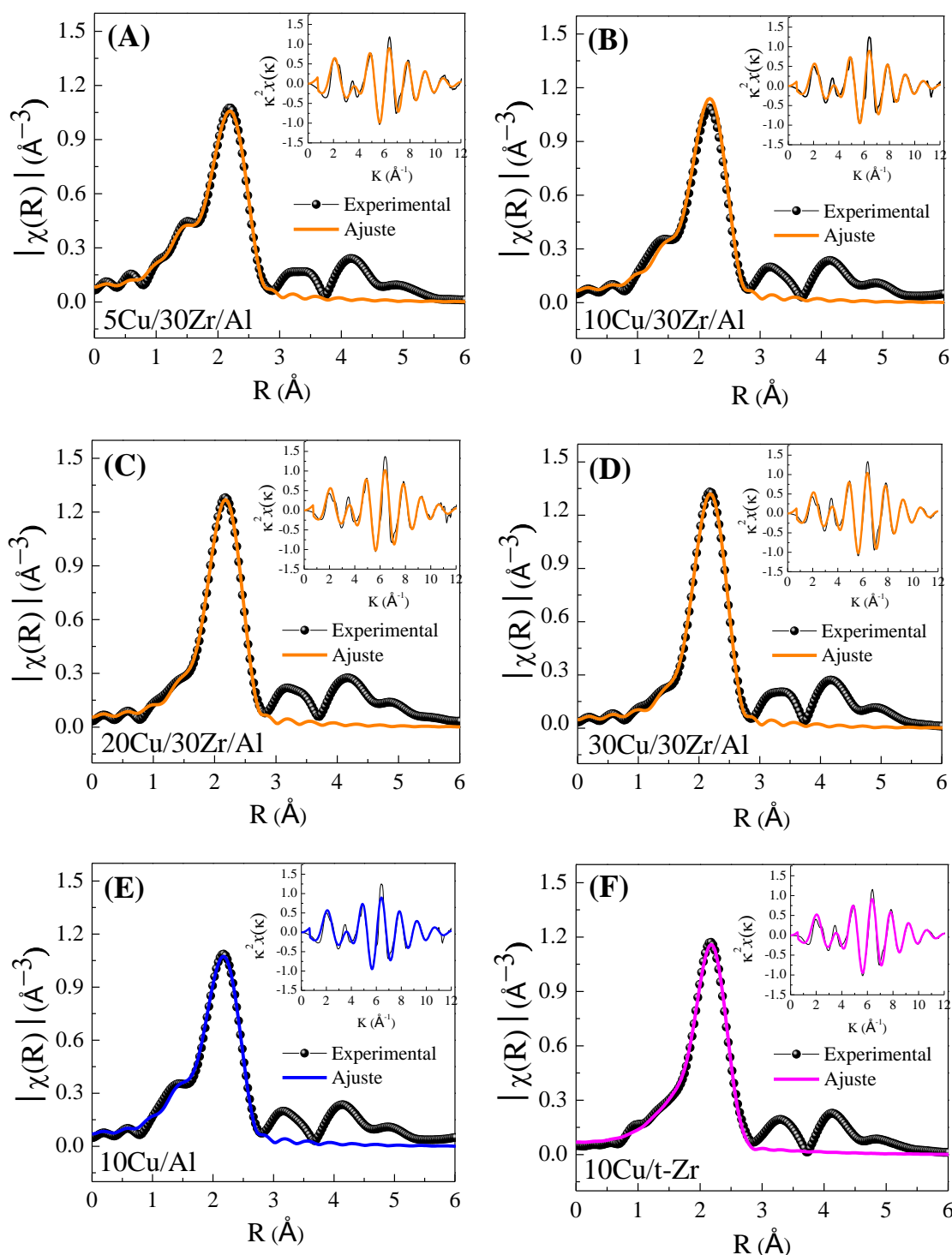


FIGURA 5. 32 – Oscilações de EXAFS obtidas experimentalmente e o ajuste realizado no espaço em  $R$  e no espaço em  $K$  (figura interior) obtidos na borda  $K$  do Cu para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ ,  $10\text{Cu}/\text{Al}$  e  $10\text{Cu}/\text{t-Zr}$ .



Na Tabela 5.11 estão apresentados os parâmetros calculados através do ajuste dos espectros experimentais de EXAFS para a primeira esfera de coordenação após a redução a 250 °C em 5 % H<sub>2</sub>/He, como o número de coordenação (N), a distância de ligação (r), e o fator de desordem (fator Debye-Waller,  $\sigma^2$ ).

De acordo com os ajustes para os catalisadores pode-se verificar uma diminuição da distância interatômica Cu-Cu, entre 2,50 e 2,51; quando comparado com o padrão Cu metálico que apresenta  $r_{\text{Cu-Cu}}$  igual a 2,54 (Tabela 5.11), isto sugere que a estrutura eletrônica em nanopartículas de metais e em metais *bulk* (mássicos) é distinta sendo atribuída a rehibridização dos orbitais spd. A rehibridização gera um aumento da densidade eletrônica entre os átomos do metal, que por sua vez resulta em um aumento da ordem de ligação e subsequentemente ocorre a contração da ligação metal-metal [Guo et al., 2010].

O número de coordenação do Cu para os catalisadores, quando comparado com o padrão Cu<sup>0</sup> que é igual a 12, também apresenta valor inferior entre 6,8 e 8,2; o que sugere que as espécies de Cu apresentam alta dispersão nos catalisadores. Isto pode ser atribuído ao fato de os átomos da superfície não estarem ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos, característico de nanopartículas, resultando em um menor número de coordenação destes átomos. Para nanopartículas, pode-se verificar claramente através da Figura 5.33, que a relação de átomos na superfície *versus* átomos no bulk é maior do que no padrão Cu<sup>0</sup>.

TABELA 5. 11 – Parâmetros de EXAFS para os padrões CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu<sup>0</sup> e para os catalisadores xCu/30Zr/Al, 10Cu/Al e 10Cu/Zr, reduzidos à 250 °C

	Padrões		Catalisadores					
	Cu <sub>2</sub> O	Cu <sup>0</sup>	5Cu/30Zr/Al	10Cu/30Zr/Al	20Cu/30Zr/Al	30Cu/30Zr/Al	10Cu/t-Zr	10Cu/Al
<b>E<sub>0</sub> (eV)</b>	7,3 (± 0,9)	4,6 (± 0,3)	2,2 (± 0,2)	2,0 (± 0,6)	1,9 (± 0,6)	2,1 (± 0,1)	1,2 (±0,6)	1,6 (± 0,6)
<b>N<sub>Cu-Cu</sub></b>		12	6,8 (± 0,1)	7,1 (± 0,4)	7,8 (± 0,4)	8,2 (± 0,1)	6,8 (± 0,4)	6,8 (±0,4)
<b>N<sub>Cu-O</sub></b>	2		1,4 (± 0,1)	1,0 (± 0,3)	0,7 (± 0,3)	0,5 (± 0,1)	0,9 (±0,1)	1,1 (± 0,3)
<b>r<sub>Cu-Cu</sub> (Å)</b>		2,54 (± 0,002)	2,51 (± 0,002)	2,50 (± 0,004)	2,50 (±0,01)	2,51 (±0,001)	2,50 (±0,001)	2,50 (±0,004)
<b>r<sub>Cu-O</sub> (Å)</b>	1,84 (± 0,006)		1,89 (± 0,007)	1,90 (± 0,03)	1,94 (± 0,04)	1,97 (± 0,02)	1,90 (±0,02)	1,89 (±0,03)
<b>σ<sup>2</sup><sub>Cu-Cu</sub> (Å<sup>2</sup>)</b>		0,009 (± 0,0002)	0,014 (± 0,001)	0,014 (± 0,001)	0,014 (± 0,001)	0,014 (± 0,001)	0,014 (± 0,001)	0,014 (± 0,001)
<b>σ<sup>2</sup><sub>Cu-O</sub> (Å<sup>2</sup>)</b>	0,002 (± 0,0008)		0,012 (± 0,001)	0,012 (± 0,001)	0,012 (± 0,001)	0,012 (± 0,001)	0,012 (± 0,001)	0,012 (± 0,001)
<b>*dp (nm)</b>			3,6	4,0	5,0	5,6	3,7	3,6

Nota: E<sub>0</sub>- Deslocamento da energia da borda de absorção; N- Número de coordenação; r- distancia de ligação e σ<sup>2</sup>- fator Debye Waller. O subscrito “Cu-Cu” e “Cu-O” relaciona as contribuições referentes à ligação Cu-Cu e Cu-O, respectivamente. \*Tamanho de partícula calculado supondo o modelo esférico.

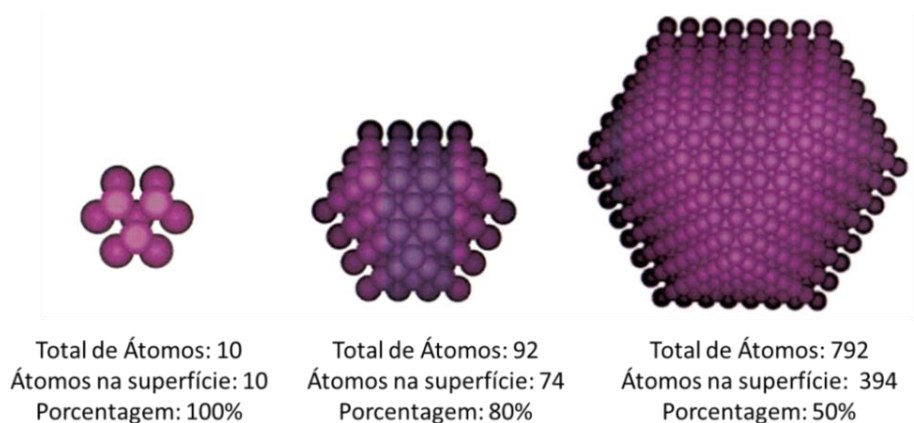


FIGURA 5. 33 – Relação de átomos na superfície *versus* átomos totais [Frenkel et al., 2001].

É possível verificar na Tabela 5.11 e na Figura 5.34 que o aumento do teor de cobre contribui para o aumento do número de coordenação Cu-Cu. O catalisador que apresentou maior  $N_{\text{Cu-Cu}}$  foi o 30Cu/30Zr/Al de 8,2, ao passo que o catalisador 5Cu/30Zr/Al apresentou menor  $N_{\text{Cu-Cu}}$  6,2.

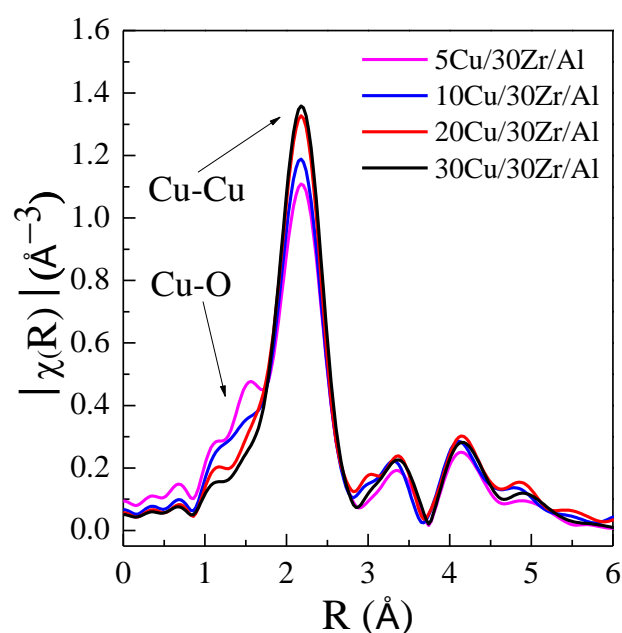


FIGURA 5. 34 – Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS da borda k do Cu para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  com diferentes teores de cobre.

O número de coordenação Cu-Cu para os catalisadores está diretamente relacionado com o tamanho da partícula, como consequência os

catalisadores que possuem maior teor de cobre irão apresentar maior tamanho de partícula (Tabela 5.11).

O aumento do teor de cobre de 5 até 30 % em massa resulta no aumento do  $N_{\text{Cu-Cu}}$  e em um acréscimo do tamanho de partícula ( $dp$ ) de 3,6 para 5,6 nm (Tabela 5.11). Apesar de o aumento no tamanho da partícula não apresentar uma diferença expressiva em função do teor de Cu suportado, outras técnicas como DRX, TPR e XPS endossam o aumento do tamanho da partícula com o aumento do teor de cobre.

A razão  $N_{\text{Cu-Cu}}/N_{\text{Cu-O}}$  aumenta com o aumento do teor de cobre, o que indica mudanças no grau de redução do cobre nos catalisadores pois a contribuição do oxigênio diminui com o aumento do teor de Cu. Logo, os resultados de EXAFS para os catalisadores sugerem que o cobre, após a redução, não se encontra completamente na forma  $\text{Cu}^0$ . Tais resultados estão em concordância com o observado por Knapp *et. al.* (2010) que verificou o grau de redução varia sistematicamente com o tamanho da partícula de cobre.

A partir dos dados sugere-se que a partícula de cobre é formada por um núcleo reduzido de  $\text{Cu}^0$  com espécies  $\text{Cu}^+$  na superfície (Figura 5.35). Além disso, o aumento do teor de cobre promove a diminuição desta camada oxidada devido a diminuição do  $N_{\text{Cu-O}}$ .

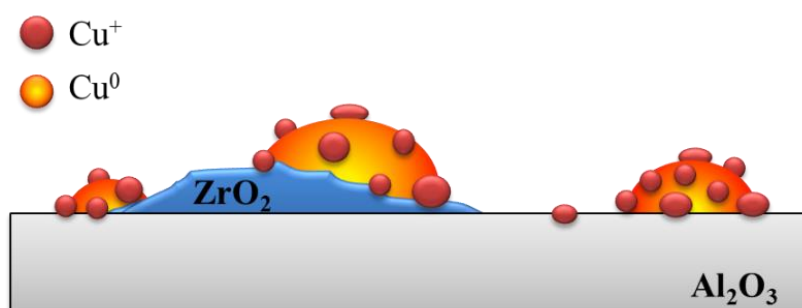


FIGURA 5. 35 – Representação esquemática do modelo de partícula proposto.

