

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

TAYNARA ANDREA OSMARI

**EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE Cu NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS E SUAS
CORRELAÇÕES COM PROPRIEDADES CATALÍTICAS NA
DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL EM Cu/SiO₂**

São Carlos

2019

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

TAYNARA ANDREA OSMARI

**EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE Cu NAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS E SUAS
CORRELAÇÕES COM PROPRIEDADES CATALÍTICAS NA
DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL EM Cu/SiO₂**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química pela área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
Coorientador: Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo

São Carlos

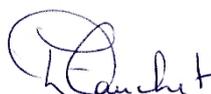
2019

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE TAYNARA ANDREA OSMARI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 08 DE MARÇO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:



José Maria Corrêa Bueno
Orientador, UFSCar



Daniela Zanchet
UNICAMP

Cristiane B. Rodella
Cristiane Barbieri Rodella
LNLS



Alejandro López Castillo
UFSCar



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar



Janaina Fernandes Gomes
UFSCar

*“A vida é como andar de bicicleta.
Para manter o equilíbrio é preciso estar em movimento”.*

Alberto Einstein

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Marcio Schwaab pelos conhecimentos transmitidos no período de Mestrado na UFSM/Santa Maria – RS, que forneceram base para prosseguir neste Doutorado. Agradeço também ao professor orientador Dr. José Maria Corrêa Bueno e ao professor coorientador Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo pelo estudo, discussões, paciência e amizade neste período do Doutorado UFSCar/São Carlos-SP. Não somente o trabalho para elaboração desta Tese, mas as atividades paralelas nos demais trabalhos do Grupo, principalmente o trabalho do Au/ZrO₂, possibilitaram uma formação muito significativa tanto no âmbito científico como humano. Obrigada também ao professor Dr. Alejandro Lopez Castillo pela orientação para simulação dos clusters de cobre.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de Doutorado processo 159935/2015-6 e também ao financiamento para a pesquisa advindo dos processos CNPq 442865/2014-7, CNPq 407030/2013-1 e FAPESP 2016/02128-2.

Gratidão aos colegas do Grupo do DEQ e do GreenCat pela amizade, parceria e coaching. Vocês são maravilhosos, vou sentir falta de vocês. Lembrando, que Pedro Henrick Finger, do GreenCat, teve atuação direta nesta Tese participando da síntese e caracterização dos catalisadores. Obrigada, Pedro.

Só tenho a agradecer por tudo que aconteceu durante o período do Doutorado. Todas as pessoas que conheci e situações que vivenciei, mesmo as mais difíceis, serviram de grande aprendizado e crescimento. E sem dúvidas, vou levar para sempre.

Por fim, agradeço aos meus pais, Eva e Alberi, e ao meu irmão, Saulo, pela paciência, força, apoio emocional e incentivo para que este Doutorado acontecesse. Amo vocês.

RESUMO

Nanopartículas metálicas podem apresentar comportamentos catalíticos distintos quando há variação no seu tamanho de partícula em escala nanométrica. Nanopartículas de Cu suportadas em SiO₂ e CAB-O-SIL® (Cab) foram sintetizadas com diferentes percentuais de metal pelo método da evaporação da amônia a fim de avaliar o efeito do tamanho de partícula nas propriedades estruturais e eletrônicas na reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído. Esta reação por ser sensível à estrutura tem a ativação da ligação O-H, etapa determinante, favorecida por uma maior densidade eletrônica do centro metálico, característica de partículas muito pequenas. Assim, pode ser utilizada como reação modelo para avaliar o comportamento dos sítios Cu⁰. Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por meio da: i) avaliação de propriedades estruturais através de DRX, TPR-H₂, TPR-N₂O, MET e EXAFS; ii) avaliação de propriedades eletrônicas por FTIR-CO, XPS, XANES; iii) avaliação de parâmetros cinético através de DFT. As propriedades estruturais e eletrônicas foram correlacionados com a atividade catalítica (TOF_{AcH}) e energia de ativação aparente (E_{ap}). Os catalisadores de Cu/SiO₂ apresentaram partículas menores, mais dispersas e com menor grau de redução que os catalisadores Cu/Cab. Para ambas as séries, observa-se a presença do espalhamento Cu-O para as partículas com número de coordenação Cu-Cu (N_{Cu-Cu}) menor que 8. Os resultados de FTIR-CO e XANES indicaram um aumento do Cu⁺ quando N_{Cu-Cu} diminui com a distância de ligação Cu-Cu (R_{Cu-Cu}) de 1,842 (N_{Cu-Cu} = 4,4; N_{Cu-O} = 0,8) a 1,849 Å (N_{Cu-Cu} = 7,9; N_{Cu-O} = 0,3), sendo menor que para o Cu₂O *bulk* (R_{Cu-O} = 1,855 Å). Os dados de EXAFS e FTIR-CO sugerem que as nanopartículas de Cu são formadas por uma estrutura tipo *core-shell*. A contração na R_{Cu-O} ocorre com a presença de O superficial interagindo com Cu⁺ na superfície do Cu *core*. Os valores de TOF_{AcH} correlacionados com N_{Cu-Cu} sugerem um aumento de atividade com o aumento do tamanho de partícula, oposto ao esperado. Contudo, o decréscimo de N_{Cu-Cu} resulta no aumento do O superficial e decréscimo de R_{Cu-O}. Os valores de TOF_{AcH} diminuem e E_{ap} aumenta com o decréscimo de R_{Cu-O} e N_{Cu-Cu}, demonstrando que a presença O superficial causa um decréscimo na densidade eletrônica dos sítios de Cu⁰. Os resultados DFT indicam um maior calor de adsorção para o etanol (ΔH_{EtOH}) em um cluster sem O na superfície (13Cu: -51,92 kJ.mol⁻¹) em relação ao cluster contendo O (13Cu4O: -26,97 kJ.mol⁻¹), enquanto a energia do estado de transição (TS) para formação do etóxido é constante. Os resultados sugerem que a etapa relevante para ativação do etanol é a adsorção do etanol, altamente sensível a presença de O na superfície.

ABSTRACT

Metal nanoparticles may exhibit distinct catalytic behavior when there are particle size variations at nanometric scale. Cu nanoparticles supported on SiO₂ and CAB-O-SIL® were synthesized with different metal loadings by ammonium evaporation method in order to evaluate the particle size effect on the structural and electronic properties in the ethanol dehydrogenation to acetaldehyde reaction. Because this reaction is *structure-sensitive*, it has the activation of the O-H bond, which is the determining step, favored by a higher electronic density of the metallic center, characteristic of very small particles. Thus serving as a model reaction to evaluate the behavior of Cu⁰ sites. The synthesized catalysts were characterized by: i) evaluation of structural properties through XRD, TPR-H₂, TPR-N₂O, TEM, and EXAFS; ii) evaluation of electronic properties by FTIR-CO, XPS, and XANES; and iii) evaluation of kinetic parameters by DFT. The structural and electronic properties were correlated with the catalytic activity (TOF_{AcH}) and apparent activation energy (E_{ap}). The Cu/SiO₂ catalysts presented smaller particles, higher dispersion, and lower reduction degrees than Cu/Cab. For both series, the presence of Cu-O scattering particles with Cu-Cu coordination number (N_{Cu-Cu}) below 8 was observed. Moreover, FTIR-CO and XANES results indicated increased Cu⁺ when N_{Cu-Cu} decreased with the Cu-Cu bond distance (R_{Cu-Cu}) of 1.842 (N_{Cu-Cu} = 4.4; N_{Cu-O} = 0.8) to 1.849 Å (N_{Cu-Cu} = 7.9; N_{Cu-O} = 0.3), which is less than R_{Cu-O} from the Cu₂O *bulk* (R_{Cu-O} = 1.855 Å). Data of EXAFS and FTIR-CO suggest that Cu nanoparticles are formed by a core-shell structure. The contraction in R_{Cu-O} occurs with the presence of surface O interacting with Cu⁺ in the Cu core surface. Values of TOF_{AcH} correlated with N_{Cu-Cu} suggest increased activity with increased particle size, which is contrary to expectations. However, the decrease of N_{Cu-Cu} results increased surface O and decreased R_{Cu-O}. The values of TOF_{AcH} decreased and E_{ap} increased with the decrease of R_{Cu-O} and N_{Cu-Cu}, demonstrating that the presence of surface O causes decreased electronic density of Cu⁰ sites. Data from DFT indicated higher ethanol heat of adsorption (ΔH_{EtOH}) for clusters without surface O (13Cu: -51.92 kJ.mol⁻¹) than clusters with O (13Cu4O: -26.97 kJ.mol⁻¹), while the energy of the transition state for ethoxide formation remained constant. The results suggest that the relevant step for the activation of ethanol is the adsorption of ethanol, which is highly sensitive to the presence of O on the surface.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de uma superfície com defeitos e átomos adsorvidos. Adaptado com permissão da referência [13]. Copyright 2019, American Association for the Advancement of Science.....	20
Figura 2: Átomos, clusters e nanopartículas. Adaptado com permissão da referência [16]. Copyright 2019, American Chemical Society.....	21
Figura 3: Perfil de energia calculado para a reação de desidrogenação do etanol para diferentes estruturas de Au. Adaptado com permissão da referência [28]. Copyright 2019, Elsevier.....	25
Figura 4: Energia em eV para as etapas de formação do acetaldeído a partir da desidrogenação do etanol em Cu(111) tipo terraço: linha preta; degrau (111): linha azul e degrau (100): linha vermelha. alc simboliza “álcool”, oxy simboliza “alcóxido” e ald o simboliza “aldeído”. Adaptado com permissão da referência [30]. Copyright 2019, American Chemical Society.	26
Figura 5: Geometrias de equilíbrio com 10 a 55 átomos de Cu. Adaptado com permissão da referência [35]. Copyright 2019, Physical Review A.....	28
Figura 6: Rotas de produção do acetaldeído e acetato de etila partindo de fontes renováveis e não renováveis segundo Sato [10]......	29
Figura 7: Diagrama de energia para a reação de desidrogenação do etanol no Cu(111), onde IS (C_2H_5OH); FS1 ($C_2H_5O + H$); IS2 (C_2H_5O); FS2 ($CH_3CHO + H$); IS3 (CH_3CHO); FS3 ($CH_3CO + H$); FS3' ($CH_3CH(OH)OC_2H_5$); IS4 ($CH_3CO + C_2H_5O$); e FS($CH_3COOC_2H_5$). Adaptado com permissão da referência [44]. Copyright 2019, Elsevier.	31
Figura 8: Difrátogramas de Raios-X para (I): (A) 2,5; (B) 5; (C) 10 e (D) 20 - %Cu/SiO ₂ . (II): (A) 5; (B) 10 e (C) 20 - %Cu/Cab após tratamento térmico. (Δ) CuO; (*) Filossilicato; (o) alo amorfo do silicato.	46
Figura 9: Perfis de Redução à Temperatura Programada para (I) Cu/SiO ₂ e (II) Cu/Cab. 5% Cu (linha vermelha); 10% Cu (linha azul) e 20% Cu (linha preta).....	47
Figura 10: Variação das espécies em redução com o tempo segundo combinação linear dos espectros de XANES para as amostras Cu/SiO ₂ e Cu/Cab. Patamar: 1 h a 300 °C.	49
Figura 11: Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (A) 5; (B) 10 e (C) 20 – %Cu/SiO ₂ . (D) 5; (E) 10 e (F) 20 – %Cu/Cab micrografias e respectivos histogramas. .	51
Figura 12: Imagens por Campo Escuro Anular em Alto Ângulo (HAADF-STEM) para (I) 20Cu/SiO ₂ e (II) 10Cu/Cab evidenciando os planos e sobreposições das partículas.	52

Figura 13: Comparativo dos ensaios de adsorção de CO por FTIR para (I) Cu/SiO ₂ e (II) Cu/Cab.....	54
Figura 14: Espectros de FTIR para adsorção/dessorção de CO usando cela de DRIFTS para o catalisador 5Cu/SiO ₂ (I) reduzido e (II) reduzido e oxidado com N ₂ O. A seta indica o tempo de dessorção (em minutos) a temperatura ambiente.	55
Figura 15: Ensaios de Adsorção e Dessorção de CO a Temperatura Programada (TPD-CO) de 30 a 300 °C (I) 2,5Cu/SiO ₂ e (II) 20Cu/Cab. Aquecimento de 25 a 300 °C a 10 °C.min ⁻¹	57
Figura 16: Espectros de FTIR para etanol adsorvido no catalisador 10Cu/SiO ₂ a 170 °C. Espectros coletados a cada 5 min por 50 min.....	59
Figura 17: Condensação aldólica do acetaldeído a crotonaldeído em CaO/PO ₄ ³⁻ Adaptado com permissão da referência [82]. Copyright 2019, American Chemical Society.	59
Figura 18: Espectros de FTIR para a adsorção de acetato de etila (AcOEt) e Acetaldeído (AcH) na pastilha de SiO ₂ pura a temperatura ambiente.	60
Figura 19: Espectros de FTIR para etanol adsorvido em SiO ₂ pura e na 10Cu/SiO ₂ a 100 °C (I) região de 1600-1360 cm ⁻¹ e (II) região de 3800-2600 cm ⁻¹	61
Figura 20: Espectros de FTIR para etanol adsorvido em 2,5Cu/SiO ₂ a 170 e 225 °C (I) região de 1800-1310 cm ⁻¹ e (II) região de 3200-2400 cm ⁻¹	62
Figura 21: Mecanismo reacional proposto para a desidrogenação do etanol em sítios de Cu. Átomos em marrom: Cu; em vermelho: O; em cinza claro: H e em cinza escuro: C.	62
Figura 22: Relação de tamanho de partículas, número de átomos e percentual de átomos na superfície calculado para uma estrutura tipo cuboctaédrica (linha preta) e icosaédrica (linha marrom). Cálculo das relações considerando um volume idêntico para uma estrutura cuboctaédrica (linha verde) e icosaédrica (linha azul). Dados de Marinkovic et al. [86].	63
Figura 23: Dado Experimental e Ajuste (Fit) das primeiras esferas de coordenação Cu-Cu do Cu metálico e Cu-O (círculo pontilhado) do Cu ₂ O para 2,5Cu/SiO ₂	64
Figura 24: R _{Cu-Cu} (Å) versus N _{Cu-Cu} para Cu/SiO ₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab). Resultados baseado nos dados de EXAFS.	66
Figura 25: (I) espectro de XPS para Cu 2p e (II) espectro L ₃ M _{4,5} M _{4,5} Auger para os catalisadores Cu/SiO ₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).	68
Figura 26: (I) Energia de Ligação (BE, eV) para Cu 2p _{3/2} e (II) Energia Cinética Cu LMM Auger (KE, eV) versus N _{Cu-Cu} para os catalisadores Cu/SiO ₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).	69

Figura 27: (I) Energia de Ligação (BE, eV) para Cu 2p _{3/2} versus R _{Cu-Cu} (Å) e (II) Energia de Ligação (BE, eV) versus R _{Cu-O} (Å) para os catalisadores Cu/SiO ₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).	70
Figura 28: (I) TOF _{AcH} (10 ⁻³ s ⁻¹) versus N _{Cu-Cu} e (II) E _{ap} (kJ.mol ⁻¹) versus N _{Cu-Cu} para os catalisadores Cu/SiO ₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).	77
Figura 29: (I) TOF _{AcH} (10 ⁻³ s ⁻¹) versus R _{Cu-Cu} (Å) e (II) E _{ap} (kJ.mol ⁻¹) versus R _{Cu-Cu} (Å) para os catalisadores Cu/SiO ₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).	78
Figura 30: (I) TOF _{AcH} (10 ⁻³ s ⁻¹) versus R _{Cu-O} (Å) e (II) E _{ap} (kJ.mol ⁻¹) versus R _{Cu-O} (Å) para os catalisadores Cu/SiO ₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab) contendo O na superfície.	79
Figura 31: (I) TOF _{AcH} (10 ⁻³ s ⁻¹) versus energia de ligação (BE, eV) para Cu 2p _{3/2} e (II) E _{ap} (kJ.mol ⁻¹) versus energia de ligação (BE, eV) para Cu 2p _{3/2} para os catalisadores Cu/SiO ₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).	80
Figura 32: Calores de adsorção para o etanol (ΔH _{EtOH} , kJ.mol ⁻¹) obtidos pelo método DFT para clusters com 13 átomos de Cu sem (13Cu) ou com 1 (13CuO), 2 (13Cu ₂ O), 3 (13Cu ₃ O) e 4 (13Cu ₄ O) átomos de O na superfície.	82
Figura 33: Diagrama proposto para as relações entre energia de ativação aparente (E _{ap}), calor de adsorção para o etanol (ΔH _{EtOH}) e energia do estado de transição para formação do etóxido (TS) para clusters com O (Cu-O) e sem O (Cu-Cu).	84
Figura 34: (I) R _{O-H} (Å) versus ΔH _{EtOH} (kJ.mol ⁻¹) e (II) R _{Cu-Cu} (Å) versus ΔH _{EtOH} (kJ.mol ⁻¹) para os clusters com etanol (13Cu, 13CuO, 13Cu ₂ O, 13Cu ₃ O e 13Cu ₄ O) simulados por DFT.	85
Figura 35: R _{Cu-EtOH} (Å) versus ΔH _{EtOH} (kJ.mol ⁻¹) para os clusters com etanol (13Cu, 13CuO, 13Cu ₂ O, 13Cu ₃ O e 13Cu ₄ O) simulados por DFT.	85
Figura 36: Taxa de formação do acetaldeído, Rate _{AcH} (mol.g ⁻¹ .s ⁻¹) versus N _{Cu-Cu} para os catalisadores de Cu/SiO ₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de Deslocamento (Shift) para o centro da banda d para metais com impurezas superficiais e sobreposições relativas aos metais puros (diagonal em negrito). As impurezas ou sobreposições são listadas na horizontal e os substratos na vertical. Adaptado com permissão da referência [33]. Copyright 2019, Elsevier.	27
Tabela 2: Lista de reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.....	33
Tabela 3: Lista de gases utilizados nesta pesquisa.	33
Tabela 4: Quantidade de compostos usados para a síntese dos catalisadores Cu/SiO ₂ e Cu/Cab.	35
Tabela 5: Parâmetros utilizados para aquisição de espectros de XANES e EXAFS, tempo de aquisição de aproximadamente 8 e 20 min, respectivamente.....	41
Tabela 6: Resultados para razão mássica real Cu/Silicato, área superficial específica (Área BET) e volume de poros para os catalisadores de Cu/SiO ₂ e Cu/Cab após tratamento térmico.	45
Tabela 7: Resultados de dispersão por TPR-N ₂ O (D _{Cu0}), grau de redução por TPR-H ₂ e combinação linear dos espectros de XANES, diâmetro médio de Sauter (d _{v.s.}), diâmetro médio por MET (d _{MET}) para os catalisadores de Cu/SiO ₂ e Cu/Cab.....	50
Tabela 8: Decomposição das bandas de FTIR-CO por Função de Lorentz para Cu/SiO ₂ FWHM: 13,46 (2110 e 2122 cm ⁻¹), 16,56 (2132 cm ⁻¹); e Cu/Cab FWHM: 12,18 (2110 e 2122 cm ⁻¹), 13,85 (2132 cm ⁻¹).	56
Tabela 9: Resultados da Estimação de Parâmetros do EXAFS para os catalisadores Cu/SiO ₂ e Cu/Cab reduzidos a 300 °C.	64
Tabela 10: Energia de Ligação (BE, eV) para Cu 2p _{3/2} , Energia Cinética (KE, eV) para Cu LMN Cu ⁰ e Cu LMN Cu ⁺ e parâmetro Auger (α _i).	67
Tabela 11: Dados reacionais do ensaio de baixa conversão para o catalisador 2,5Cu/SiO ₂ . Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH) e acetato de etila (AcOEt) com a temperatura (Temp, °C).	71
Tabela 12: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta conversão para o catalisador 5Cu/SiO ₂ . Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).	71