### 5.2.2. Testes catalíticos

Os teste catalíticos para a reação de transformação direta do etanol em acetato de etila sobre catalisadores de 10Cu/t-Zr, xCu/30Zr/Al e 10Cu/Al foram realizados utilizando diferentes tempos de contato (W/F) de alimentação do etanol em relação à massa de catalisador: à baixo tempo de contato (W/F= 1,2 min) (Tabela 5.12) e à alto tempo de contato (W/F= 38 min) (Tabela 5.13).

A temperatura reacional variou de 200°C à 275°C sob pressão de 1 atm. Os principais produtos obtidos através desta reação foram: acetato de etila, acetaldeído, éter dietílico, propanona, metil-etil-cetona (MEK) e crotonaldeído.

Para as reações realizadas à baixo tempo de contato (W/F=1,2 min) (Tabela 5.12) é possível verificar que todos os catalisadores apresentam alta seletividade para a desidrogenação do etanol levando à formação de acetaldeído. Além disso, a superfície do suporte  $ZrO_2/Al_2O_3$  devido à sua acidez contribuiu para a formação de produtos relacionados à desidratação do etanol e condensação do acetaldeído.

TABELA 5. 12 – Efeito do baixo tempo de contato (W/F=1,2 min) na conversão do etanol e na seletividade para xCu/30Zr/Al

Temperatura	Catalisador	X (%)	Seletividade (%)								
			CO	CO <sub>2</sub>	ETE	AcH	PROP	DEE	MEK*	AcOEt	CROT
200°C	2,5Cu/30Zr/Al	10,1	1,5	n.d.	n.d.	87,0	n.d.	4,8	0,7	6,0	n.d.
	5Cu/30Zr/Al	12,1	n.d.	n.d.	n.d.	80,3	n.d.	2,9	3,5	10,2	2,2
	10Cu/30Zr/Al	12,8	0,9	n.d.	n.d.	81,3	n.d.	2,9	3,0	10,7	1,2
	20Cu/30Zr/Al	13,3	0,9	n.d.	n.d.	83,0	n.d.	2,1	3,2	10,8	n.d.
	30Cu/30Zr/Al	14,5	n.d.	n.d.	n.d.	82,8	n.d.	2,4	2,6	11,4	n.d.
	50Cu/30Zr/Al	14,6	1,1	n.d.	n.d.	82,3	n.d.	2,6	2,5	11,5	n.d.
225°C	2,5Cu/30Zr/Al	19,3	0,8	n.d.	n.d.	84,8	n.d.	6,9	2,3	4,1	1,2
	5Cu/30Zr/Al	24,8	0,6	n.d.	n.d.	71,8	n.d.	5,3	5,9	10,7	5,7
	10Cu/30Zr/Al	25,4	0,6	n.d.	n.d.	75,9	n.d.	4,0	4,9	11,3	3,3
	20Cu/30Zr/Al	25,6	0,2	n.d.	0,3	78,7	n.d.	2,7	5,0	11,2	2,0
	30Cu/30Zr/Al	25,8	0,4	n.d.	n.d.	80,5	n.d.	2,3	3,6	12,1	1,1
	50Cu/30Zr/Al	26,0	0,7	n.d.	n.d.	80,8	n.d.	2,6	3,8	12,1	n.d.
250°C	2,5Cu/30Zr/Al	30,4	0,8	n.d.	0,5	72,3	n.d.	13,0	5,0	5,4	3,1
	5Cu/30Zr/Al	34,1	0,2	n.d.	0,3	68,3	n.d.	7,8	7,3	10,8	5,3
	10Cu/30Zr/Al	36,5	0,1	0,2	0,3	73,3	0,2	4,5	6,0	12,0	3,3
	20Cu/30Zr/Al	36,6	0,2	0,3	0,3	76,9	0,3	2,8	5,7	11,6	2,1
	30Cu/30Zr/Al	36,7	0,2	n.d.	0,3	79,2	0,4	1,8	4,3	12,8	1,1
	50Cu/30Zr/Al	36,9	0,3	n.d.	0,3	79,2	0,3	2,3	4,4	12,7	0,6
275°C	2,5Cu/30Zr/Al	47,2	0,5	n.d.	0,6	70,6	n.d.	12,9	7,2	5,4	2,8
	5Cu/30Zr/Al	51,1	0,3	0,2	0,4	65,9	0,4	9,0	8,1	12,5	3,2
	10Cu/30Zr/Al	51,6	0,2	0,5	0,4	71,0	0,5	4,1	7,9	13,3	2,2
	20Cu/30Zr/Al	51,8	0,3	0,6	0,4	74,6	0,6	2,4	6,2	13,4	1,5
	30Cu/30Zr/Al	52,8	0,5	0,3	0,4	76,3	0,7	1,5	4,9	14,5	0,9
	50Cu/30Zr/Al	52,9	0,4	0,2	0,3	77,3	0,6	2,0	5,0	13,7	0,5

Nota: X-conversão do etanol; AcH- acetaldeído; AcOEt- acetato de etila; MEK- metil-etil-cetona\*/e/ou Butanol (BOL); DEE- éter dietílico; PROP- propanona; ETE- eteno; CROT- crotonaldeído.; n.d. –não detectado

TABELA 5. 13 – Efeito do alto tempo de contato (W/F=38 min) na conversão do etanol e na seletividade para xCu/30Zr/Al

Temperatura	Catalisador	X (%)	Seletividade (%)								
			CO	CO <sub>2</sub>	ETE	AcH	PROP	DEE	MEK	AcOEt	CROT
200°C	2,5Cu/30Zr/Al	35,8	0,3	0,6	n.d.	41,9	n.d.	14,1	7,9	23,5	11,7
	5Cu/30Zr/Al	48,0	0,5	0,3	n.d.	24,7	0,4	16,5	7,9	39,9	9,8
	10Cu/30Zr/Al	50,1	0,6	0,2	n.d.	20,6	0,3	15,0	4,8	52,7	5,7
	20Cu/30Zr/Al	50,7	0,3	0,3	n.d.	19,3	0,4	13,3	4,7	56,6	4,7
	30Cu/30Zr/Al	51,1	0,6	0,3	0,3	16,5	0,5	12,0	4,0	62,8	3,1
	50Cu/30Zr/Al	51,2	0,4	0,2	0,4	23,6	0,4	10,2	5,2	55,0	4,4
225°C	2,5Cu/30Zr/Al	58,4	0,2	0,5	0,9	38,5	0,6	15,9	9,7	25,5	8,3
	5Cu/30Zr/Al	64,0	0,4	0,5	0,3	24,2	0,7	16,6	7,8	41,7	7,9
	10Cu/30Zr/Al	66,2	0,7	0,5	0,4	18,5	0,9	13,6	5,5	56,0	4,0
	20Cu/30Zr/Al	67,5	0,6	0,5	0,5	17,1	1,0	10,8	4,6	61,8	3,1
	30Cu/30Zr/Al	69,3	0,5	0,6	0,8	14,6	1,2	8,2	4,1	67,8	2,1
	50Cu/30Zr/Al	69,1	0,7	0,5	0,4	21,6	0,9	10,1	5,4	57,3	3,2
250°C	2,5Cu/30Zr/Al	76,2	0,3	2,0	0,6	37,1	1,4	15,8	10,7	26,3	5,9
	5Cu/30Zr/Al	80,2	0,7	1,3	0,5	23,2	2,0	15,2	6,4	45,8	4,9
	10Cu/30Zr/Al	80,3	0,8	1,2	0,6	17,6	2,2	11,6	5,1	58,0	2,8
	20Cu/30Zr/Al	81,8	0,7	1,2	0,7	16,0	2,3	8,7	4,6	63,9	1,9
	30Cu/30Zr/Al	81,9	1,2	1,6	0,7	14,1	2,9	6,9	4,1	67,2	1,5
	50Cu/30Zr/Al	81,8	1,0	1,1	0,6	21,1	2,1	8,5	5,3	58,3	2,1
275°C	2,5Cu/30Zr/Al	86,8	0,4	1,0	4,5	36,0	3,4	14,3	10,6	26,5	3,2
	5Cu/30Zr/Al	89,4	1,2	3,4	4,5	20,7	5,3	13,4	8,1	40,5	2,9
	10Cu/30Zr/Al	90,9	1,4	3,2	1,3	17,9	7,4	10,3	6,5	50,2	1,8
	20Cu/30Zr/Al	90,9	1,4	4,0	1,2	17,2	7,8	8,2	6,0	52,9	1,4
	30Cu/30Zr/Al	91,0	1,5	5,0	1,2	16,4	8,0	5,7	5,8	55,1	1,4
	50Cu/30Zr/Al	89,6	1,1	3,1	1,1	20,5	6,0	8,1	6,0	52,7	1,4

Nota: X-conversão do etanol; AcH- acetaldeído; AcOEt- acetato de etila; MEK- metil-etil-cetona\*e/ou Butanol (BOL); DEE- éter dietílico; PROP- propanona; ETE- eteno; CROT- crotonaldeído.; n.d. –não detectado

Foram realizados também, para efeito de comparação, testes catalíticos, em alto tempo de contato (W/F= 38 min) sobre catalisadores 10Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 10Cu/t-ZrO<sub>2</sub>. Os resultados estão dispostos nas Tabela 5.14 e Tabela 5.15.

TABELA 5. 14 – Dados de conversão do etanol e seletividade aos produtos da reação para o catalisador 10Cu/Al em função da temperatura, W/F= 38 min e

$$P_{\text{EtOH}}=37,4 \text{ kPa}$$

Temp. (°C)	X (%)	Seletividade (%)								
		CO	CO <sub>2</sub>	ETE	AcH	PROP	DEE	MEK	AcOEt	CROT
200	46,5	0,3	0,2	0,2	28,4	n.d.	15,4	8,5	34,0	12,8
225	68,1	0,7	0,7	0,4	26,1	1,0	14,0	9,9	39,1	8,2
250	80,2	1,1	1,6	0,7	24,9	2,6	12,8	9,1	42,1	5,1
275	89,7	1,2	4,5	1,3	21,8	7,2	10,5	8,8	39,1	5,6

*Nota:* X-conversão do etanol; AcH- acetaldeído; AcOEt- acetato de etila; MEK- metil-etil-cetona\*e/ou Butanol (BOL); DEE- éter dietílico; PROP- propanona; ETE- eteno; CROT- crotonaldeído.; n.d. –não detectado

TABELA 5. 15 – Dados de conversão do etanol e seletividade aos produtos da reação para o catalisador 10Cu/t-Zr em função da temperatura, W/F= 38 min e

$$P_{\text{EtOH}}=37,4 \text{ kPa}$$

Temp. (°C)	X (%)	Seletividade (%)								
		CO	CO <sub>2</sub>	ETE	AcH	PROP	DEE	MEK	AcOEt	CROT
200	41,7	0,4	0,6	0,3	36,2	0,6	n.d.	12,0	42,5	7,4
225	63,8	0,8	1,2	1,2	31,0	1,3	n.d.	12,0	46,7	5,8
250	77,9	0,9	2,2	0,6	28,5	3,0	n.d.	11,2	50,1	3,6
275	86,9	1,4	4,2	0,9	27,0	5,7	n.d.	11,1	47,8	2,0

Os catalisadores de xCu/30Zr/Al apresentam tendência semelhante em relação à conversão do etanol, tanto em baixo (Tabela 5.12), como em alto tempo de contato (Tabela 5.13).



A Figura 5.36 A e B e Figura 5.37 A e B apresentam a seletividade para acetaldeído e acetato de etila, em função da temperatura em alto tempo de contato (W/F=38 min).

De acordo com a Tabela 5.12, é possível verificar que à baixo tempo de contato (W/F=1,2 min) o principal produto formado na transformação do etanol é o acetaldeído; a 225 °C para a série de catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  a seletividade a acetaldeído é acima de 70 % ao passo que para acetato de etila em torno de 10 %.

Entretanto, a formação de acetato de etila é favorecida com o aumento do tempo de contato (W/F=38 min) (Tabela 5.13 e Figura 5.36), visto que à 225 °C, por exemplo, a seletividade a acetato de etila é em torno de 55 % e para o acetaldeído, cerca de 20 %. Esta diferença na seletividade à acetato de etila em função do tempo de contato revela que a formação de acetato de etila é fortemente influenciada pelo tempo de contato utilizado, sendo favorecida em elevado tempo de contato.

Isto indica que a reação de condensação do etanol com o acetaldeído para formação de acetato de etila deve ocorrer em uma etapa mais lenta em relação à primeira etapa, que é a desidrogenação do etanol para a formação de acetaldeído. Logo, o acetato de etila é um produto secundário.