Tabela 13: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta conversão para o catalisador 10Cu/SiO ₂ . Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).	72
Tabela 14: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta Conversão para o catalisador 20Cu/SiO ₂ . Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).	72
Tabela 15: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta conversão para o catalisador 5Cu/Cab. Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).	73
Tabela 16: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta conversão para o catalisador 10Cu/Cab. Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).	73
Tabela 17: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta Conversão para o catalisador 20Cu/Cab. Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).	74
Tabela 18: Resultados Cinéticos - taxa de formação do acetaldeído (Rate _{AcH} , 10 ⁻⁵ mol.g ⁻¹ .s ⁻¹), TOF para formação do acetaldeído (TOF _{AcH} , 10 ⁻³ s ⁻¹) e energia de ativação aparente (E _{ap} , kJ.mol ⁻¹) para os catalisadores de Cu/SiO ₂ e Cu/Cab a 225 °C e baixa conversão.	75
Tabela 19: Resultados teóricos para calor de adsorção do etanol (ΔH _{EtOH} , kJ.mol ⁻¹), energia do estado de transição para formação do etóxido (TS, kJ.mol ⁻¹), energia de ativação aparente teórica (E _{ap*} , kJ.mol ⁻¹) para os clusters simulados pelo método DFT.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A1	área TCD (u.a) resultante da redução do CuO em Cu ⁰
A2	área TCD (u.a) resultante da redução do Cu ₂ O em Cu ⁰
AcH	acetaldeído
AcOEt	acetato de etila
BE	energia de ligação (eV) proveniente dos ensaios de XPS
Cu_s^0	mols de Cu ⁰ na superfície do catalisador determinados por TPR-N ₂ O
Cu_T^0	mols totais de Cu no catalisador determinados por ICP-OES
C4	produtos de condensação como etil-etil-cetona, crotonaldeído e butanol
dv.s.	diâmetro médio de Sauter (nm)
d_{MET}	diâmetro médio das partículas (nm) determinado por MET
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
D_{Cu0}	dispersão do Cu proveniente do experimento de TPR com N ₂ O (%)
DRX	Difração de Raios-X
EXAFS	Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X
EtOH	etanol
E_{ap}	energia de ativação aparente (kJ.mol ⁻¹)
E_{ap}^*	energia de ativação aparente teórica (kJ.mol ⁻¹)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
F_{EtOH}	vazão molar de etanol no reator (mol.s ⁻¹)
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Induzido Acoplado
KE	energia cinética (eV) proveniente dos ensaios de XPS
K_{ads}	constante de equilíbrio para a adsorção do etanol

MEK	metil-etil-cetona
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
m_{cat}	massa de catalisador (g)
MM_{Cu}	massa molar do Cu ($63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
NC	número de coordenação
N_{AV}	constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N_{Cu-Cu}	número de coordenação Cu-Cu proveniente dos ensaios de EXAFS
N_{Cu-O}	número de coordenação Cu-O proveniente dos ensaios de EXAFS
$Rate_{EtOH}$	taxa de conversão do etanol ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
$Rate_{AcH}$	taxa de formação de acetaldeído ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
R_{Cu-Cu}	distância de ligação Cu-Cu (Å) proveniente dos ensaios de EXAFS
R_{Cu-Cu}^*	distância de ligação teórica Cu-Cu (Å)
R_{Cu-O}	distância de ligação Cu-O (Å) proveniente dos ensaios de EXAFS
R_{O-H}	distância de ligação teórica para a hidroxila do etanol (Å)
$R_{Cu-EtOH}$	distância de ligação teórica entre o O do etanol e o sítio de Cu mais próximo (Å)
$S\%_{AcH}$	seletividade para o acetaldeído (%)
S	área superficial específica do Cu ($\text{m}^2 \text{ Cu/g Cu}$)
TOF	frequência de turnover (s^{-1})
TOF_{AcH}	frequência de turnover para formação do acetaldeído (s^{-1})
TPD	Dessorção a Temperatura Programada
TS	estado de transição
TPR	Redução à Temperatura Programada
$X\%_{EtOH}$	conversão do etanol (%)

XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X
W/F	tempo de residência, razão da massa de catalisador (g) com a vazão molar de etanol ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
α_{Cu^0}	parâmetro Auger para Cu^0
α_{Cu^+}	parâmetro Auger para Cu^+
α	média do número de átomos de Cu por metro quadrado considerando os planos (100), (110) e (111), ($1,4 \times 10^{19}$ átomos/ m^2)
ρ_{Cu}	densidade do Cu ($8,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ΔH_{EtOH}	calor de adsorção para o etanol ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\sigma_{\text{Cu-Cu}}$	fator de Debye-Waller para Cu-Cu (Å^2)
$\sigma_{\text{Cu-O}}$	fator de Debye-Waller para Cu-O (Å^2)
%Cu	percentual de Cu nos catalisadores determinado por ICP-OES
θ_{EtOH}	número de sítos do catalisador ocupados por moléculas de etanol
θ_{vazio}	número de sítos vazios no catalisador
P_{EtOH}	pressão de vapor do etanol
13Cu	cluster com 13 átomos de cobre
13CuO	cluster com 13 átomos de cobre e 1 átomo de O
$13\text{Cu}_2\text{O}$	cluster com 13 átomos de cobre e 2 átomos de O
$13\text{Cu}_3\text{O}$	cluster com 13 átomos de cobre e 3 átomos de O
$13\text{Cu}_4\text{O}$	cluster com 13 átomos de cobre e 4 átomos de O

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Nanopartículas e clusters metálicos	20
3.2. Relações da estrutura/morfologia com a atividade catalítica.....	22
3.3. Catalisadores de cobre	26
3.4. Desidrogenação do etanol.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. Lista de reagentes e gases utilizados para a execução deste trabalho.....	33
4.2. Procedimentos para síntese do suporte (SiO ₂) e síntese dos catalisadores de Cu suportados em SiO ₂ (Cu/SiO ₂) ou CAB-O-SIL® (Cu/Cab)	34
4.2.1. Preparo da sílica gel (SiO ₂)	34
4.2.2. Síntese dos catalisadores de Cu/SiO ₂ e Cu/Cab.....	34
4.3. Caracterização dos Catalisadores.....	35
4.3.1. Determinação da razão Cu/Silicato (%) por Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Induzido Acoplado (ICP-OES).....	35
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX).....	35
4.3.3. Determinação da Área Superficial Específica (BET)	36
4.3.4. Redução à Temperatura Programada (TPR)	36
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	38
4.3.6. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	38
4.3.7. Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (EXAFS).....	40
4.3.8. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	41
4.4. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	42
4.5. Testes catalíticos para a desidrogenação do etanol.....	43

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Síntese dos catalisadores e caracterizações básicas	44
5.2. Adsorção de CO <i>in situ</i> por FTIR	53
5.3. Adsorção de etanol <i>in situ</i> por FTIR.....	57
5.4. Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (EXAFS)	63
5.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)	66
5.6. Resultados catalíticos.....	70
5.7. Correlações entre parâmetros estruturais e eletrônicos com a atividade catalítica e estudo de DFT	76
6. CONCLUSÕES.....	86
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
BIBLIOGRAFIA	88
APÊNDICES	96
ANEXOS	115

1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas metálicas dispersas em óxidos são comumente usadas como catalisadores em reações industriais como deslocamento gás-água (WGS) [1,2], desidrogenação-hidrogenação [3–6] e processos de hidrogenólise [7,8]. Suas propriedades catalíticas são determinadas por características da superfície muitas vezes descritas como tamanho de partícula, morfologia e interação metal/suporte.

Nos catalisadores metálicos, a diminuição do tamanho de partícula para poucos nanômetros leva a um aumento do número de átomos superficiais de baixa coordenação, o que deve modificar a atividade catalítica e a interação com os reagentes se comparado a partículas metálicas *bulk* [9]. Muitas vezes, estes sítios de baixa coordenação são representados como estruturas tipo quina e degrau. Para reações sensíveis à estrutura, onde ligações σ precisam ser ativadas, é esperado que a atividade aumente com o decréscimo do tamanho de partícula para poucos nanômetros devido ao aumento da densidade eletrônica na superfície [9]. No entanto, Caldas e coautores [2] verificaram comportamentos distintos quando a superfície de catalisadores de Cu/Al₂O₃ e Cu/CeO₂/Al₂O₃ eram modificadas pela interação do metal com O remanescente da etapa de redução. A diminuição no tamanho de partícula altera o ângulo de contato entre metal/suporte de modo a reduzir a energia livre de superfície, podendo deslocar o equilíbrio da reação entre metal/metal óxido ($\text{Cu}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{O}^{2-}$) no sentido do óxido. Assim, os pesquisadores obtiveram catalisadores com diferentes razões metal/metal óxido. Além disso, contrariando os modelos clássicos nos quais o O é alocado somente no suporte, dados de FTIR-CO e DFT (*Teoria do Funcional da Densidade*) indicaram que o O estaria na superfície interagindo com as partículas do metal, alterando a atividade para WGS. Quando a distância de ligação Cu-O ($R_{\text{Cu-O}}$), obtida por EXAFS (*Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X*), alongava-se de 1,87 para 1,96 Å, o TOF (*Frequência de Turnover*) para WGS aumentava cerca de 5 vezes. Maiores distâncias $R_{\text{Cu-O}}$ implicam em maiores densidades eletrônicas na superfície devido a transferência de elétrons do metal para o O. Isso significa, que o parâmetro $R_{\text{Cu-O}}$ pode ser usado no design de catalisadores ao prever as propriedades da superfície.

Outra reação de importância, que é favorecida por maiores densidades eletrônicas na superfície, devido a ativação de ligações tipo σ , é a desidrogenação do etanol. Partindo-se de uma molécula simples, derivada da biomassa, pode-se obter produtos químicos de alto valor agregado. O principal produto da reação é o acetaldeído, que pode ser condensado a acetato de

etila, crotonaldeído e metil-etil-cetona (MEK). Sato [10] e Freitas [11] estudaram o comportamento de catalisadores a base de Cu e observaram o favorecimento de produtos de condensação quando a superfície era recoberta por sítios Cu^0 . Por outro lado, os sítios Cu^+ favoreciam a formação do acetaldeído. No entanto, a influência da variação do tamanho de partícula nas propriedades eletrônicas e estruturais da superfície ainda não é clara.

Para entender o funcionamento do catalisador é essencial compreender as interações dos reagentes com os sítios ativos e sua estrutura. Contudo, não é simples a obtenção de dados que comprovem as mudanças na densidade eletrônica, na morfologia e na estrutura de um catalisador. Uma forma de elucidar estes aspectos seria partir de uma reação modelo sensível a variação da estrutura e vincular o estudo cinético com técnicas de caracterização como infravermelho *in situ* com moléculas sonda, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de absorção de raios-X, além de estudos teóricos como cálculos computacionais baseados no método DFT.

2. OBJETIVOS

Investigar o efeito do tamanho de partículas de Cu nas propriedades eletrônicas e estruturais e suas correlações com as propriedades catalíticas na reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído. Para tal, pretende-se:

- Sintetizar catalisadores de Cu altamente dispersos e com diferentes tamanhos de partículas;
- Obter nanopartículas com diferentes quantidades de O na superfície;
- Utilizar diferentes técnicas de caracterização de catalisadores heterogêneos, principalmente EXAFS para estudar as propriedades estruturais;
- Correlacionar dados de caracterização com os resultados dos ensaios catalíticos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será abrangida a influência estrutural de nanopartículas metálicas na atividade catalítica. A reação de desidrogenação do etanol é considerada sensível à estrutura e

portanto, a geometria e tamanho das nanopartículas de Cu vão influenciar diretamente as taxas reacionais. Após, será brevemente abordada a reação de desidrogenação do etanol com dados da literatura a respeito desta.

3.1. Nanopartículas e clusters metálicos

Partículas metálicas com diâmetros na escala de poucos nanômetros (nanopartículas), dispersas em óxidos metálicos são comumente usados como catalisadores em reações de interesse industrial. Durante a formação das nanopartículas, os átomos arranjam-se de modo a reduzir a energia superficial [12]. Desta forma, são gerados sítios de baixa coordenação e geometrias muito específicas (quina, degrau, vértices) que variam de metal para metal. Na Figura 1, tem-se a representação de uma superfície com defeitos e átomos adsorvidos [13]. As configurações únicas que se formam na superfície, seja em razão de átomos com menor coordenação ou geometrias específicas, diferenciam o exterior da partícula metálica (a superfície) dos átomos presentes no seu interior, o *bulk*. A formação de sítios de baixa coordenação na superfície costuma aumentar o calor de adsorção de adsorbatos reduzindo as barreiras de ativação para a formação dos intermediários reacionais [14]. Ainda, as geometrias únicas que se formam na superfície das nanopartículas alteram a distância entre o adsorbato e o sítio ativo podendo favorecer a ocorrência de reação química [14].

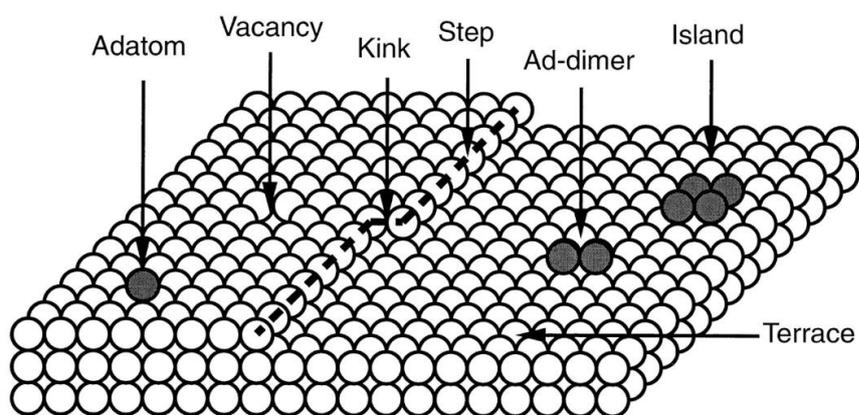


Figura 1: Representação de uma superfície com defeitos e átomos adsorvidos. Adaptado com permissão da referência [13]. Copyright 2019, American Association for the Advancement of Science.

Quando as nanopartículas assumem diâmetros muito pequenos, menores que 2 nm, são comumente chamadas de *clusters*. Assim como as nanopartículas, os clusters também apresentam propriedades únicas de superfície devido à ainda maior razão superfície/volume. Na Figura 2, pode-se observar as diferenças para as estruturas em termos dos níveis eletrônicos quantizados [15]. O espaço médio, δ , dado pela energia do nível de maior ocupação, E_F , dividida pelo número de átomos, N , pode ser equivalente a energia térmica, kT , para partículas muito pequenas e fornece a ideia do tamanho crítico para o qual os efeitos quânticos tornam-se relevantes [15]. Para as nanopartículas metálicas, o *gap* de energia entre os níveis quantizados é menor que a energia térmica. É como se os níveis se comportassem como uma banda (única). Já para os clusters, a separação entre níveis quantizados excede kT . Assim, é esperado uma maior influência dos efeitos quânticos nas propriedades catalíticas de clusters do que em nanopartículas, uma vez que para os clusters a energia térmica não é suficiente para promover excitações nos níveis de energia eletrônica [15].

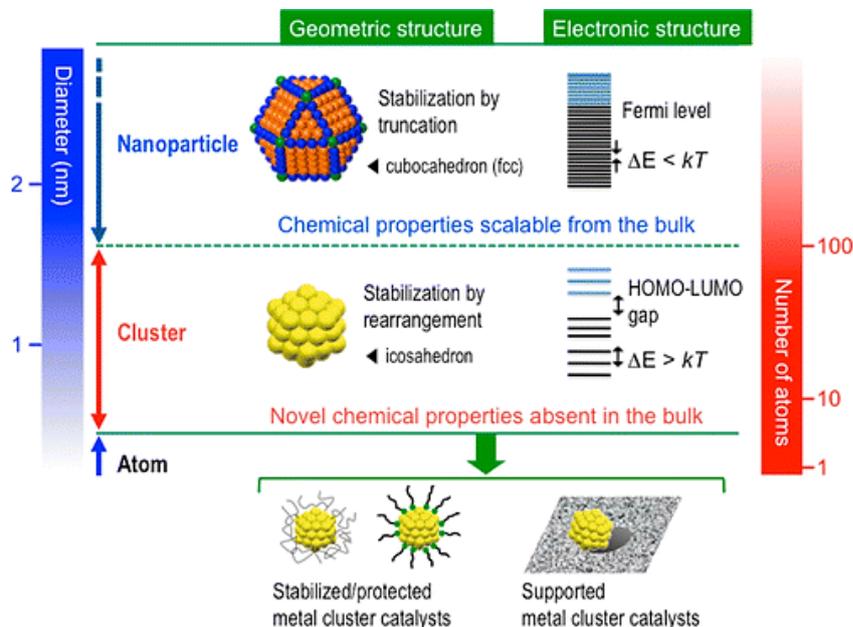


Figura 2: Átomos, clusters e nanopartículas. Adaptado com permissão da referência [16].
Copyright 2019, American Chemical Society.

Apesar das propriedades de interesse em um sistema cluster, é muito difícil estabilizar na síntese pequenas partículas em virtude de sua alta energia superficial [16]. Logo, costuma-se obter agregados de partículas de diâmetros superiores a 2 nm. Uma alternativa comumente utilizada é a dispersão das partículas em um suporte, um óxido metálico de alta área superficial específica [16]. No entanto, as partículas suportadas dificilmente mantem as mesmas propriedades eletrônicas e estruturais de um cluster. Ainda assim, as singulares configurações eletrônicas e estruturais das nanopartículas metálicas as tornam interessantes como catalisador industrial para uma série de reações.

3.2. Relações da estrutura/morfologia com a atividade catalítica

Na Catálise Heterogênea, o reagente deve interagir com a superfície do catalisador sólido (comumente uma nanopartícula metálica) para a ocorrência de uma série de etapas que vão efetivar a reação química. Em 1969, Boudart [17] é o primeiro autor a usar os termos *sensível à estrutura* e *insensível à estrutura*. Sua intenção era classificar uma série de reações que vinham sendo estudadas na década de 60 e correlacionavam o tamanho de partícula com a atividade catalítica. Ele chamou as reações nas quais a atividade variava com o tamanho de partícula de *tipo sensível à estrutura* e aquelas nos quais a taxa reacional não apresentava variação de *tipo insensível à estrutura*. Posteriormente, dentro dos estudos de superfície dos sólidos, tem-se importantes autores, Somorjai [18] e Santen [19], dedicando-se à discussão de reações sensíveis à estrutura devido à interação metal-metal (M-M) e metal-suporte (M-MO) com os adsorbatos. Neste ponto, é importante ressaltar dois efeitos:

- (I) A diminuição do tamanho de partícula para poucos nanômetros ou até *single-atom* leva ao aumento do número de sítios de baixa coordenação na superfície e muda a sua densidade eletrônica. Tanto a variação na densidade eletrônica quanto a formação de uma nova geometria podem modificar a força de interação metal-adsorbato, alterando a energia de ativação das etapas de formação dos intermediários ativos e, conseqüentemente, as taxas reacionais [18,19]. Adsorbatos tendem a formar ligações mais fortes com sítios de baixa coordenação, reduzindo as barreiras de ativação das etapas posteriores [18,19].

- (II) Para suportes redutíveis, como a TiO_2 ou NbO_2 , pode haver transferência de elétrons do suporte para o metal, o que também altera a densidade eletrônica da superfície e modifica a energia de ligação desta com os adsorbatos [20].