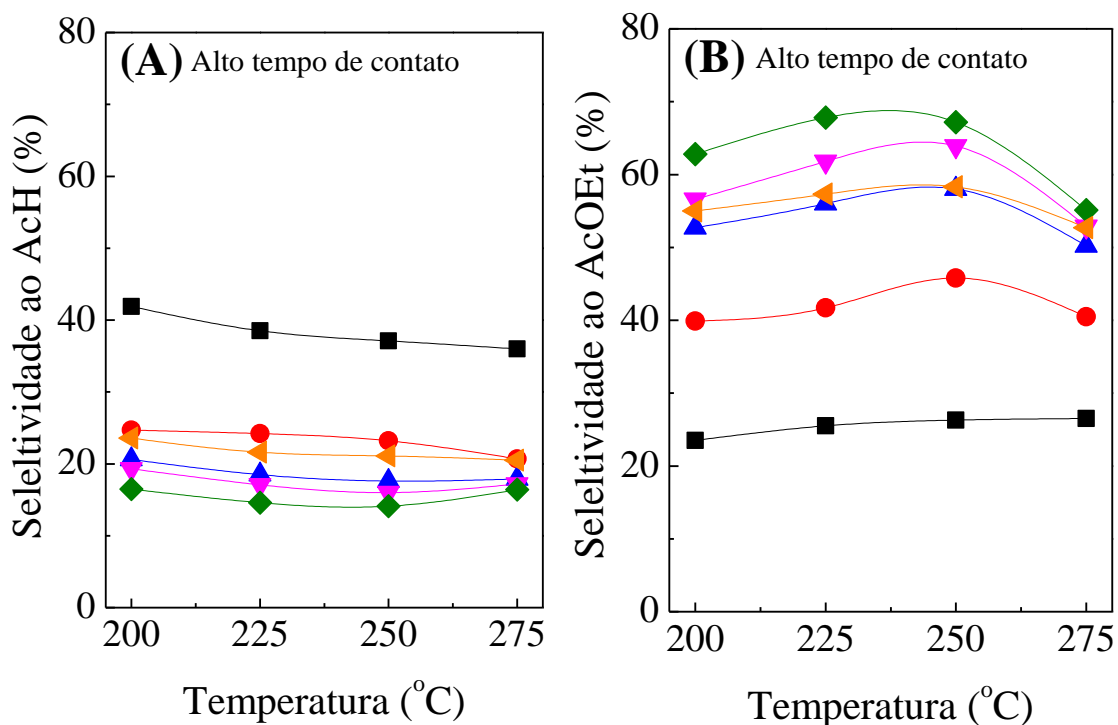


FIGURA 5. 36 – Seletividade aos produtos acetaldeído (A) e acetato de etila (B) para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ : 2,5Cu (—■—), 5Cu (—●—), 10Cu (—▲—), 20Cu (—▼—), 30Cu (—◆—), 50Cu (—◄—).

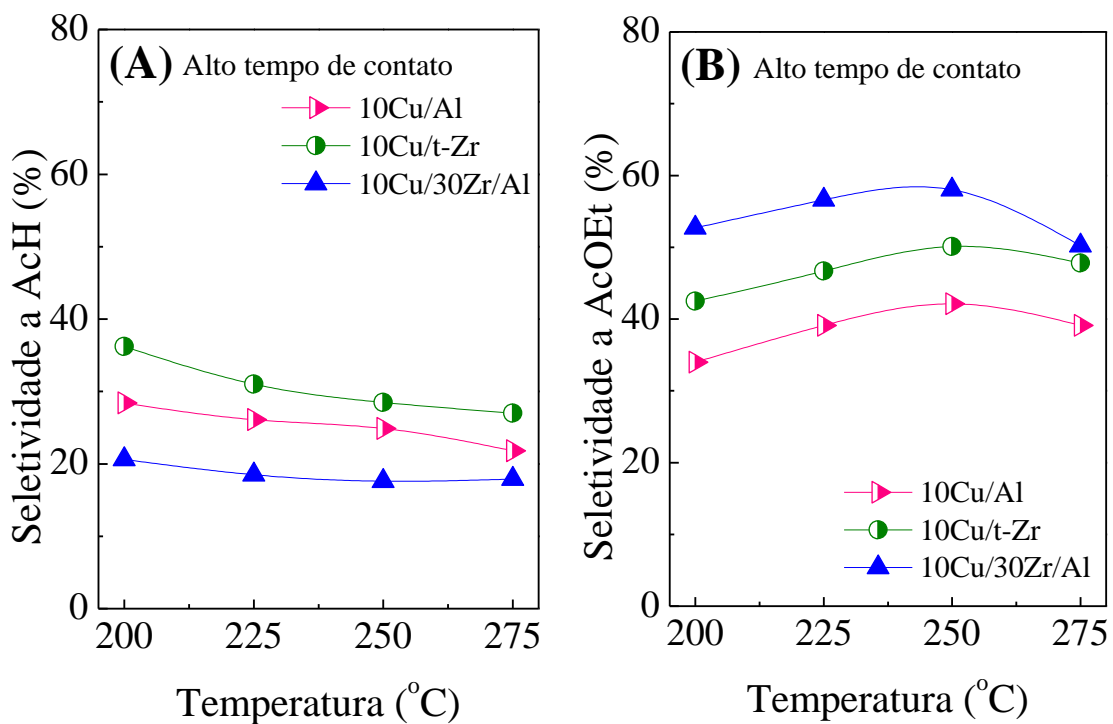


FIGURA 5. 37 – Seletividade a acetaldeído (A) e acetato de etila (B) para catalisadores de 10Cu/t-Zr, 10Cu/30Zr/Al e 10Cu/Al.

É importante destacar que quando se compara o mesmo teor de cobre (10 %) sobre os diferentes suportes à 250 °C (Figura 5.37), o catalisador 10Cu/30Zr/Al apresenta maior seletividade a acetato de etila, cerca de 58,0 %, em relação aos catalisadores 10Cu/Al (42,1 %) e até mesmo 10Cu/t-Zr (50,1 %).

A velocidade de formação do acetaldeído e do acetato de etila sobre os catalisadores Cu/30Zr/Al está apresentada nas Figura 5.38 A-D.

Como pode ser visto na Figura 5.38 e Figura 5.39, a baixo tempo de contato, a velocidade de formação para acetaldeído é maior em relação à velocidade de formação de acetato de etila. Considerando a série de catalisadores  $x$ Cu/30Zr/Al tem-se que a maior formação de acetaldeído é observada para baixos teores de cobre, 2,5 e 5 % em massa.

À alto tempo de contato a velocidade de formação de aceto de etila é maior, como esperado, quando comparado com os resultados à baixo tempo de contato, ao passo que para a série de catalisadores  $x$ Cu/30Zr/Al tem-se elevada velocidade de formação à acetaldeído para baixos teores de cobre. À medida que o teor de cobre é aumentado tem-se o aumento da formação de acetato de etila.

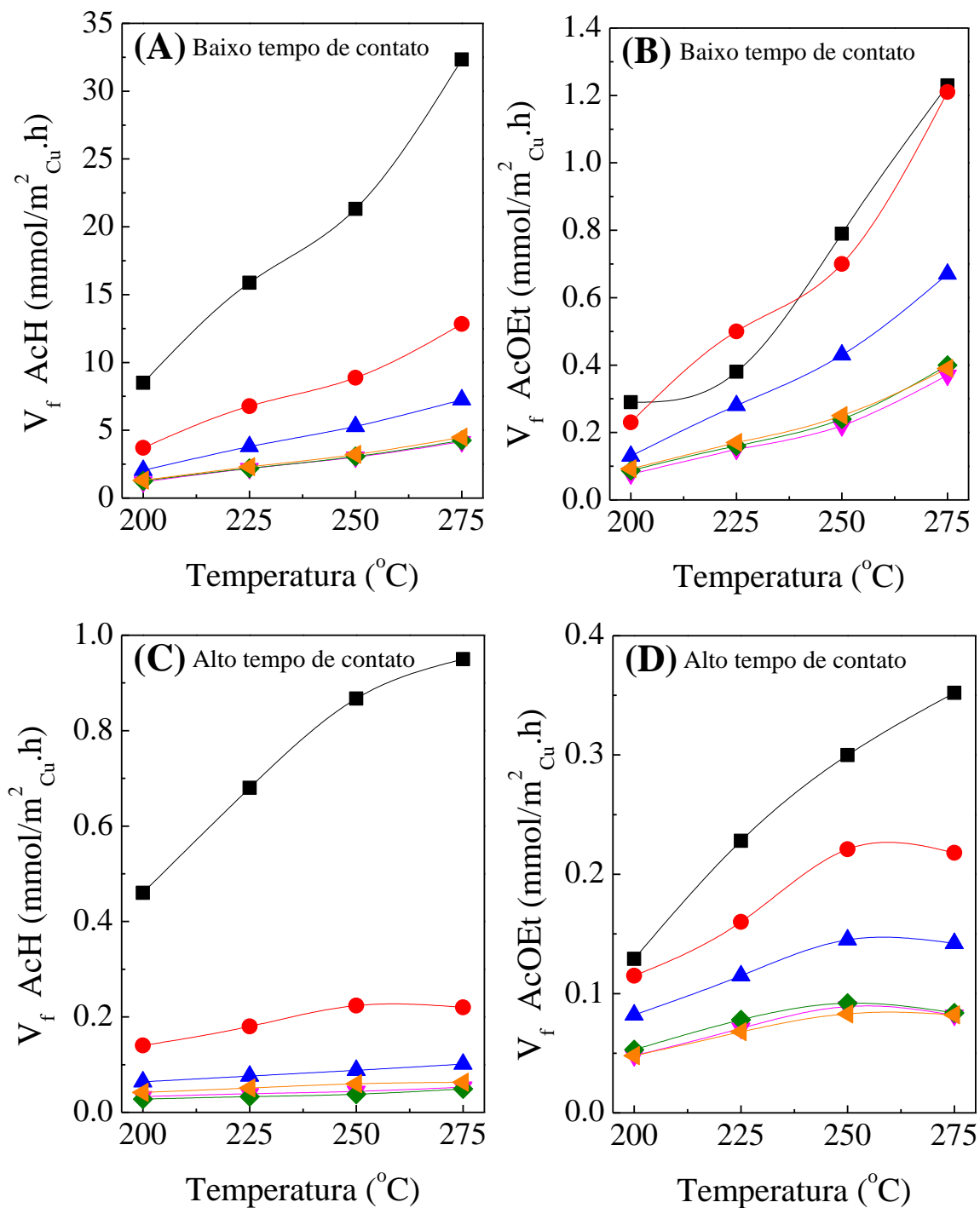


FIGURA 5. 38 – Velocidade de formação para o acetaldeído à baixo tempo de contato (A) e à alto tempo de contato (C); e para acetato de etila à baixo tempo de contato (B) e à alto tempo de contato (D) para catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ : 2,5Cu (—■—), 5Cu (—●—), 10Cu (—▲—), 20Cu (—▼—), 30Cu (—◆—), 50Cu (—◀—).

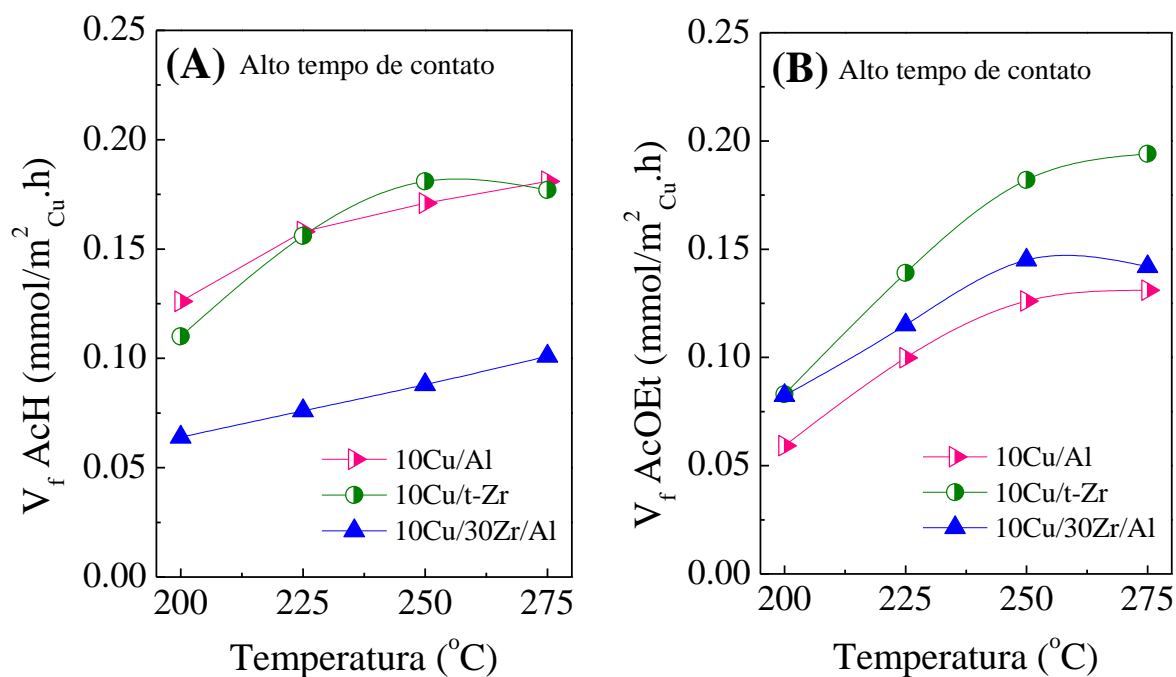


FIGURA 5. 39 – Velocidade de formação para acetaldeído (A) e acetato de etila (B) sobre catalisadores 10Cu/t-Zr, 10Cu/30Zr/Al e 10Cu/Al.

Para os catalisadores 10Cu/t-Zr e 10Cu/Al e 10Cu/30Zr/Al, verifica-se que a formação de acetato de etila é fortemente influenciada pelo aumento da temperatura até 250 C. Embora o catalisador 10Cu/t-Zr apresente maior velocidade de formação a acetato de etila em todas as temperaturas, a adição de zircônia ao suporte alumina (10Cu/30Zr/Al) promoveu o aumento da velocidade de formação ao acetato de etila de cerca de 1,4 maior, em relação ao catalisador 10Cu/Al.

A Figura 5.40 e Figura 5.41 mostram a seletividade aos produtos de condensação do acetaldeído, tais como metil-etil-cetona (MEK) e/ou butanol e crotonaldeído, em função da temperatura reacional. De acordo com o apresentado, é possível verificar que para a série de catalisadores xCu/30Zr/Al a formação de MEK e/ou butanol uma diminuição até 250 °C, seguido do aumento até 275 °C.

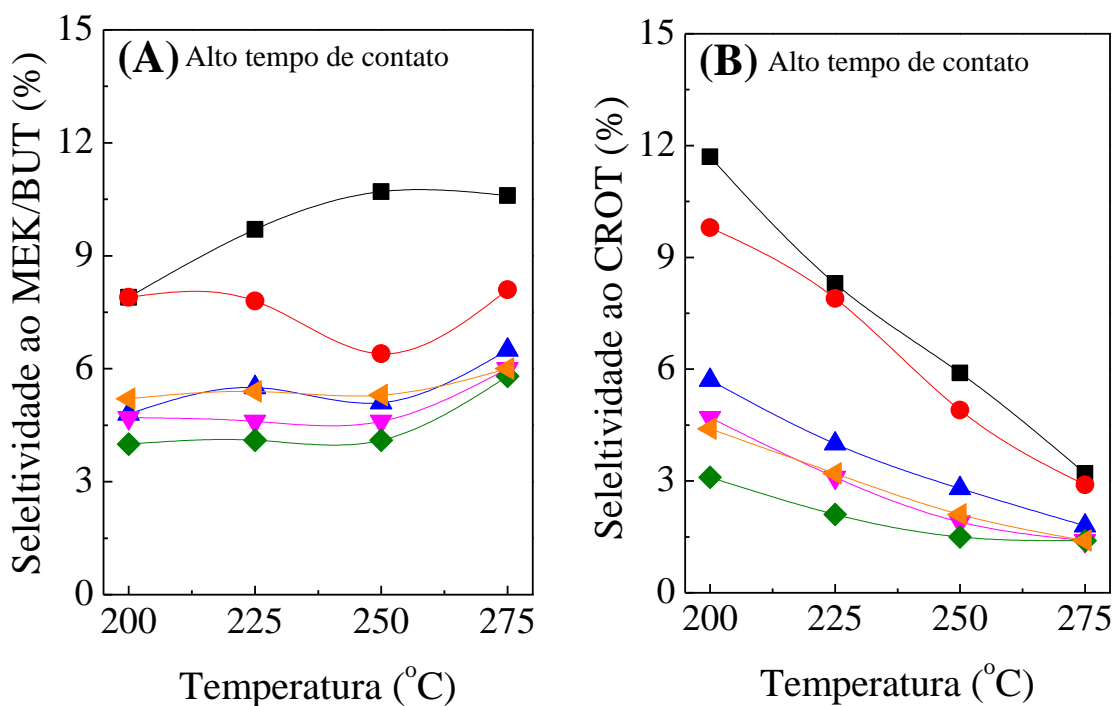


FIGURA 5. 40 – Seletividade a meti-etil-cetona/butanol (A) e crotonaldeído (B) para catalisadores de  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ : 2,5Cu (—■—), 5Cu (—●—), 10Cu (—▲—), 20Cu (—▼—), 30Cu (—◆—), 50Cu (—◄—).

A evolução da temperatura proporcionou a diminuição do crotonaldeído, produto de condensação do acetaldeído. Os catalisadores com baixo teor de cobre apresentam maior formação de crotonaldeído devido a maior exposição do suporte. Segundo Inui et al. (2002 a), o crotonaldeído é formado através desidratação do acetaldol,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ , intermediário resultante da condensação de duas moléculas de acetaldeído via condensação aldólica. De acordo com trabalho publicado recentemente [Freitas et al., 2014], a  $\text{ZrO}_2$  é ativa para a condensação do acetaldeído em sua superfície, devido as suas propriedades ácidas.

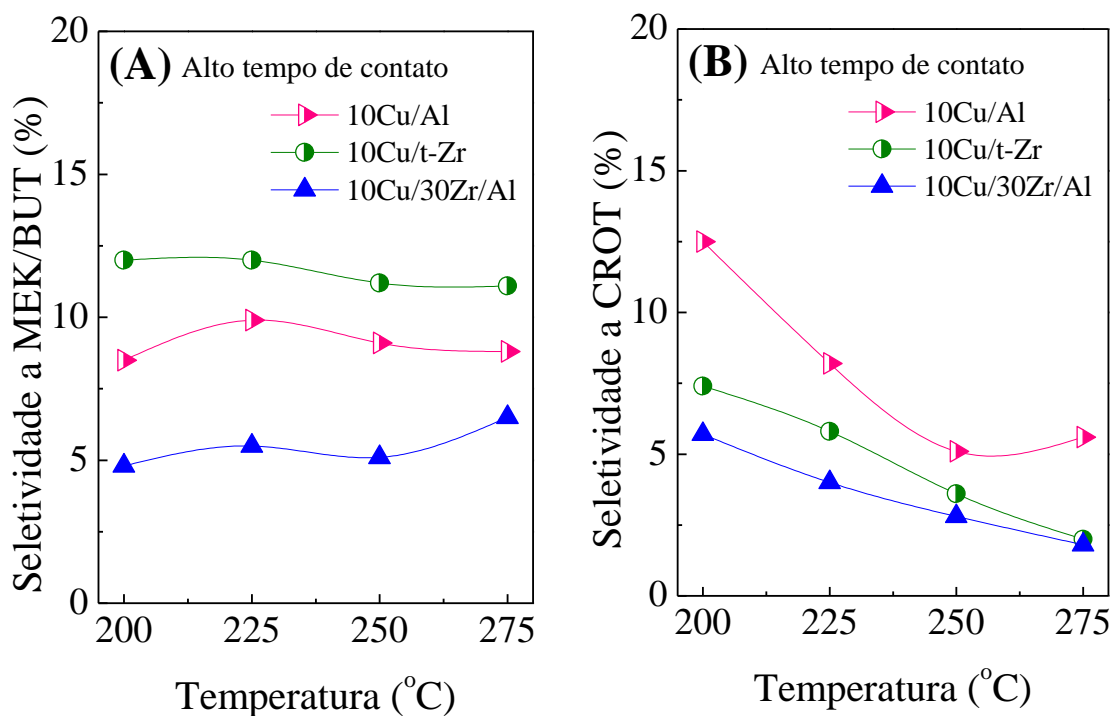


FIGURA 5. 41 – Seletividade a meti-etil-cetona/butanol (A) e crotonaldeído (B) para catalisadores de 10Cu/t-Zr, 10Cu/30Zr/Al e 10Cu/Al.

A acidez do suporte é um dos fatores que influenciam na formação de produtos de condensação do acetaldeído, como discutido anteriormente. Desta forma, é possível verificar na Figura 5.41 o catalisador que apresenta maior formação de crotonaldeído é o 10Cu/Al, seguido de 10Cu/t-Zr e 10Cu/30Zr/Al.

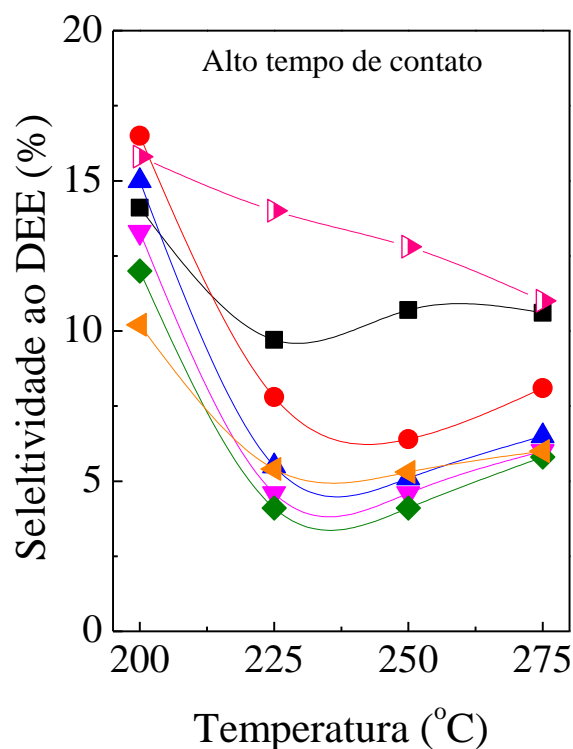


FIGURA 5. 42 – Seletividade a éter dietílico para catalisadores de  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ :

2,5Cu (—■—), 5Cu (—●—), 10Cu (—▲—), 20Cu (—▼—), 30Cu (—◆—),  
50Cu (—▼—) e 10Cu/Al (—▶—).

A formação de éter dietílico, segundo Inui et al. (2002 b), está diretamente ligada à presença de sítios de elevada acidez na superfície do catalisador. Este produto de reação não é derivado do acetaldol, e sim da desidratação do etanol. O catalisador 10 Cu/Al (Tabela 5.14) apresenta alta seletividade para a formação de éter etílico, sendo que para 10Cu/t-Zr não foi verificado a formação de éter dietílico, embora possua também sítios ácidos em sua superfície. Logo, para os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  a formação de éter é atribuída à presença de sítios de elevada acidez na alumina (Figura 5.42).



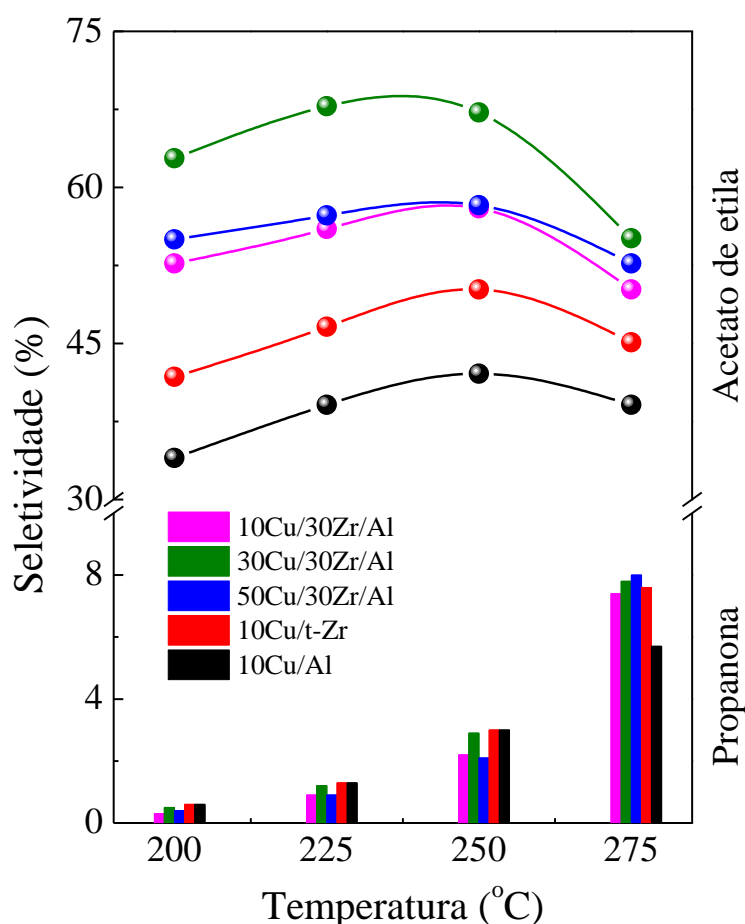


FIGURA 5. 43 – Seletividade para propanona (barras) e acetato de etila (linhas) em função da temperatura reacional, W/F= 38 min e  $P_{EtOH} = 37,4$  KPa.

De acordo com a Figura 5.43 é possível verificar que o decréscimo na seletividade a acetato de etila em função da temperatura reacional é acompanhado pelo aumento de seletividade acetona para os catalisadores  $x$ Cu/30Zr/Al, 10Cu/Al e 10Cu/t-Zr. É interessante notar que em 275 °C a seletividade a propanona (cerca de 8 %) é quase o dobro em relação a 250 °C (cerca de 4 %).

Na Tabela 5.16 podemos observar a influência da temperatura na formação de produtos de condensação aldólica e desidratação do etanol (PCD); sobre catalisadores  $x$ Cu/30Zr/Al.

TABELA 5. 16 – Influência da temperatura na formação de produtos de condensação aldólica, desidratação do etanol sobre catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ ;

W/F= 38 min e  $P_{\text{EtOH}}= 37,42$  KPa

Catalisador	T (°C)	Quantidade de PCD				PCD (mols)	H <sub>2</sub> O (mols)	Razão H <sub>2</sub> O/PCD
		MEK	CROT	DEE	ETE			
2,5Cu/30Zr/Al	200	177,1	259,0	324,5	--	760,6	1779,2	2,3
	225	341,7	303,9	508,5	65,7	1219,8	2583,3	2,1
	250	431,3	239,5	591,5	150,5	1412,8	3560,5	2,5
	275	493,1	120,5	539,3	414,1	1567,0	3379,5	2,2
5Cu/30Zr/Al	200	366,3	413,7	690,1	--	1470,1	3009,3	2,0
	225	448,4	401,5	883,1	28,8	1761,8	3560,9	2,0
	250	353,9	283,8	862,5	55,4	1555,6	3707,9	2,4
	275	523,5	173,3	832,5	866,5	2395,8	3336,8	1,4
10Cu/30Zr/Al	200	230,5	268,3	682,1	--	1180,9	2380,3	2,0
	225	299,8	202,1	744,0	40,82	1286,7	2736,3	2,1
	250	355,9	101,7	595,9	152,6	1206,1	2344,3	1,9
	275	377,1	101,8	444,3	893,4	1816,6	2287,4	1,3
20Cu/30Zr/Al	200	246,9	234,0	660,6	63,0	12047,5	2017,8	1,7
	225	269,1	169,5	620,1	55,6	1114,3	2279,0	2,0
	250	308,0	124,1	572,7	91,7	1096,5	2192,8	2,0
	275	365,1	85,5	489,3	123,8	1063,7	1896,2	1,8
30Cu/30Zr/Al	200	190,0	136,3	533,5	29,2	889,0	1582,7	1,8
	225	207,9	103,7	432,7	107,9	852,2	1689,6	2,0
	250	212,9	80,4	381,1	77,5	751,9	1546,0	2,0
	275	309,3	83,4	340,9	138,5	872,1	1627,9	1,9
50Cu/30Zr/Al	200	237,3	202,0	457,7	31,5	928,5	1939,1	2,1
	225	316,8	186,8	591,8	46,4	1141,8	2395,5	2,1
	250	336,5	132,1	536,8	77,3	1087,7	2369,7	2,2
	275	361,6	82,1	486,2	143,8	1073,7	2469,4	2,3

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 5.16), o catalisador que apresentou maior quantidade de água, proveniente da desidratação do etanol, foi 5Cu/30Zr/Al em todas as temperaturas. Possivelmente, isto deve a

maior exposição do suporte devido ao baixo teor de cobre suportado. Já para o catalisador 2,5Cu/30Zr/Al elevada produção de água é observada em temperaturas acima de 225 °C. Com o aumento do teor de cobre verificou-se uma diminuição da quantidade de água formada atribuída ao bloqueio proporcionado pela fase ativa dos sítios ácidos do suporte.