Tendo como enfoque principal (I), tem-se na literatura uma série de estudos enfatizando o efeito da estrutura dos sítios e do tamanho de partículas para reações modelos. Liu e Hun [21] utilizaram as reações de dissociação do CH_4 e do CO em catalisadores de Rh e Pd para mostrar os efeitos das diferentes configurações (quina, degrau e plano) nas etapas reacionais de Fischer-Tropsch. Para o CH_4 , os defeitos apresentaram diminuição de $\sim 0,3$ eV na barreira de dissociação se comparados ao plano e um decréscimo mais significativo, 0,8 eV, para o CO . Já a adsorção do CO em diferentes estruturas de Co, como superfície plana {0001}, corrugada {1120}, degraus {1012} e {1124}, foi estudada por Ge e Neurock [22]. Os autores também identificaram a dissociação do CO como reação sensível à estrutura, onde somente as estruturas degrau apresentaram etapa de adsorção exotérmica. Logo, a dissociação do CO em superfície plana e corrugada não era espontânea, enfatizando a importância da presença dos defeitos na superfície para a reação de Fischer-Tropsch. Já ao comparar os tipos de defeito (quina e degrau) para a adsorção do CO em Co, a quina em diferentes superfícies apresentou as menores barreiras de ativação se comparada ao degrau e aos planos [23]. Han *et al.* [24] estudaram o efeito de sítios com diferentes coordenações para adsorção de O e OH na Pt com plano fcc e hcp (111). Os autores observaram que a energia de quimissorção variava até -0,4 eV para o O e -0,5 eV para o OH indo de uma coordenação 9 para 7. Ao estudar o efeito do tamanho de partícula, de 2 para 1 nm, a maior energia de quimissorção foi para a Pt com 1 nm tanto para o O como para o OH. A reação de hidrogenação do CO_2 utilizando catalisadores de Cu também se mostrou sensível a variação do tamanho de partícula. Para catalisadores com 3, 4 ou 20 átomos de Cu, a configuração Cu_4 apresentou a maior taxa de formação de metanol. Apesar da configuração Cu_3 possuir um maior número de sítios de baixa coordenação, a presença de sítios Cu_2O desfavoreceu a taxa reacional se comparado ao catalisador Cu_4 com mais sítios Cu^0 [4]. Para a reação de WGS em Au suportado em TiO_2 e Al_2O_3 [4] com partículas entre 1,3 e 5 nm, observou-se uma queda da taxa reacional com o aumento do tamanho da partícula para ambos os suportes. Além disso, os sítios de baixa coordenação tipo quina apresentaram taxas 3 e 7 vezes maiores para Au/ Al_2O_3 e Au/ TiO_2 , respectivamente, se comparados aos sítios perimetrais. Contudo, no estudo de Prats *et al.* [1] o comparativo entre Cu(111) e degrau Cu(321) mostrou que o Cu(111) favorecia o mecanismo de WGS, indicando que nem sempre o sítio de baixa coordenação é o mais ativo. Ainda pensando na reação de WGS, o estudo da adsorção de CO

em diferentes sítios: Cu(111), Cu(110), degraus Cu(211), Cu(221) e quina Cu(532); confirmaram as maiores energias de quimissorção para os defeitos, de ~56 a 58 kJ.mol⁻¹, frente a ~47 a 51 kJ.mol⁻¹ dos terraços [25]. Para a hidrogenação do álcool alílico [26] em nanopartículas de Pd foi observada uma modificação do comportamento cinético com a variação do tamanho da nanopartícula: para diâmetros muito pequenos (< 1,5 nm de Pd) os efeitos eletrônicos governavam a atividade. Em contrapartida, o crescimento da partícula promovia a geração de defeitos e planos (1,5 – 2 nm de Pd) e a atividade passava a ser governada pelas propriedades geométricas. A desidrogenação do álcool benzílico na superfície de catalisadores de Ag/Al₂O₃, com diferentes teores metálicos, também se apresentou como tipo sensível à estrutura. Com o aumento de teor de Ag, o tamanho de partícula crescia, representado pelo aumento do número de coordenação Ag-Ag, e o TOF reduzia-se. No entanto, os autores não fundamentaram a discussão com base na estrutura dos sítios [27]. Boronat *et al.* [28] salientaram a existência de sítios de diferentes atividades na desidrogenação do álcool benzílico em Au/MgO, uma vez que ao correlacionar TOF com o aumento do número de sítios superficiais, obteve-se a curva com formato *volcano*. Ainda nos estudos de estrutura, Beste e Overbury [29] observaram uma relação direta da posição do O estrutural modificando a densidade eletrônica do Ce para Ce(111) e Ce(100) na desidrogenação do etanol. Conforme a proximidade do adsorbato com o O favorecia-se a quebra do α-H-C, formando acetaldeído, ou a quebra do β-H-C, favorecendo a formação do etileno, seguida em ambos os casos do rompimento da ligação O-H do álcool, o que enfatiza a influência dos efeitos geométricos e da configuração dos sítios na atividade catalítica. Boronat *et al.* [28] também realizaram estudo de DFT para diferentes estruturas de Au na desidrogenação do etanol: face Au(111), degrau Au(511), *Au-rod* (estrutura de terraços (111) separadas por um degrau), Au₃₈ cuboctaédrico com 1 nm. Na Figura 3, observa-se o maior calor de adsorção do etanol e na sequência a menor barreira de ativação para os intermediários *TS1* (etóxido) e *TS2* (desidrogenação do etóxido a acetaldeído) para a estrutura Au₃₈. Das conformações estudadas, o Au₃₈ é o único a apresentar uma distorção estrutural com o alongamento da ligação Au-Au de 2,824 para 3,828 Å que, aparentemente, favoreceu geometricamente a ativação das espécies reduzindo a energia das barreiras de ativação dos intermediários para a formação do acetaldeído.

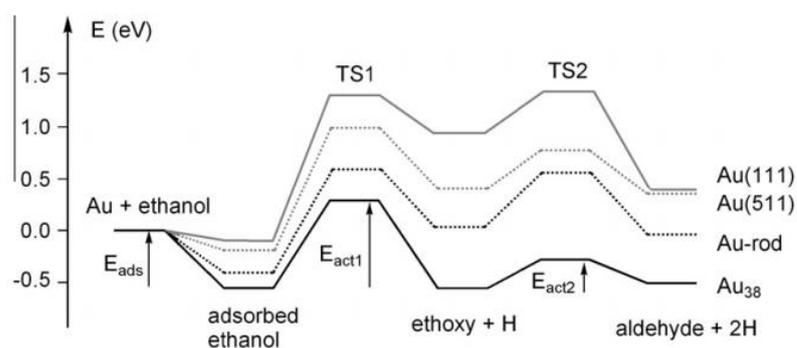


Figura 3: Perfil de energia calculado para a reação de desidrogenação do etanol para diferentes estruturas de Au. Adaptado com permissão da referência [28]. Copyright 2019, Elsevier.

Além disso, para a reação de desidrogenação do etanol utilizando catalisadores de Cu, Hoyt *et al.* [30] estudaram o efeito das conformações terraço, degrau (111) e degrau (100) na formação do acetaldeído. Observou-se, que a formação do etóxido ou alcóxido, etapa limitante, era favorecida pela presença dos defeitos. A aproximação da molécula com a superfície é um indicativo de uma adsorção mais exotérmica. O etanol adsorvia com distância de 2,14 Å no degrau (111) e 2,17 Å no degrau (100), enquanto permanecia mais afastado, a 2,32 Å, do terraço. Não houve diferenciação nas distâncias Cu-Etóxido e Cu-Acetaldeído nos dois tipos de degrau, 1,95 Å e 2,07 Å, respectivamente. Já as espécies Cu-Etóxido e Cu-Acetaldeído apresentaram-se afastadas a 2,02 Å e 3,06 Å do terraço, respectivamente. Assim, o etanol adsorveu fortemente nos degraus, tendo a barreira de ativação para a dissociação O-H reduzida de 0,26 eV no terraço para -0,41 eV nos defeitos, Figura 4, sendo que as diferenças de conformação degrau (111) e degrau (100) apresentaram valores similares de energia para o processo. Este estudo confirmou a influência dos efeitos geométricos e estruturais para uma reação sensível à estrutura como a desidrogenação do etanol.

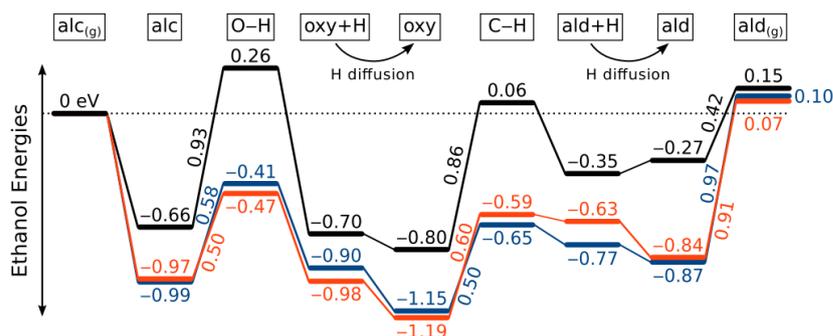


Figura 4: Energia em eV para as etapas de formação do acetaldeído a partir da desidrogenação do etanol em Cu(111) tipo terraço: linha preta; degrau (111): linha azul e degrau (100): linha vermelha. *alc* simboliza “álcool”, *oxy* simboliza “alcóxido” e *ald* o simboliza “aldeído”. Adaptado com permissão da referência [30]. Copyright 2019, American Chemical Society.

3.3. Catalisadores de cobre

Como discutido previamente, a redução no tamanho de partícula para poucos nanômetros, menor que 2 nm, pode alterar a energia de ligação entre metal e adsorbato [31]. As interações metal/adsorbato, em um âmbito *quântico*, são abordadas em estudos de química de superfície, onde a reatividade de um metal pode ser definida em termos de sua matriz acoplamento. Esta considera a largura da banda d e a posição do seu centro com relação ao nível de Fermi. Quanto menor o número de coordenação na superfície, menor a largura da banda d e maior energia do centro da banda, elevando parte da densidade eletrônica para cima do nível de Fermi com mais estados d antiligantes [14]. Larsen e Chorkendorff [32] estudaram o deslocamento do centro da banda d para uma série de metais. A relação Cu/Cu é uma das mais distantes do nível de Fermi, -2,67 eV, confirmando uma alta densidade eletrônica nos catalisadores constituídos de Cu e ligações mais fracas com adsorbato. O Cu ocupa uma posição intermediária no grupo 3d, pois tendo os orbitais d praticamente preenchidos não permitirá adsorções tão fortes, como os metais a sua esquerda na Tabela Periódica, e ao mesmo tempo não será inerte como o Au no grupo 5d, Tabela 1. A adição de outros metais como Pt e Rh aproximam o centro da banda d do nível de Fermi (Cu/Pt = -1,15 eV e Cu/Rh = -0,27 eV) caracterizando uma diminuição da densidade eletrônica e mudando a estrutura do catalisador [32]. Já, ao adicionar metais como Fe e Ni, tem-se o deslocamento do centro da banda d para uma região acima do nível de Fermi, 0,25 e 0,18 eV, respectivamente, indicando bandas de condução parcialmente preenchidas e ligações mais fortes com adsorbato [32]. Além da adição

de outros metais, a formação de estruturas específicas do mesmo metal também altera a reatividade. Essas geometrias muitas vezes expressas como sítios de baixa coordenação tipo quina, degrau e terraço alteram a distância entre o sítio ativo e o adsorbato, o que conseqüentemente irá mudar o calor de adsorção do soluto [32]. Dentre os sítios de baixa coordenação, o degrau comumente apresenta maior reatividade se comparado a sítios associados aos terraços [31].

Tabela 1: Valores de Deslocamento (*Shift*) para o centro da banda d para metais com impurezas superficiais e sobreposições relativas aos metais puros (diagonal em negrito). As impurezas ou sobreposições são listadas na horizontal e os substratos na vertical. Adaptado com permissão da referência [32]. Copyright 2019, Elsevier.

Sobreposição	Co	Ni	Cu	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
Substrato										
Co	-1,17	-0,20	-0,06	-0,70	-0,95	-1,65	-1,36	-1,09	-1,89	-2,39
Ni	0,11	-1,29	0,12	-0,63	-0,74	-1,32	-1,14	-0,86	-1,53	-2,10
Cu	0,38	0,18	-2,67	-0,22	-0,27	-1,04	-1,21	-0,32	-1,15	-1,96
Ru	0,37	0,29	0,30	-1,41	-0,12	-0,47	-0,40	-0,13	-0,61	-0,86
Rh	0,41	0,34	0,22	0,03	-1,73	-0,39	-0,08	0,03	-0,45	-0,57
Pd	0,54	0,54	0,8	-0,11	0,25	-1,83	0,15	0,31	0,04	-0,14
Ag	0,74	0,68	0,62	0,5	0,67	0,27	-4,30	0,80	0,37	-0,21
Ir	0,40	0,33	0,56	-0,01	-0,03	-0,42	-0,09	-2,11	-0,49	-0,59
Pt	0,53	0,54	0,78	0,12	0,24	0,02	0,19	0,29	-2,25	-0,08
Au	0,74	0,71	0,70	0,47	0,67	0,35	0,12	0,79	0,43	-3,56

No que diz respeito à sua estrutura, o Cu adota geometrias que variam com o número de átomos na estrutura. Para geometrias maiores ou iguais a 6 átomos, clusters de Cu apresentam estruturas tipo 3D de forma a reduzir a energia superficial. Abaixo de 6 átomos, tem-se estruturas 2D compostas de tetraedros. Para clusters com 7 até 45 átomos, a maioria das estruturas adotam formato icosaédrico [33]. As geometrias para o Cu de 10 a 55 átomos segundo Kabir *et al.* [34] encontram-se na Figura 5.

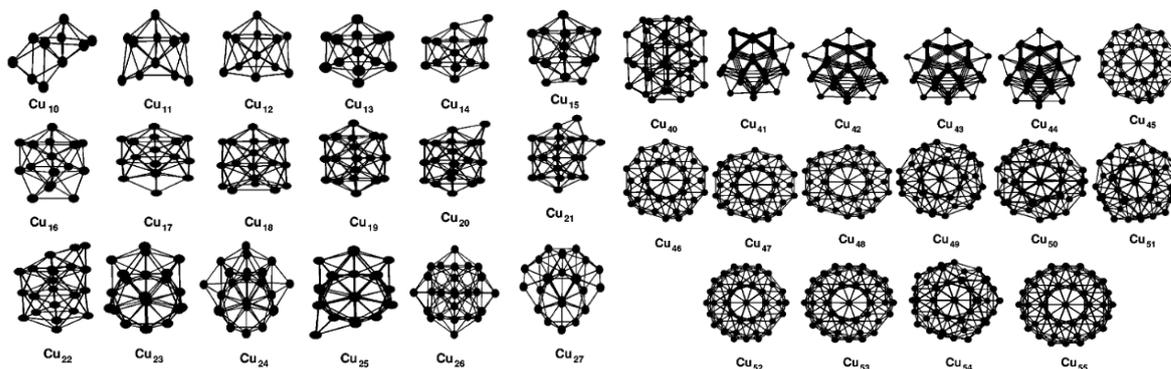


Figura 5: Geometrias de equilíbrio com 10 a 55 átomos de Cu. Adaptado com permissão da referência [34]. Copyright 2019, Physical Review A.

3.4. Desidrogenação do etanol

Por meio de uma reação em atmosfera inerte, a pressão atmosférica e temperaturas brandas (200 a 300 °C), um produto químico simples como o etanol pode ser elevado a produtos de alto valor agregado como acetaldeído e acetato de etila [35]. As rotas tradicionais de produção destes compostos, importantes solventes na indústria de tintas e resinas, partem de processos menos atrativos quando comparados à desidrogenação do etanol em atmosfera inerte, Figura 6 [10]. O acetaldeído é produzido a partir da oxidação do etileno, proveniente da petroquímica. Já o acetato de etila pode ser obtido a partir da reação de esterificação do etanol com ácido acético utilizando ácido sulfúrico como catalisador ou pelo processo Tishchenko com dimerização do acetaldeído usando trióxido de alumínio para produção do éster [10,36,37]. Assim, frente as rotas tradicionais, a desidrogenação do etanol vem ganhando destaque, uma vez que em uma única etapa e usando um único reator, operando em condições brandas, o etanol pode ser convertido em moléculas de alto valor industrial. Além disso, o etanol pode ser advindo da biomassa, o que faz da rota desidrogenativa promissora como rota química limpa, *verde*, renovável [10].

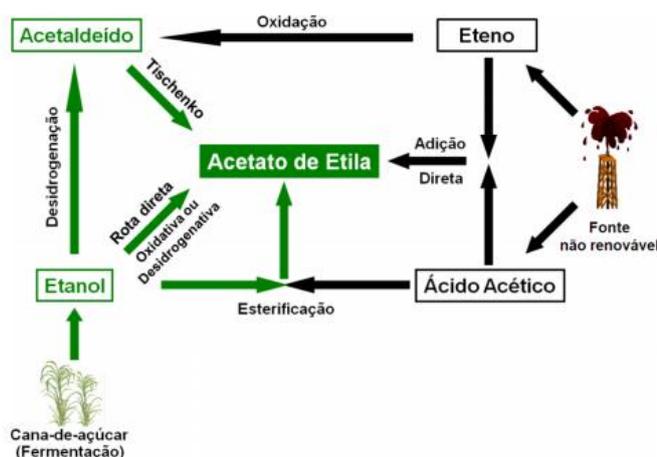
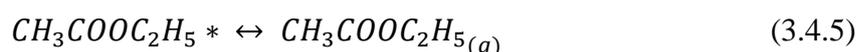
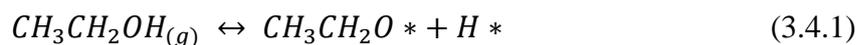


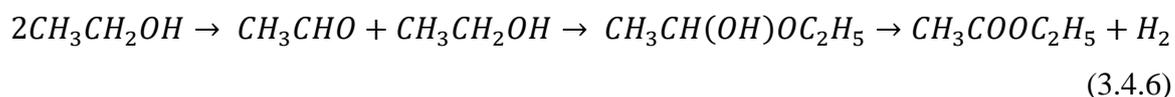
Figura 6: Rotas de produção do acetaldeído e acetato de etila partindo de fontes renováveis e não renováveis segundo Sato [10].

Quanto à natureza da reação química, o mecanismo ainda não está bem estabelecido. O etanol pode adsorver inicialmente por dois diferentes mecanismos: formando uma espécie etóxido pela abstração do hidrogênio da hidroxila, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$, ou uma espécie $\text{CH}_3\text{CH}^*\text{OH}$ por meio da abstração de um hidrogênio do $\alpha\text{-C-H}$. Metais mais oxofílicos (Ni, Cu, Co) tendem a realizar a ativação pelo O, enquanto metais menos oxofílicos (Pt, Pd) tendem a abstrair o H do $\alpha\text{-C-H}$ [38]. Os dois mecanismos podem acontecer simultaneamente em sítios diferentes, mas um tende a ser mais energeticamente favorável que o outro. Os intermediários formados podem seguir por etapas de quebras de ligações C-C formando espécies CH_x^* e CO^* ou desidrogenar formando acetaldeído, CH_3CHO^* , pela quebra do $\alpha\text{-C-H}$ do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$ [38]. Quando o catalisador favorece a formação do acetaldeído, pode ocorrer uma segunda reação de acoplamento que formará o acetato de etila. Na literatura, encontram-se dois mecanismos sugeridos para a formação do éster: uma sucessível abstração do H do $\alpha\text{-C-H}$ do CH_3CHO^* dando origem ao acetil, $\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}$, que pode posteriormente acoplar com um segundo etóxido ou um etanol adsorvido, formando o acetato de etila [39]; ou a formação de uma espécie hemiacetal, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$, proveniente da reação de um etóxido com um acetaldeído adsorvido [5,40,41].