A razão H<sub>2</sub>O:PCD mostra a proporção de água formada em relação aos produtos de condensação aldólica e desidratação do etanol. Logo, quanto maior esta razão, maior quantidade de água por PDC formada naquela condição reacional. Considerando a série de catalisadores Cu/30Zr/Al, a razão H<sub>2</sub>O:PCD está em torno de 2. Entretanto, é verificado um decréscimo desta razão para os catalisadores com 5 e 10 % Cu suportado para a temperatura reacional de 275 °C, sendo atribuído à elevada formação de PCD.

TABELA 5. 17 – Influência da temperatura na formação de produtos de condensação aldólica, desidratação do etanol e água sobre catalisadores 10Cu/Al e 10Cu/t-Zr; W/F= 38 min e P<sub>EtOH</sub>= 37,42 KPa

Catalisador	T (°C)	Quantidade de PCD				PCD (mols)	H <sub>2</sub> O (mols)	Razão H <sub>2</sub> O/PCD
		MEK	CROT	DEE	ETE			
10Cu/Al	200	358,0	502,3	608,5	22,4	1491,2	2614,0	1,8
	225	489,4	391,3	714,6	42,0	1637,3	3032,4	1,9
	250	496,2	260,4	667,5	72,4	1496,5	3040,8	2,0
	275	473,6	282,6	548,6	124,2	1429,0	2724,5	1,9
10Cu/t-Zr	200	249,9	152,3	--	10,57	412,8	1485,9	3,6
	225	339,4	158,3	--	72,2	569,9	2285,6	4,0
	250	387,7	117,4	--	42,5	547,6	2637,8	4,8
	275	414,6	71,1	--	66,3	552,0	2993,4	5,4

Como exposto na Tabela 5.17, o catalisador 10Cu/t-Zr apresenta maior razão H<sub>2</sub>O:PCD sendo que esta aumenta com temperatura reacional, sendo esta tendência atribuída ao decréscimo dos produtos relativos à condensação aldólica e o aumento da formação de água com o aumento da

temperatura. O catalisador 10Cu/Al apresenta maior formação de água quando comparado ao catalisador 10Cu/30Zr/Al, entretanto a razão H<sub>2</sub>O:PDC permanece em torno de 2.

Na tentativa de bloquear os sítios ácidos superficiais do suporte 30Zr/Al, seletivos para a desidratação do etanol e condensação aldólica, foram realizados tratamentos utilizando soluções de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e carbonato de potássio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) sobre o catalisador 20Cu/30Zr/Al. Uma adaptação da metodologia utilizada por Inui et al. (2004) foi utilizada, a qual consiste em imergir o catalisador em uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,189 mol/L, após a lavagem com água deionizada e secagem em estufa em 80 °C por 2 h. O pós tratamento consiste em imergir o catalisador em solução de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,189 mol/L após a etapa de redução em H<sub>2</sub> a 250 °C por 90 min, seguido de lavagem com água deionizada e secagem em estufa. O teste catalítico foi efetuado seguindo as mesmas condições para os ensaios à alto tempo de contato, W/F=38 min e P<sub>EtOH</sub>= 37,4 kPa.

Na Tabela 5.18 estão expostos os resultados para o pré e pós-tratamento realizado sobre o catalisador 20Cu/30Zr/Al utilizando solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

TABELA 5. 18 – Avaliação do efeito do tratamento realizado com solução de NaCO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; [ ]=0,189 mol/L antes da redução (pré) e após a redução (pós) sobre o catalisador 20Cu/30Zr/Al aplicados na transformação do etanol

Temperatura	Catalisador	X (%)	Seletividade (%)								
			CO	CO <sub>2</sub>	ETE	AcH	PROP	DEE	MEK	AcOEt	CROT
200°C	20Cu/30Zr/Al	50,7	0,3	0,3	--	19,3	0,4	13,3	4,7	56,6	4,7
	<b>Pré</b> -tratamento K	48,8	0,5	0,2	--	29,2	0,4	8,9	4,4	53,4	3,8
	<b>Pós</b> -tratamento K	50,1	0,4	0,3	--	27,4	0,5	8,5	4,8	55,2	2,9
	<b>Pré</b> -tratamento Na	50,8	0,5	0,3	--	25,4	0,5	8,8	3,9	57,0	3,6
225°C	20Cu/30Zr/Al	67,5	0,6	0,5	0,5	17,1	1,0	10,8	4,6	61,8	3,1
	<b>Pré</b> -tratamento K	67,4	0,7	0,5	--	25,8	1,0	7,1	4,5	58,4	2,0
	<b>Pós</b> -tratamento K	69,8	0,6	0,6	0,5	25,5	1,2	6,1	5,0	59,0	1,6
	<b>Pré</b> -tratamento Na	66,2	0,5	0,4	--	27,6	1,0	8,5	4,0	55,5	2,5
250°C	20Cu/30Zr/Al	81,8	0,7	1,2	0,7	16,0	2,3	8,7	4,6	63,9	1,9
	<b>Pré</b> -tratamento K	82,9	1,0	1,3	0,7	24,1	2,5	5,6	4,6	59,2	1,1
	<b>Pós</b> -tratamento K	82,9	0,8	1,3	0,7	24,3	2,5	5,6	4,8	59,0	1,1
	<b>Pré</b> -tratamento Na	82,8	0,5	1,7	0,8	22,5	3,5	7,6	4,1	58,2	1,2
275°C	20Cu/30Zr/Al	90,9	1,4	4,0	1,2	17,2	7,8	8,2	6,0	52,9	1,4
	<b>Pré</b> -tratamento K	90,3	1,1	3,5	1,4	24,2	6,6	5,6	5,5	51,6	0,7
	<b>Pós</b> -tratamento K	90,8	1,0	4,0	1,4	24,0	7,5	5,3	5,7	50,4	0,7
	<b>Pré</b> -tratamento Na	92,4	0,6	4,3	1,6	22,1	8,7	9,0	4,8	48,0	0,8

O pré e pós tratamento com soluções de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sobre o catalisador 20Cu/30Zr/Al não afetou a conversão do etanol (Tabela 5.18). O mesmo foi verificado por Inui et al. (2004). À temperatura de 200 °C, não houve alteração na seletividade a acetato de etila, entretanto foi verificado a diminuição na seletividade à crotonaldeído e éter dietílico, sendo um ponto positivo, seguido do aumento da seletividade à acetaldeído. A mesma tendência foi observada com o aumento da temperatura de reação. O tratamento com solução de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  foi mais efetivo para suprimir os sítios ácidos da alumina, associados à formação de éter dietílico e eteno. O pós-tratamento afeta os sítios ácidos-básicos formados após a redução.

A condensação aldólica pode ser promovida sobre sítios ácidos [Chang e Ko, 2000] ou pares ácido-base sobre a superfície do catalisador [Di Cosimo et al., 2002]. Além disso, sítios ácidos também podem catalisar a desidratação durante a condensação aldólica. Nesta etapa, um sítio ácido sobre o metal provavelmente promove a ativação do acetaldeído, o qual pode ser transferido por *spillover* para a superfície do suporte.

A adição de sódio e potássio alterou as propriedades ácido-base da superfície do catalisador, não se pode direcionar a deposição sobre a superfície do suporte, como desejado. Desta forma, além de estar bloqueando os sítios ácidos do suporte o sódio e o potássio podem também estar recobrando a partícula de cobre e os sítios de interface metal-óxido, que são altamente seletivos para acetato de etila.

## *Discussão*

Como verificado por DRIFTS-CO e XPS, para baixos teores de Cu suportado, 2,5 e 5 % de Cu, tem-se a predominância de  $\text{Cu}^+$  em relação às espécies  $\text{Cu}^0$  na superfície destes catalisadores. A predominância destas espécies pode estar relacionada com o aumento do grau de dispersão da fase ativa à medida que se tem a diminuição do teor de Cu suportado, devido à alta área superficial conferida pelo suporte. Adicionalmente estes catalisadores apresentam menor área de cobre metálico superficial, de acordo com os ensaios de decomposição de  $\text{N}_2\text{O}$  (Tabela 5.5).

Os resultados de XPS para os catalisadores 2,5Cu/30Zr/Al e 5Cu/30Zr/Al mostraram que o aumento do grau de dispersão do cobre ocasionou um aumento da energia de ligação do Cu e a diminuição dos valores do parâmetro Auger,  $\alpha_{\text{Cu}}$ , sendo indicativo de alta concentração de espécies  $\text{Cu}^+$  na superfície destes catalisadores. O deslocamento da banda de valência para maiores valores de energia de ligação é resultado do tamanho da partícula reduzida [Rønning et al., 2005], como verificado por EXAFS (Tabela 5.11). Estes catalisadores apresentam o menor tamanho de partícula metálica. Átomos isolados de Cu ou pequenas partículas na interface metal-suporte podem adquirir carga parcialmente positiva, devido à transferência eletrônica do metal para o suporte [Rønning et al., 2005].

Além disso, de acordo com DRIFTS-CO (Figura 5.28), a presença da banda em  $2011\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a sítios de  $\text{Cu}^+$  de baixa densidade eletrônica, sendo que esta banda apresenta maior intensidade para os catalisadores de 2,5 e 5 % de cobre suportado quando comparado com os demais catalisadores desta série. Os resultados de DRIFTS-CO aliados aos obtidos por decomposição de  $\text{N}_2\text{O}$  revelam também que, possivelmente, o catalisador 2,5Cu/30Zr/Al apresenta maior concentração de espécies  $\text{Cu}^+$  em relação ao 5Cu/30Zr/Al, devido a maior intensidade da banda em  $2011\text{ cm}^{-1}$  e menor dispersão (68 %).

Esta menor dispersão verificada para o catalisador 2,5Cu/30Zr/Al é indicativa de espécies  $\text{Cu}^+$  estabilizadas no suporte após a redução. Os resultados de XPS e DRIFTS-CO estão em concordância com os obtidos por EXAFS (Tabela 5.11), onde para estes catalisadores é clara a diminuição do grau de redução com a diminuição do teor de Cu suportado, devido aos maiores valores obtidos para o número de coordenação Cu-O.

Para teores de Cu acima de 5 % suportado em  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  é possível verificar através dos dados de XPS espécies de  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$  na superfície das amostras, sendo que a razão  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  varia de acordo com o teor de cobre, que está relacionado com o tamanho da partícula (Figura 5.25). Um equilíbrio entre  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Cu}^0$  é alcançado em torno de 20 e 30 % de Cu suportado. Através do DRX e TPR foi possível verificar que, embora os catalisadores Cu/30Zr/Al apresentem alta área superficial, possivelmente tem-se uma distribuição heterogênea de tamanho de partículas devido ao início da segregação do CuO, para teores acima de 10% de Cu suportado.

Os catalisadores com teores de Cu de 20 e 30 % apresentam picos em menores temperaturas de redução ( $196^\circ\text{C}$ ), quando comparado com os demais teores de CuO suportados, acompanhados de um ombro na região de maior temperatura de redução ( $225^\circ\text{C}$ ) (Figura 5.23 B). Isto sugere que, estes catalisadores, apresentam uma distribuição heterogênea de espécies de CuO sobre a superfície do suporte as quais correspondem a redução de espécies de CuO bem dispersas em moderada e forte interação com o suporte, respectivamente. O aumento do grau de redução destas amostras é verificado por EXAFS, onde se tem a diminuição do número de coordenação  $N_{\text{Cu-O}}$ , seguido do aumento do  $N_{\text{Cu-Cu}}$  e o aumento do  $r_{\text{Cu-O}}$ , com aumento do teor de cobre (Tabela 5.11). Entretanto, ainda permanece uma fração de espécies  $\text{Cu}^+$  nestes catalisadores. Estes resultados estão consistentes com o proposto, ou seja, o aumento da densidade eletrônica dos átomos de Cu superficiais com o aumento



do teor de cobre, sendo as partículas de cobre metálicas predominantes na superfície destes catalisadores.

A composição de espécies  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^+$  sobre a superfície dos catalisadores pode ser resultante de um efeito dispersivo, como sugerido por Knapp et al. (2010). Baseado em seus estudos, a formação de espécies oxidadas pode ocorrer não somente na interface metal-suporte como também sobre a superfície de nanopartículas de cobre, sendo que concentração de oxigênio é influenciada pela dispersão e tamanho da partícula. De forma análoga ao observado para o catalisador  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  [Varazo et al., 2004], isto pode ser resultado da transferência de oxigênio do suporte  $\text{ZrO}_2$  para a superfície das partículas de cobre, devido a interface rica em oxigênio gerada via *spillover* entre a zircônia e o cobre durante o processo de redução.

Os resultados obtidos para os testes catalíticos indicam que a distribuição dos produtos na reação de transformação direta do etanol é fortemente afetada pelas propriedades eletrônicas das partículas de cobre e pela acidez/ basicidade da superfície do suporte.

A alta formação de acetaldeído para os catalisadores que possuem baixos teores de Cu (Tabela 5.13) pode ser justificada pela alta densidade de sítios de  $\text{Cu}^+$  na superfície destes catalisadores. De acordo com a literatura [Sato et al. 2012], a atividade das espécies  $\text{Cu}^+$  para a desidrogenação do etanol pode estar relacionada com a adsorção do etanol para formação de espécies etóxido ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{Cu}^+$ ), que após a perda de hidrogênio, abstraído por um átomo de  $\text{Cu}^+$  vizinho, é desorvido da superfície na forma de acetaldeído. Para que ocorra a formação de acetaldeído então há a necessidade de sítios  $\text{Cu}^+$  próximos. Logo, para os catalisadores 2,5Cu/30Zr/Al e 5Cu/30ZrAl a alta concentração de espécies  $\text{Cu}^+$  na superfície tem como consequência elevada formação sítios  $\text{Cu}^+$  próximos, sendo estes altamente seletivos para a formação de acetaldeído.

A predominância de cobre metálico na superfície dos catalisadores com o aumento do teor de Cu favorece a adsorção de espécies acila ( $\text{CH}_3\text{CO-Cu}^0$ ), provenientes da desidrogenação do acetaldeído. Essas espécies seriam formadas via adsorção dissociativa do acetaldeído sobre sítios de  $\text{Cu}^0$  [Santiago et al., 2000].

Para a  $\text{ZrO}_2$  pura, estudos de DFT [Chen e Ho, 2009] apontam uma alta barreira energética para a quebra da ligação  $^{\beta}\text{C-H}$  do etanol. Desta forma, espécies etóxido ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-Zr}^{\delta+}$ ) estariam adsorvidas em sítios do tipo  $\text{Zr}^{\delta+}$  no suporte, sendo a presença destes sítios verificadas por XPS.

O suporte também é responsável pela a formação de produtos na transformação do etanol devido à presença de sítios ácidos e básicos. Sobre a superfície da alumina ocorrem reações de desidratação do etanol levando à formação de éter dietílico e eteno (Tabela 5.13). Além disso, tem-se também que a formação de crotonaldeído, formado a partir da desidratação do acetaldol, também é favorecida nos sítios ácidos da alumina.

Intermediários do acetaldeído formados sobre a partícula de cobre podem ser transferidos para a superfície da  $\text{ZrO}_2$  preferencialmente por difusão (*spillover*). Logo, a criação de uma interface facilita a formação dos produtos de condensação do acetaldeído.

Um indicativo que a deposição da  $\text{ZrO}_2$  sobre a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não proporcionou o total recobrimento da alumina é que de acordo com a Figura 5.42, a seletividade a éter dietílico não diminui drasticamente como era esperado com a adição de 30 % de  $\text{ZrO}_2$  sobre a alumina. Segundo Damyanova et al. (1997), para a formação de uma monocamada de  $\text{ZrO}_2$  sobre a alumina é necessário 17 % de  $\text{ZrO}_2$  em massa. Através do DRX (Figura 5.21), é possível verificar a presença de picos pronunciados para a  $\text{ZrO}_2$  de fase tetragonal, sugere-se então que a  $\text{ZrO}_2$  não recobre todo suporte formando grandes

cristalitos de  $ZrO_2$  sobre a alumina. Logo, para os catalisadores de  $xCu/30Zr/Al$  a seletividade de acetato de etila é resultante da contribuição dos sítios de cobre sobre a  $Al_2O_3$  e sobre a  $ZrO_2$ . De acordo com o DRIFTS-CO (Figura 5.28 e 5.29) para os catalisadores é possível identificar distintos sítios de cobre sobre a alumina e sobre a zircônia. Entretanto, a contribuição das espécies de cobre sobre a zircônia provavelmente é maior para a formação do acetato de etila. Como pode ser verificado na Figura 5.39, a velocidade de formação para o catalisador  $10Cu/t-Zr$  é cerca de 1,5 maior quando comparado com  $10Cu/Al$ , a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Como conclusão, para os catalisadores  $Cu/30Zr/Al$  a adição da  $ZrO_2$  desempenha um papel fundamental para a formação de sítios altamente seletivos a acetato de etila.

De acordo com a literatura [Sato, et al., 2013], o catalisador constituído de partículas de cobre suportadas em zircônia monoclinica apresenta sítios de elevada seletividade à acetato de etila, quando comparados com os catalisadores de cobre suportados em zircônia tetragonal e amorfa, devidos às propriedades de oxi-redução da fase monoclinica. Segundo estudos de Ram e Mondal (2004), os íons  $Al^{3+}$  presentes na alumina direcionam a formação de fase da zircônia para a tetragonal, não sendo possível obter a fase monoclinica para os catalisadores de  $xCu/30Zr/Al$ , como desejado.

Sobre a superfície da  $ZrO_2$  podem ocorrer reações de condensação aldólica, como já mencionado. De acordo com a literatura [Yee et al., 2000], a condensação do acetaldeído ( $\beta$ -aldolização) é promovida pela presença de sítios básicos, os quais abstraem o hidrogênio  $\alpha$ , e sítios de forte acidez de Lewis para condensar duas moléculas de acetaldeído. Os resultados de DRIFTS-CO mostram a presença de sítios de moderada e elevada acidez e basicidade na superfície do suporte. O aumento do teor de cobre promoveu a supressão dos produtos de condensação do acetaldeído devido ao recobrimento do suporte.

A seletividade a MEK, crotonaldeído e éter dietílico (Figura 5.41, Figura 5.42) decrescem com o aumento da temperatura. Em geral, o processo de aldolização é acompanhado por elevada quantidade de água [Sato et al., 2013]. De acordo com a Tabela 5.16 e Tabela 5.17, o catalisador 10Cu/t-Zr apresentou maior razão H<sub>2</sub>O/PDC sendo atribuída a maior formação de água em relação aos produtos de condensação na superfície deste catalisador. Ao passo que, para a série xCu/30Zr/Al a menor razão H<sub>2</sub>O/PDC é atribuída ao aumento dos produtos de condensação, devido à acidez conferida pela alumina.

A perda de especificidade a acetato de etila para todos os catalisadores, em temperaturas acima de 250 °C, está relacionada com a formação de propanona como apresentado na Figura 5.43. De forma similar ao observado por Elliott e Pennella (1989) para catalisadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a propanona pode ser formada via oxidação do acetaldo à carboxilato sobre oxigênio adsorvido na superfície do catalisador, O<sub>(s)</sub>. Em seguida, a espécie carboxilato adsorvida é decomposta então em propanona, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, como mostrado a seguir:



Acetaldo

Carboxilato

Segundo Sato et al. (2013) o acoplamento das hidroxilas superficiais ( $2\text{OH}_{(s)}^- \rightarrow \text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$ ), através da transferência de prótons, pode ocorrer para a obtenção de oxigênio atômico no retículo. De acordo com a Tabela 5.16, a quantidade de água formada durante a reação sobre os catalisadores xCu/30Zr/Al aumenta entre 225 e 250 °C. A desidratação do etanol tem como produtos éter dietílico e água. Com o aumento da temperatura reacional é verificado o decréscimo da seletividade ao éter dietílico (Figura 4.42), ou seja, a diminuição da reação de desidratação com a temperatura. O que indica que, provavelmente, maior fração da água formada até 250 °C seja devido

o acoplamento das hidroxilas da superfície do suporte, o que contribui para o aumento da formação de propanona.

O rápido consumo de oxigênio para a formação de acetato de etila e propanona pode causar perda de oxigênio da  $ZrO_2$ , levando à mudanças na densidade eletrônica das partículas de cobre superficiais. O que justifica o decréscimo da seletividade à acetato de etila.

A reação de cetonização compete com a reação de condensação de etanol e acetaldeído para formação de acetato de etila, a qual também necessita de oxigênio adsorvido na superfície do suporte para o transporte de espécies etóxido.

Acima de 250 °C, devido à diminuição da quantidade de água formada (Tabela 5.16) como também o decréscimo acentuado da seletividade a acetato de etila para os catalisadores  $xCu/30Zr/Al$  (Figura 5.43), outro mecanismo pode estar envolvido na reposição do oxigênio adsorvido na superfície [Sato et al., 2013]. Desta forma, o oxigênio superficial pode ser formado através da reação entre uma hidroxila adsorvida no cátion  $Zr^{4+}$  e um ânion hidrogênio adsorvido em um cátion  $Zr^{3+}$ :  $OH^- + H^- \rightarrow H_{2(g)} + O^{2-}$ . Segundo Sato et al. (2013), o oxigênio superficial seria consumido rapidamente para a oxidação do acetaldol aumentando a seletividade a acetona. É importante destacar que este mecanismo não resulta na formação de água, por isso o decréscimo na sua formação é observado (Tabela 5.16).

A criação de uma interface metal-óxido é um ponto positivo para a formação de acetato de etila, apesar de favorecer também a condensação aldólica. Em trabalhos recentes [Sato et al., 2012; Freitas et al., 2013; Sato et al., 2013] sobre a transformação direta do etanol em acetato de etila sugerimos que a transformação direta do etanol em acetato de etila ocorra via a condensação de uma espécie etóxido ( $CH_3CH_2O^*$ ), adsorvido preferencialmente em sítios  $Cu^+$  e

$Zr^{\delta+}$ , e uma espécie acila ( $CH_3C^*O$ ), adsorvida preferencialmente em sítios de  $Cu^0$ . Embora, a proximidade entre sítios  $Cu^+$  e  $Cu^0$  contribua para a formação de acetato de etila sobre partícula de cobre, os sítios altamente seletivos para a formação de acetato de etila provavelmente estão localizados na interface gerando sítios  $Cu^0-Zr^{\delta+}$ . De acordo com a Tabela 5.13, os catalisadores que apresentam maior seletividade ao acetato de etila, a alto tempo de contato, são 20Cu/30Zr/Al e 30Cu/30Zr/Al. O aumento crescente na seletividade à acetato de etila em função do teor de cobre é indicativo que existe uma fração ótima de espécies  $Cu^+/Cu^0$  em combinação com sítios de média e alta basicidade para a formação do de sítios altamente seletivos a acetato de etila.

O catalisador 10Cu/Al, embora apresente seletividade a acetato de etila este valor é baixo, quando comparado aos catalisadores Cu/30Zr/Al e 10Cu/t-Zr (Tabela 5.13, Tabela 5.14 e Tabela 5.15). Possivelmente, sobre a superfície deste catalisador a formação de uma interface que promova a condensação de espécies acila e etóxido para a formação de acetato de etila não é favorecida.

É interessante notar que, a alto tempo de contato, as taxas de velocidade de formação de acetato de etila são maiores que a de acetaldeído para os catalisadores  $xCu/30Zr/Al$  (Figura 5.38 e Figura 5.39), o que sugere que o acetaldeído é rapidamente consumido para a formação do acetato de etila. Entretanto, para baixos teores de cobre sobre 30Zr/Al tem-se maior taxa de formação de acetaldeído, criando uma superfície rica em espécies etóxido, Logo, devido à deficiência espécies acila nestes catalisadores, a condensação de espécies acila e etóxido é menor ocasionando a diminuição da taxa de formação de acetato de etila. As espécies etóxido adsorvidas, provavelmente, são transferidas por difusão para o suporte resultando na formação de subprodutos. Com o aumento do teor de cobre, a proporção entre estas espécies acila e

etóxido na superfície dos catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  tende a um valor ótimo que favorece maior formação de acetato de etila.

### *Conclusão parcial*

A variação do teor de cobre sobre os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  promoveu diferentes razões de espécies  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  sobre o suporte. Entretanto, o desempenho catalítico não está associado somente às propriedades eletrônicas do cobre. Sugere-se que a formação de sítios altamente seletivos a acetato de etila ocorra preferencialmente na interface metal-óxido; sendo esta contribuição maior na interface  $\text{Cu}-\text{Zr}^{\delta+}$ . Os catalisadores  $20\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  e  $30\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  apresentam uma exposição otimizada desta interface para a formação de acetato de etila.

## 6. CONCLUSÕES

A adição de diferentes teores de Ag (0,3, 2 e 5 % em massa) ao catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub> levou à diminuição da temperatura de redução do Cu, o que sugere a formação de uma liga de superfície Cu-Ag. De acordo com a termodinâmica, durante a redução a prata migra para superfície das partículas de Cu. Entretanto, baseado no DRX parte da Ag pode estar aglomerada.

O aumento do teor de Ag nos catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{ZrO}_2$  resultou no decréscimo da razão  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  na superfície, verificado por DRIFTS-CO e XPS. Contrariamente, a razão  $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+$  aumentou. A adição de Ag ao catalisador ocasionou a dispersão das partículas de Cu, e como esperado, quanto menor o tamanho de partícula de Cu suportada em ZrO<sub>2</sub> maior o seu grau de oxidação.

Para os catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  foi verificado que a Ag promove a redução parcial da superfície da zircônia, devido à sua maior interação com as vacâncias aniônicas da ZrO<sub>2</sub>. Uma consequência desta forte interação entre a Ag e a ZrO<sub>2</sub> é a dispersão causada nas partículas de Cu.

Os testes catalíticos mostraram que com aumento da razão  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  e  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  na superfície do catalisador tem-se um aumento da seletividade para desidrogenação do etanol à acetaldeído, atribuído à desidrogenação do etanol via formação de espécies etóxido sobre as espécies de  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Ag}^+$ . Com o aumento do teor de Ag de 0,3 para 5 % tem-se um decréscimo da atividade para formação do acetado de etila de 75 para 63 % a 225 °C, respectivamente.