Mecanismo sugerido por Colley e colaboradores [39], Equações 3.4.1 a 3.4.5, onde [*] simboliza a espécie adsorvida:



Reação de acoplamento formando o hemiacetal, sugerida por Inui [42]. Equação 3.4.6:



Em estudo de DFT para a desidrogenação do etanol em Cu(111) [43], a longa distância obtida entre o H da hidroxila do etanol e o Cu da superfície (3,26 Å a molécula mais próxima) com baixa energia de adsorção (0,34 eV) confirma um caráter de fisissorção da molécula de álcool sobre o metal. Na segunda etapa, a quebra da ligação O-H para formação do etóxido faz com que o H da hidroxila quimissorva em um sítio de Cu vizinho ao etóxido e exerça repulsão ao sistema Cu-etóxido. A ligação C-C do etóxido se dispõe em 65° com relação a superfície do Cu, enquanto o O está a 3° com distância do Cu em torno de 2,07 Å [43]. Na Figura 7, a barreira de ativação para formação do etóxido é representada por *TS1*. A etapa *TS2* seria a formação do acetaldeído a partir do etóxido pela abstração do α-H-C. Os resultados computacionais também indicam forte interação do Cu com o H adsorvido, mas fraca interação do acetaldeído com o metal. Além disso, o acetaldeído ao desorver manteria sua orientação geométrica. Em *TS3*, tem-se a barreira de ativação para a formação da espécie acetil, CH₃C*O, proveniente do acetaldeído adsorvido em *IS3*. Em *TS3'* é analisado possibilidade de formação do hemiacetal a partir da interação de um etanol com um acetaldeído. No entanto, como *TS3'* é energeticamente maior que *TS3*, acredita-se que a etapa favorável seja a formação do acetil. Posteriormente, a etapa exotérmica *TS4* representa a barreira para formação do acetato de etila a partir da interação de um etóxido com um acetil, sendo a etapa mais favorável de todo o mecanismo formando em *FS* um acetato de etila de fraca adsorção com o Cu. Assim, a partir deste estudo de DFT pode-

se inferir que a formação do etóxido, $TS1$, é a etapa limitante reacional e que o acetil é o intermediário principal para a formação do éster [43].

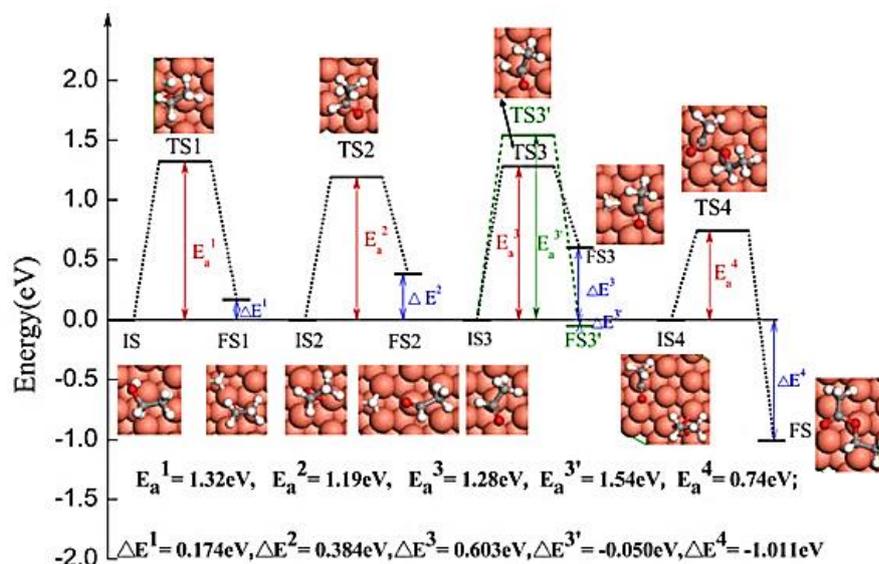


Figura 7: Diagrama de energia para a reação de desidrogenação do etanol no Cu(111), onde IS ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); FS1 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}$); IS2 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); FS2 ($\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}$); IS3 (CH_3CHO); FS3 ($\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$); FS3' ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$); IS4 ($\text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); e FS ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$). Adaptado com permissão da referência [43]. Copyright 2019, Elsevier.

Quanto aos catalisadores estudados na literatura para esta reação, Inui e colaboradores [40] estudaram o catalisador de Cu-Zn-Zr-Al-O em baixas pressões e temperaturas, entre 200 e 266 °C, mostrando que a conversão de etanol aumentava com a temperatura, mas a seletividade a acetato de etila diminuía em razão da formação de butanona. Apesar deste catalisador ser muito ativo, a formação de butanona é indesejada por dificultar o processo de purificação ao formar azeótropo com o acetato de etila. Tu e colaboradores [44] estudaram catalisadores de Cu/Cr₂O₃ verificando que o material não era termicamente estável acima de 310 °C. O catalisador mais ativo foi o de maior área superficial de Cu com a relação Cu/Cr de 4/40. Sanches e colaboradores [45] estudaram catalisadores de Pd suportados em SiO₂, γ-Al₂O₃, ZnO, SnO₂, WO₂-ZrO₂ por impregnação incipiente. Os catalisadores de Pd/ZnO apresentaram os melhores resultados com conversões de 40% e seletividade de 40,9% para acetato de etila a 250 °C e 10 bar. Santacesaria e demais autores [36] estudaram três catalisadores comerciais

BASF K-310 (CuO/ZnO/Al₂O₃); Sud-Chemie T-4466 (CuO/Cr₂O₃) e BASF Cu-1234-1/16-3F (CuCrO₄/CuO/Cu/BaCrO₄/Al₂O₃), sendo este último o mais ativo com conversões de até 70,6% e seletividade 94,2% para acetato de etila. Foi possível observar que as condições reacionais são importantes, uma vez que em baixas pressões (1-5 bar) o principal produto era acetaldeído, enquanto para pressões de 20-30 bar o acetato de etila era o principal produto reacional. Não obstante, este também era o catalisador com maior dispersão de Cu e estabilidade térmica devido ao BaCrO₄. Yu e colaboradores [46] sintetizaram catalisadores de Cu/SiO₂ pelo método da evaporação da amônia e um catalisador pela impregnação tradicional para comparação. Os catalisadores preparados com amônia apresentaram maior dispersão das partículas de Cu, além de conter espécies filossilicatos (Cu-O-Si). Maior conversão de etanol e seletividade para acetato de etila também foi observada para estes catalisadores. No entanto, o aumento do percentual de Cu acarretou a segregação das partículas, o que reduziu a atividade catalítica dos catalisadores tratados com amônia. Além disso, Bauer e colaboradores [47] compararam o catalisador de Cu/SiO₂ com catalisadores bimetálicos de Au-CuO_x/SiO₂. Verificaram contração do Au na estrutura do cristal ao adicionar Cu e obtiveram alta seletividade para acetaldeído em temperaturas relativamente baixas para esta reação, 150 °C. Já Maihom *et al.* [48] estudaram o efeito da presença de O na superfície do Au/ZSM-5 na reação de desidrogenação do etanol. Os autores confirmaram por estudo de DFT que a etapa reacional limitante é a ativação da ligação O-H do álcool, então favorecida pela presença de O na superfície do metal. A presença de O na superfície do Au reduziria o calor de adsorção do etanol de -39,7 para -14,4 kcal.mol⁻¹ e diminuiria a energia da barreira para formação do etóxido de 43,2 para 9 kcal.mol⁻¹. Freitas *et al.* [11] estudaram a adição de Ag em catalisadores de Cu/ZrO₂. Verificou-se que o aumento do teor de Ag de 0,3 para 5% diminuía a razão Cu⁰/Cu⁺ aumentando a seletividade para acetaldeído e reduzindo para acetato de etila. Sato *et al.* [10] observaram relação similar ao estudar os catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/ZrO₂, além de evidenciar o efeito da interface Cu-ZrO₂ na formação do acetato de etila. Ao operar com um leito de CuO coalimentando um leito de ZrO₂, a taxa de formação do acetato de etila caía de 5,12 para 0,7 mmol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹. Além disso, não foi observado formação de acetato de etila em um leito de ZrO₂. Portanto, nota-se a importância da interface metal-suporte para ativação do etanol e favorecimento da etapa de acoplamento apesar do mecanismo reacional ainda não estar claro nesse sistema [10].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os reagentes e gases empregados, assim como os métodos de preparo e técnicas de caracterização dos catalisadores estudados neste trabalho.

4.1. Lista de reagentes e gases utilizados para a execução deste trabalho

Na Tabela 2, são apresentados os reagentes utilizados para a síntese dos catalisadores com seus respectivos fabricantes e purezas. Na Tabela 3, são listados os gases utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 2: Lista de reagentes utilizados na síntese dos catalisadores.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Nitrato de Cobre Hemihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	$\geq 98,00\%$
Tetraortossilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Aldrich	$\geq 99,00\%$
CAB-O-SIL TS-720	SiO_2	Cabot Corporation	-
Etanol HPLC	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	J.T. Baker	$\geq 99,9\%$
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	$\geq 98,00\%$
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	P.A.

Tabela 3: Lista de gases utilizados nesta pesquisa.