O decréscimo na seletividade a acetato de etila seguido do crescente aumento da seletividade a acetaldeído com a adição da prata aos catalisadores pode ser atribuído à mudança da densidade eletrônica da superfície. A adição da Ag ao Cu promove um deslocamento do centro da banda d do Cu, diminuindo a densidade eletrônica da superfície. De fato, esta tendência pode ser explicada



devido ao aumento da concentração de espécies de Cu oxidadas ( $\text{Cu}^+$ ) na superfície do catalisador com o aumento de teor de Ag.

O catalisador 2Ag/Zr, contendo 2 % em massa de Ag suportado, é ativo para formação de acetaldeído e acetato de etila. Os resultados sugerem que as espécies  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^0\text{-ZrO}_2$  catalisam a formação de acetaldeído e acetato de etila de forma similar às espécies  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^0\text{-ZrO}_2$ .

O método sol-gel utilizado no preparo da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  resultou em material de elevada área superficial ( $370 \text{ m}^2/\text{g}$ ), o qual proporcionou uma maior dispersão das partículas de cobre. A alumina direcionou a formação da fase tetragonal da zircônia após a calcinação do suporte  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , contendo 30 % de  $\text{ZrO}_2$  em massa, de acordo com o DRX.

A presença de  $\text{ZrO}_2$  nos catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  induziu a diminuição da temperatura de redução do cobre suportado, sendo atribuída a redução facilitada das partículas de CuO nas vacâncias aniônicas da zircônia.

Medidas de DRIFTS-CO e XPS mostraram que diferentes razões  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  na superfície dos catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  foram obtidas com a variação do teor de Cu suportado. O aumento do teor de cobre favoreceu o aumento do tamanho da partícula de Cu, baseado no DRX e EXAFS; e ainda, o aumento da razão  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  na superfície do catalisador, de acordo com o XPS do Cu Auger.

Os catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  apresentaram elevada atividade e seletividade a acetato de etila na transformação direta do etanol, na temperatura reacional de  $225 \text{ }^\circ\text{C}$ , 69 % do etanol foi convertido e a seletividade à acetato de etila foi cerca de 67 %.

Embora sobre os catalisador 10Cu/Al também seja seletivo à acetato de etila (39,1 % a  $225 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a presença da zircônia nos catalisadores Cu/30Zr/Al foi essencial para a formação de sítios altamente seletivos ao

produto desejado, aumentando a seletividade ao acetato de etila (56 % a 200 °C); sendo este aumento atribuído a formação da interface metal-óxido. Nesta interface, sugere-se que uma transferência eletrônica diferenciada do suporte para a superfície do cobre seja criada via mecanismo redox.

O aumento do teor de cobre nos catalisadores  $x\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$ , promoveu a supressão dos subprodutos formados por meio das reações de desidratação do etanol, sobre alumina, e da condensação aldólica na superfície do suporte, devido ao aumento no grau de recobrimento do suporte pela fase ativa.

A maior razão de espécies  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  na superfície, verificada para baixos teores de Cu suportados, levou à maior formação de acetaldeído em relação ao acetato de etila. A diminuição da razão  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  com o aumento do teor de Cu resultou no aumento da seletividade a acetato de etila. Possivelmente, devido ao aumento dos sítios de interface  $\text{Cu}^0\text{-ZrO}_2$ , aos quais é atribuída elevada seletividade a acetato de etila.

Neste trabalho os catalisadores  $20\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  e  $30\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  apresentaram maior seletividade à acetato de etila, 67 % a 225 °C; que foi atribuído à uma exposição otimizada da razão de espécies  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  na superfície dos catalisadores e principalmente, o aumento do sítios de interface  $\text{Cu}^0\text{-ZrO}_2$ , aos quais são altamente seletivos à acetato de etila. A natureza da interface  $\text{Cu-ZrO}_2$  pode estar associada com a mobilidade do oxigênio do suporte para a superfície do catalisador por intermédio do mecanismo redox promovido nas vacâncias de oxigênio do suporte.

O catalisador  $10\text{Cu}/30\text{Zr}/\text{Al}$  apresentou seletividade à acetato de etila de 56 % a 225 °C, sendo esta maior em relação à obtida para o catalisador  $10\text{Cu}/t\text{-Zr}$ , 46 %. Este aumento da seletividade está associado à maior dispersão do cobre promovido pela alta área superficial do suporte alumina no catalisador

10Cu/30Zr/Al, que provavelmente resultou na geração de maior interface Cu<sup>0</sup>-ZrO<sub>2</sub>.

O tamanho da partícula de cobre influencia de forma direta na composição de espécies Cu<sup>+</sup> sobre a superfície do catalisador após a redução, e consequentemente na quantidade de átomos de oxigênio adsorvidos na superfície destes catalisadores. Para teores abaixo de 10 % de cobre suportado em ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uma forte interação com o suporte foi verificada e por meio dos espectros do cobre Auger elevada razão de espécies Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> foi identificada. O aumento do teor de cobre diminuiu a razão de espécies Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> na superfície, além disso, favoreceu o aumento do tamanho da partícula do Cu<sup>0</sup>. Estes fatores são determinantes para o desempenho catalítico na transformação direta do etanol em acetato de etila, onde há a necessidade de um equilíbrio de espécies Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> aliado às propriedades ácido-base do suporte.

### ***Sugestões para trabalhos futuros:***

- I. Realizar estudos de XANES e EXAFS para os catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$ , o que irá possibilitar verificar se as propriedades eletrônicas do bulk diferem das propriedades eletrônicas da superfície do catalisador. Além disso, a técnica EXAFS irá permitir verificar a formação da liga de superfície Ag-Cu, a partir de informação sobre o número de vizinhos de cada elemento;
- II. Realizar experimentos transientes com os catalisadores  $x\text{Cu}-y\text{Ag}/\text{Zr}$  e  $10\text{Cu}/\text{m}-\text{Zr}$ , onde durante o teste de estabilidade será introduzido pulsos de oxigênio. Desta forma, será possível verificar se a adição de oxigênio molecular altera a mobilidade do oxigênio na superfície resultando em maior atividade do catalisador;
- III. Em relação aos catalisadores  $x\text{Cu}/\text{Zr}/\text{Al}$ , a realização da microscopia eletrônica será de grande valia na real determinação da fase da zircônia suportada e para estimar o tamanho das partículas de cobre suportadas;
- IV. É interessante avaliar e buscar novas metodologias para a síntese da fase monoclinica sobre a alumina;
- V. Estudos por XPS *in situ* para a transformação do etanol sobre catalisadores de  $\text{Cu}/\text{ZrO}_2$  e  $x\text{Cu}/\text{Zr}/\text{Al}$  podem auxiliar na determinação do estado de oxidação da fase ativa durante a reação. Além disso, o DRIFTS-CO *in situ* pode fornecer informações sobre os intermediários da reação e em quais tipos de sítios estariam adsorvidos.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARDIZZONE, S. & BIANCHI, C.L. “XPS characterization of sulphated zirconia catalyst: the role of iron”. Surf. Interface Anal., **30**:77, 2000.

BACHILLER-BAEZA, B.; RODRIGUEZ-RAMOS, I & GUERRERO-RUIZ, A. “Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia polymorphs”. Langmuir, **14**:3556, 1998.

BASF The Chemical Company:

<http://apps.catalysts.basf.com/apps/eibprices/mp/> (15/05/2014)

BIANCHI, D.; CHAFIK, T.; KHALFALLAH, M.; & TEICHNER, J. “Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: III. Adsorption of carbon monoxide on copper containing solids”. Appl. Catal. A, **112**:57, 1994.

BUENO, J. M. C.; ARAÚJO, E. D. C. & PIRES, A. C. G. “Copper-based catalysts, process for preparing same and use thereof”. Brasil: Universidade Federal de São Carlos. WO2004080589-A2; BR200300729-A 2004.

CARVALHO, D. L.; AVILLES, R. R.; RODRIGUES, M. T.; BORGES, L. E. P.; APPLE, L. G. “Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol”. Appl. Catal. A, **145-146**: 96, 2012.

CASSINELLI, W. H. Catalisadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados com La: preparação caracterização e propriedades catalíticas nas reações de reforma a vapore autotérmica do metano. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, 2010. Tese de doutorado.

CHANG, Y-C. & KO, A-N. “Vapor phase reactions of acetaldehyde over type X zeolites”. Appl. Catal. A., **190**: 149, 2000.

CHARY, K. V. R.; SAGAR, G. V.; SRIKANTH, C. S. & RAO V. V. “Characterization and catalytic functionalities of copper oxide catalysts supported on zirconia”, *J. Phys. Chem. B.*, **111**:543, 2007.

CHEN, Y. W. & HO, J. J. “Dehydrogenation of ethanol on a 2Ru/ZrO<sub>2</sub> (111) surface: density functional computations”. *J. Phys. Chem. C.*, **113**:6132, 2009.

CHLADEK, P; CROISET, E.; EPLING, W. & HUDGINS, R. R. “Characterization of copper foam as catalytic material in ethanol dehydrogenation”. *Can. J. Chem. Eng.*, **85**:917, 2007.

CIOLA, R., *Fundamentos da Catálise*. 1a ed. São Paulo, Editora USP , 1981.

DAMYANOVA, S.; GRANGE, P. & DELMONT, B. “Surface characterization of zirconia-coated alumina and silica carriers”. *J. Catal.*, **168**:421, 1997.

DAMYANOVA, S.; PETROV, L.; CENTENO, M. A. & GRANGE P. “Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> carriers”. *Appl. Catal. A*, **224**:271, 2002.

DANDEKAR, A. & VANNICE, M. A. “Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalyst”. *J. Catal.*, **178**:621, 1998.

DI COSIMO, J. I. D.; DÍEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E. & APESTEGUÍA, C. R.. “Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides”. *J. Catal.*, **178**:499,1998.

DI COSIMO, J. I.; TORRES, G. & APESTEGUÍA, C. R. “One-Step MIBK synthesis: a new process from 2-propanol”, *J. Catal.*, **208**:114, 2002.

DOMINGUEZ, J. M.; HERNANDEZ, J. L. & SANDOVAL, G. “Surface and catalytic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions prepared by sol-gel methods”. *Appl. Catal. A*, **197**: 119, 2000.

DONGARE, M.; TARE, K. V. B. & KEMNITZ, E. “Synthesis and characterization of copper-stabilized zirconia as anode material for SOFC”. *Solid State Ionics*, **152**:455, 2002.

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”. *J. Catal.*, **160**:155, 1996.

DUMEIGNIL, F.; SATO, K.; IMAMURA, M.; MATSUBAYASHI, N.; PAYEN, E. & SHIMADA, H. “Modification of structural and acidic properties of sol–gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio”. *Appl.Catal. A.*, **241**: 319, 2003.

DURÁN, R. M. Desidroacoplamento do Etanol para Acetato de Etila sobre Catalisadores de Cobre Suportados. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2000. Tese de doutorado.

ELLIOTT, D. J. & PENNELLA, F. “The formation of ketones in the presence of carbon monoxide over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”. *J. Catal.*, **119**:359, 1989.

ESPINÓS, J. P.; MORALES, J.; BARRANCO, A.; CABALLERO, A.; HOLGADO, J. P. & GONZÁLEZ-ELIPE, A. R. “Interface effects for Cu, CuO e Cu<sub>2</sub>O deposited on SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst”. *J. Phys. Chem. B*, **106**:6921, 2002.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J. & JOHNSTON, R. L. “Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles”. *Chem. Rev.*, **108**:3, 2008.

FREITAS, I. C. Formação de acetato de etila a partir do etanol sobre catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub>: efeito da carga de cobre nas propriedades físicas e catalíticas. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado.



FREITAS, I. C.; DAMYANOVA, S.; OLIVEIRA, D. C.; MARQUES, C. M. P. & BUENO, J. M. C. “Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst for ethanol dehydrogenation”. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **381**: 26, 2014.

FRENKEL, A. I.; HILLS, C. W. & NUZZO, R. G. A. “View from the inside: complexity in the atomic ordering of supported metal nanoparticles”. *J. Phys.Chem. B*, **105**: 51, 2001.

FRENKEL, A. I.; YEVIK, A.; COOPER, C.; VASIC, R. “Modeling the structure and composition of nanoparticles by extended X-Ray absorption fine-structure spectroscopy”. *Annu.Rev. Anal. Chem.*, **4**:23, 2011.

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”. *J.Catal.*, **195**:20, 2000.

FRÖHLICH, C.; KÖPPEL, R. A.; BAIKER, A.; KILO, M.; WOKAUM, A. “Hydrogenation of carbon dioxide over silver promoted copper/zirconia catalyst”. *Appl. Catal. A*. **106**:275, 1993.

GASPAR, A. B.; BARBOSA, F. G.; LETICHEVSKY, S. & APPEL, L. G. “The one-pot ethyl acetate syntheses: the role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes”. *Appl. Catal. A*, **380**:113, 2010.

GASPAR, A. B.; ESTEVES, A. M. L.; MENDES, F. M. T; BARBOSA, F.G. & APPEL, L. G. “Chemicals from ethanol - The ethyl acetate one-pot synthesis”. *App. Catal. A*, **363**:109, 2009.

GITZEN, W. H. “Alumina as a ceramic material”. *Am. Ceram. Soc. Publi.*, **1145**:121, 1970.

GRABOWSKI, R.; SLOCZYNSKI, J.; SLIWA, M.; MUCHA, D. & SOCHA R. P. "Influence of polymorphic ZrO<sub>2</sub> phases and the silver electronic state on the activity of Ag/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol". ACS Catalysis, **1**:266, 2011.

GUO, N.; FINGLAND, B. R.; WILLIAMS, W. D.; KISPERSKY, V. F.; JELIC, J.; DELGASS, W. N.; RIBEIRO, F. H.; MEYERC, R. J. & MILLER, J T.. "Determination of CO, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> coverage by XANES and EXAFS on Pt and Au during water gas shift reaction". Phys. Chem. Chem. Phys., **12**: 5678, 2010.

HADJIIVANOV, K. & VAYSSILOV, G. "Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as IR probe molecule". Adv. Catal., **47**:307, 2002.

HAN, Y. & ZHU, J. "Surface science studies on the zirconia-based model catalyst". Top. Catal., **56**:1525, 2013.

HAYNES, W. M, LIDE, D. R. CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data. 95th edition. Boca Raton – Florida, CRC Press, 2012.

INUI, K.; KURABAYASHI, T. & SATO, S. "Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol carried out under pressure". J. Catal., **212**:207, 2002b.

INUI, K.; KURABAYASHI, T. & SATO, S. "Effective formation oh ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst". Appl. Catal. A. **237**:53, 2002 a.

INUI, K; KURABAYASHI, T; SATO, S & ICHIKAWA, N. "Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst". J. Mol. Catal. A: Chem., **216**:147, 2004.

IWASA, N & TAKEZAWA, N. “Reforming of ethanol-dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over copper-based catalyst”. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**: 2619, 1991.

JAENICKE, S; CHUAH, G. K. & RAJU, V. “Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia”. *Catal. Surv. Asia*, **12**: 153, 2008.

JANKOWIAK, J. T. & BARTEAU, M. A. “Ethylyne epoxidation over silver and copper-silver bimetallic catalyst: I. Kinetics and selectivity”. *J. Catal.* **236**:366, 2005.

JONES, R. “Ethyl acetate as fuel or additive”. USA: Lurgi PSI Inc. US20110296744 A1 2011.

KIM, J. Y.; RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; FRENKEL, A. I. & LEE, P. L. “Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O with H<sub>2</sub>: H embedding and kinetic effects in the formation of suboxides”. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**:10684, 2003.

KNAPP, R.; WYRZGOL, S. A.; JENTYS, A. & LERCHER, J. A. “Water-gas shift catalysts based on ionic liquid mediated supported nanoparticles”. *J. Catal.*, **276**:280, 2010.

KORHONEN, S. T.; BANARES, M. A.; FIERRO, J. L. G. & KRAUSE, A. O. I. “Adsorption of methanol as a probe for surface characteristics of zirconia, alumina, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts” *Catal. Today*, **126**: 235, 2007.

KUNDAKOVIC, L. J. & FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. “Deep oxidation of methane over zirconia supported Ag catalysts”. *Appl. Catal. A*, **183**:35, 1999.

LAKSHMI, J. L.; JONES, T. R. B.; GURGI, M. & MILLER, A. “Synthesis, characterization and activity studies of vanadia catalysts supported on sol–gel derived  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2$  mixed oxide”. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **152**: 99, 2000.

LARSEN, J. H. & CHORKENDORFF, I. “From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts”. *Surf. Sci. Rep.*, **35**:163, 1999.

LEBIHAN, L.; MAUCHAUSSI, C.; DUHAMEL, L. & GRIMBLLOT, J. “Genesis and activity of Mo-based hydrotreating catalysts prepared by a sol-gel method”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**: 837, 1994.

LEE, S.; CHOI, H.; SHIN, S.; PARK, J. ; HAM, G.; JUNG, H. & JEON, H. “Permeation barrier properties of an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  multilayer deposited by remote plasma atomic layer deposition”. *Curr. Appl. Phys.*, **14**: 552, 2014.

LINIC, S.; JANKOWIAK, J.; BARTEAU M. A. “Selectivity driven design of bimetallic ethylene epoxidation catalysts from first principles”. *J. Catal.* **224**:489, 2004.

London Metal Exchang: <http://www.lme.com/> (04/05/2014)

MANRIQUEZ, M. E.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. & NAVARRETE, R. “Preparation of  $\text{TiO}_2\text{–ZrO}_2$  mixed oxides with controlled acid–basic properties”. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **220**:229, 2004.

MELLO JÚNIOR, D. C. Produção De Acetato de Etila em Biorrefinaria, uma Análise de Viabilidade. São Paulo, Escola de Economia de São Paulo – EESP - FGV, 2010. Dissertação de mestrado, 61 p.

MORÁN-PINEDA, M.; CASTILLO, S.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; BORBOA, C. & NOVARO, O. “Synthesis, characterization and catalytic activity in the

reduction of NO by CO on alumina–zirconia sol–gel derived mixed oxides”. *Appl. Catal., B*, **21**: 79, 1999.

MORANT, C.; SANZ, J. M.; GALÁN, L.; SORIANO, L. & RUEDA, F. “An XPS study of the interaction of oxygen with zirconium”. *Surf. Sci.*, **218**: 331, 1989.

MORTOLA, V. B. Estudo da preparação e das propriedades estruturais de catalisadores para a transformação do metano em gás de síntese e hidrocarbonetos. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2010. Tese de doutorado.

MUNÓZ-ROJAS, D.; SUBÍAS, G.; FRAXEDAS, J.; GÓMEZ-ROMERO, P. & CASAÑ-PASTOR, N. “Electronic Structure of  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ . Evidence of Oxidized Silver and Copper and Internal Charge Delocalization”. *J. Phys. Chem. B*, **109**:6193, 2005.

NASCENTE, P. A. P. “Análise de superfícies por espectroscopia de elétrons”. *Rev. Bras. Aplic. Vácuo*, **17**:15, 1998.

NAVIO, J. A.; HIDALGO, M.C; COLON; G.; BOTTA, S. G. & LITTER, M. I. “Preparation and Physicochemical Properties of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{Fe/ZrO}_2$  Prepared by a Sol-Gel Technique”. *Langmuir*, **17**: 202, 2001.

NGUYEN, N. L.; GIRONCOLI, S.; PICCININ, S. “Ag-Cu catalyst for ethylene epoxidation: Selectivity and activity descriptors”. *J. Chem. Phys.* **138**:184707, 2013.

NGUYEN, N.; PICCININ, S.; GIRONCOLI, S. “Stability of intermediate states for ethylene epoxidation on Ag-Cu alloy catalyst: a first-principles investigation”. *J. Phys. Chem. C*. **115**:10073, 2011.

PADLEY, M. B.; ROCHESTER, C. H.; HUTCHINGS, G. J. & KING, F. “FTIR Spectroscopy Study of Thiophene, SO<sub>2</sub>, and CO Adsorption on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst”. *J. Catal.*, **148**: 438, 1994.

PAULY, N. & YUBERO, F. “Determination of Cu 2p primary excitation spectra for Cu, Cu<sub>2</sub>O and CuO”. *Surf. Sci.*, **620**: 17, 2014.

PICCININ, S.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M. “Ag-Cu alloy surfaces in an oxidizing environment: A first-principles study”. *Surf. Sci.* **603**:1467, 2009.

PIRES, A. C. G. Desidrocoplamento do Etanol em Acetato de Etila sobre Catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub>. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2003. Dissertação de mestrado.

POKROVSKI, K; JUNG, K. T. & BELL, A. T. “Investigation of CO and CO<sub>2</sub> adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia”, *Langmuir*, **17**:4297, 2001.

PRIETO, P.; NISTOR, V.; NOUNEH, K.; OYAMA M.; ABD-LEFDIL, M. & DÍAZ, R. “XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth”. *Appl. Surf. Sci.*, **258**:8807, 2012.

RAICH, B. A. & FOLEY, H. C. “Ethanol dehydrogenation with a palladium membrane reactor: an alternative to a Wacker chemistry”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**:3888, 1998.

RAM, S. & MONDAL, A. “X-ray photoelectron spectroscopy studies of Al<sup>3+</sup> stabilized t-ZrO<sub>2</sub> of nanoparticles”. *Appl. Surf. Sci.*, **221**: 237, 2004.

RAO, R.; DANDEKAR, A; BAKER, R. T. K & VANNICE, M. A. “Properties of copper chromite catalysts in hydrogenation reactions”. *J. Catal.*, **171**:406, 1997.

RHODES, M. D. & BELL, A. T. “The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H<sub>2</sub> over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst: Part I. Steady-state studies”. *J. Catal.*, **233**:198, 2005.

RINALDI, R. & SCHUCHARDT, U. “On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide”. *J. Catal.*, **236**:335, 2005.

RODRIGUES, J. A. J. & ZACHARIAS, M. A. “A influência do teor de bicarbonato de amônio na estrutura porosa das aluminas”. *Quím. Nova*, **16**:10, 1993.

RØNNING, M.; HUBER, F.; MELAND, H.; VENVIK, D.; CHEN, D. & HOLMEN, A. “Relating catalyst structure and composition to the water-gas shift activity of Cu-Zn-based mixed –oxide catalysts”. *Catal. Today*, **100**:249, 2005.

RUBAN, A.; STOLTZE, H. P.; SKRIVER, H. L. & NØRSKOV, J. K. “Surface electronic structure and reativity of transition and noble metal”. *J. Mol. Catal. A: Chem*, **115**:421, 1997.

SAGAR, G. V.; RAO, P. V. R.; SRIKANTH, C. S & CHARY, K V. R. “Dispersion and reactivity of copper catalyst supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>”. *J. Phys. Chem. B*, **110**: 13881, 2006.

SÁNCHEZ, A., B.; HOMS, N.; FIERRO, J. L. G. & LA PISCINA, P. R. “New suport Pd catalyst for the direct transformation of ethanol to ethyl acetate under medium pressure conditions”. *Catal. Today*, **107**:431, 2005.

SANTIAGO, M. A. N. SÁNCHEZ-CASTILLO, M. A., CORTRIGHT, R. D. & DUMESIC, J. A. “Catalytic reduction of acetic acid, methyl acetate and ethyl acetate over silica-supported copper”. *J. Catal.*, **193**:16, 2000.

SATACESARIA, E.; CAROTENUTO, G.; TESSER, R. & DI SERIO, M. “Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper chomite catalyst”. Chem. Eng. J., **179**:209, 2012.

SATO, A. G. VOLANTI, D. P.; MEIRA, D. M.; DAMYANOVA, S.; LONGO, E. & BUENO, J.M.C. “Effect of ZrO<sub>2</sub> phase on the structure and behavior of supported Cu catalyst for ethanol conversion”. J. Catal., **307**:1, 2013.

SATO, A. G.; VOLANTI, D P. ; DE FREITAS; I. C., LONGO, E. & BUENO, J. M. C. “Site-selective ethanol conversion over supported copper catalyst”. Catal. Comm., **26**: 122, 2012.

SCHERER, G. W. “Aging and drying of gels”. J. Non-Cryst.Solids, **100**:77, 1988.

SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Synergia, 2011. p. 358

SLOCZYNSKI, J.; GRABOWSKI, R.; KOZLOWSKA, A. & OLSZEWSKI, P. K. “Reduction kinetics of CuO in CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub> systems”. J Phys. Chem. Chem. Phys., **5**:4631, 2003.

SUBRAMANIAN, P. R. & PEREPEZKO, J. H. “The Ag-Cu (Silver-Copper) System”. J. Phase Equilib. **14**:62, 1993.

SUN, D.; YAMADA, Y. & SATO, S. “Effect of Ag loading on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>catalyst in the production of 1,2-propanediol from glycerol”. Appl. Catal. A, **475**:63, 2014.

VARAZO, K.; PARSONS, F. W. & CHEN, D. A. “Methanol Chemistry on Cu and Oxygen-Covered Cu Nanoclusters Supported on TiO<sub>2</sub> (110)”. J. Phys. Chem. B, **108**: 18274, 2004.



VOLANTI, D. P.; SATO, A. G.; ORLANDI, M. O.; BUENO J. M. C. LONGO, E. & ANDRÉS, J. “Insight into copper-based catalysts: microwave-assisted morphosynthesis, in situ reduction studies, and dehydrogenation of ethanol”. *Chem. Cat. Chem.*, **3**:839, 2011.

WANG, L.; ZHU, W.; ZHENG, D.; YU, X.; CUI, J.; JIA, M.; ZHANG, W. & WANG, Z. “Direct transformation of ethanol to ethyl acetate on Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst”. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **101**:365, 2010.

WEFERS, K. & MISRA, C. *Oxide and Hydroxides of Aluminum*. Alcoa Technical Paper No 19, Alcoa Laboratories, 1987.

YANG, F.; CHOI, Y.; LIU, P.; HRBEK, J. & RODRIGUEZ, J.A., “Autocatalytic reduction of a Cu<sub>2</sub>O/Cu (111) surface by CO: STM, XPS, and DFT Studies”. *J. Phys. Chem. C*, **114**: 17042, 2010.

YEE, A.; MORRISON, S. J. & IDRIS, H. “The reactions of ethanol over M/CeO<sub>2</sub> catalyst: Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperature over Rh/CeO<sub>2</sub>”. *Catal. Today*, **63**: 327, 2000.

ZHANG, M.; LI, G.; ZHANG, J. “Investigation on process mechanism on Cu-Cr catalysts for ethanol dehydrogenation to ethyl acetate”. *Catal. Lett.* **141**:1104, 2011.

ZHAO, Y.; FROST, R. L.; VÁGVÖLGYI, V.; WACLAWIK, E. R.; KRISTÓF, J. & HORVÁTH, E. “TEM and thermal analysis of yttrium doped boehmite nanofibres and nanosheets”. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **94**: 219, 2008.

ZHENG, X.; ZHANG, Q.; GUO, Y.; ZHAN, W.; GUO, Y.; WANG, Y.; LU, G. “Epoxidation of propylene by molecular oxygen over supported Ag-Cu bimetallic catalysts with low Ag loading”. *J. Mol. Catal. A Chem.* **357**:106, 2012.

ZONETTI, P. C.; CELNIK, J.; LETICHEVSKY, S.; GASPAR, A. B. & APPEL, L. G. "Chemicals from ethanol – The dehydrogenative route of the ethyl acetate one-pot synthesis". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **334**:29, 2011.