Gás	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Hélio 5.0	He	White Martins	$\geq 99,999\%$
Hidrogênio 4.5	H_2	White Martins	$\geq 99,995\%$
Nitrogênio 4.6	N_2	White Martins	$\geq 99,996\%$
Ar Medicinal Sintético	$21\%\text{O}_2/79\%\text{N}_2$	White Martins	-
Óxido Nitroso	$10\%\text{N}_2\text{O}/\text{He}$	Air Liquide	-
Monóxido de Carbono	CO	-	-

4.2. Procedimentos para síntese do suporte (SiO₂) e síntese dos catalisadores de Cu suportados em SiO₂ (Cu/SiO₂) ou CAB-O-SIL® (Cu/Cab)

4.2.1. Preparo da sílica gel (SiO₂)

Dissolveu-se 25,00 g de tetraortosilicato (TEOS) em 75,00 mL de etanol P.A.. Adicionou-se 6,25 mL de HNO₃ P.A. e agitou-se a mistura por 20 min. Após, adicionou-se 11,67 mL de NH₄OH 27% e agitou-se por mais 20 min. Posteriormente, adicionou-se mais 25 mL de etanol e a mistura foi filtrada/lavada com água deionizada. O sólido foi seco em estufa por uma noite a 80 °C. O tratamento térmico da sílica gel foi realizado sob fluxo de ar medicinal a 500 °C por 5 h com uma rampa de aquecimento de 3 °C/min.

4.2.2. Síntese dos catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/Cab

Os catalisadores de Cu suportados em SiO₂ foram sintetizados nas seguintes razões Cu/SiO₂: 2,5; 5, 10 e 20%; enquanto os catalisadores suportados em Cu/Cab foram sintetizados com razões 5, 10 e 20%. Para a inserção do Cu na estrutura utilizou-se o método da evaporação da amônia. Para tal, preparou-se uma solução com diferentes massas de Cu(NO₃)₂.2,5H₂O em água deionizada (30 mL para SiO₂ e 70 mL para CAB-O-SIL®). Gotejou-se sobre esta uma solução concentrada de hidróxido de amônio P.A. (amônia solução a 27%) até o pH atingir 10,00, vide Tabela 4. Agitou-se a mistura por 30 minutos. Após, adicionou-se 2,00 g de SiO₂ ou CAB-O-SIL® e manteve-se a agitação por mais 30 minutos corrigindo o pH novamente para 10. A mistura foi transferida para um balão em banho aquecido a 70 °C conectado a um condensador onde permaneceu por 6,5 h, quando o pH atingiu aproximadamente 8,5. Posteriormente, a mistura foi filtrada/lavada com água deionizada e seca em estufa a 80 °C por uma noite. O tratamento térmico das amostras foi realizado sob fluxo de ar medicinal a 400 °C por 5 h com uma rampa de aquecimento de 3 °C/min.

Os catalisadores de Cu suportados em SiO₂ foram denominados $x\text{Cu/SiO}_2$ e os suportados em CAB-O-SIL® denominou-se $x\text{Cu/Cab}$, onde x é a razão nominal de Cu/silicato.

Tabela 4: Quantidade de compostos usados para a síntese dos catalisadores Cu/SiO₂ e Cu/Cab.

Catalisador	Cu(NO₃)₂·2,5H₂O (g)	Sílica (g)	NH₄OH (mL)^a
2,5Cu/SiO₂	0,1395	1,5000	0,30
5Cu/SiO₂	0,3656	2,0001	1,50
10Cu/SiO₂	0,7327	2,0003	2,10
20Cu/SiO₂	1,4641	2,0008	3,40
5Cu/Cab	0,3655	2,0001	1,40
10Cu/Cab	0,7319	2,0008	1,60
20Cu/Cab	1,4640	2,0001	2,40

^aVolume total de NH₄OH utilizado.

4.3. Caracterização dos Catalisadores

4.3.1. Determinação da razão Cu/Silicato (%) por Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Induzido Acoplado (ICP-OES)

As razões reais Cu/Silicato foram determinados por Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Induzido Acoplado (ICP-OES) em um Spectro modelo Arcos com visão radial (SOP) pertencente ao Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo, Central Analítica IQ-USP, São Paulo/SP. As amostras foram previamente digeridas com Ácido Fluorídrico e posteriormente as razões de Cu/silicato foram determinadas pela própria Central Analítica utilizando uma curva de calibração.

4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os experimentos de Difração de Raios-X (DRX) para as amostras após tratamento térmico foram realizados em um Rigaku Multiflex disponível nas dependências do DEQ-UFSCar e também no equipamento Shimadzu modelo XRD 6000 do DQ-UFSCar, ambos utilizando radiação K α do Cu. Para os experimentos utilizaram-se as fendas DS 1°, SS 1° e RS 0,3°, detector a 0,6°, velocidade de 1°/min, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura no intervalo de 10 a 75°.

4.3.3. Determinação da Área Superficial Específica (BET)

As propriedades texturais, área superficial específica e diâmetro de poros, foram determinadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) com adsorção/dessorção de N₂ a 77 K com o equipamento Micromeritics ASAP 2020 disponível no DEQ-UFSCar. Foram usados de 150 a 200 mg de amostra e a etapa de desgaseificação foi realizada a 200 °C por 0,5 h.

4.3.4. Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os experimentos de Redução à Temperatura Programada (H₂-TPR) foram realizados no equipamento Micromeritics AutoChem II disponível no DEQ-UFSCar. Utilizou-se um reator de quartzo tipo Tubo em U com aproximadamente 80 mg de catalisador por medida. Inicialmente, as amostras foram aquecidas sob vazão de 30 mL/min de N₂ a 10 °C/min até 150 °C, permanecendo por 30 min nesta temperatura para a remoção d'água. Após, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. O gás N₂ foi trocado para 30 mL/min de 10% H₂/N₂. Iniciou-se o aquecimento a 10 °C/min até 900 °C para completa redução das amostras, Equação 4.3.4.1. Um TCD registrou o consumo de hidrogênio no processo.

Para o cálculo dos moles de Cu reduzidos, utilizou-se uma curva de calibração, Equação 4.3.4.2. Para tal, 5 amostras com diferentes massas de um padrão Ag₂O foram reduzidas de acordo com o procedimento citado anteriormente. Considera-se que o padrão tem completa redução. Portanto, para n moles de Ag são necessários os mesmos n moles de H₂. Esses n moles equivalem a uma área de TCD (u.a.). Assim, relaciona-se a área das curvas de TCD *versus* Temperatura (calculadas com a Ferramenta *Peak Analyzer* do *Origin 8.5*) com o consumo de hidrogênio em moles.



$$y [\text{consumo de H}_2 \text{ em moles}] = 2\text{E-}05 \cdot x [\text{área TCD}] + 5\text{E-}06 \quad (4.3.4.2)$$

No equipamento da Micromeritics AutoChem II também é possível realizar a oxidação com N₂O para o cálculo da dispersão de Cu. O experimento foi realizado em 4 etapas. Na primeira, também se realizou a remoção d'água aquecendo as amostras sob vazão de 30 mL/min de N₂ a 10 °C/min até 150 °C, permanecendo por 30 min nesta temperatura. Após, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. Na segunda etapa, realizou-se a primeira redução. As amostras foram aquecidas a 10 °C/min sob 30 mL/min de 10% H₂/N₂ até 300 °C, onde permanecem por uma hora. Este procedimento tem como finalidade reduzir as amostras de CuO para Cu metálico em condições similares ao procedimento de redução realizado na unidade reacional. Então, as amostras foram resfriadas em 30 mL/min de N₂ até 40 °C. O gás foi trocado para 10 mL/min de 10% N₂O/He (por 10 min) para a oxidação do Cu metálico em Cu₂O, Equação 4.3.4.3. Posteriormente, foi realizada uma etapa de dessorção do N₂O com N₂ e então, as amostras foram aquecidas até 600 °C em 30 mL/min de H₂ a 10 °C/min para reduzir o Cu₂O da superfície para Cu⁰, Equação 4.3.4.4. A dispersão do Cu, D_{Cu^0} , foi calculada comparando as áreas das duas etapas de redução de acordo com a equação 4.3.4.5, onde o Cu_s^0 corresponde aos mols de Cu metálico na superfície e Cu_T^0 equivale ao mols totais de Cu na amostra. A segunda área, A_2 , é multiplicada por 2 devido à estequiometria, 1H₂ : 2Cu⁰.



$$D_{Cu^0} = \frac{Cu_s^0}{Cu_T^0} = 100 \cdot \frac{2A_2}{A_1} \quad (4.3.4.5)$$

Também, usando A_1 e A_2 do TPR-N₂O é possível calcular o Diâmetro Médio de Sauter, $d_{v.s.}$, Equação 4.3.4.6 [49], que corresponde ao diâmetro da esfera considerando todas as partículas com a mesma razão superfície/volume. Na Equação 4.3.4.6, S é a área superficial específica do Cu (m².g⁻¹) obtida pela Equação 4.3.4.7, ρ_{Cu} é a densidade do Cu (8,92 g.cm⁻³). Na Equação 4.3.4.7, N_{AV} é a constante de Avogadro (6,02 x 10²³ mol⁻¹), MM_{Cu} é a massa molar do Cu (63,55 g.mol⁻¹) e α é a média do número de átomos de Cu por metro quadrado considerando os planos (100), (110) e (111), (1,4 x 10¹⁹ átomos/m²).

$$d_{v.s.} = \frac{6}{S \cdot \rho_{Cu}} \quad (4.3.4.6)$$

$$S = \frac{D_{CuO} \cdot N_{AV}}{MM_{Cu} \cdot \alpha} \quad (4.3.4.7)$$

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para as análises de MET os catalisadores foram previamente reduzidos em 20 mL/min de H₂ a 300 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após, peneirou-se as amostras em uma peneira de 100 mesh. Colocou-se uma porção dos catalisadores reduzidos em um eppendorf e acrescentou-se 1 mL de álcool 1-propílico JT Baker. Colocou-se os eppendorfs em banho de ultrassom por 1 h antes da solução ser gotejada na grade de microscopia. Para as amostras de Cu/SiO₂ foram utilizadas grades de ouro, enquanto para as Cu/Cab foram utilizadas grades de Cu, ambas do fabricante Ted Pella.

As análises de MET foram realizadas para as amostras de Cu/SiO₂ em um Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo JEOL 2100F. Utilizou-se tanto o detector Bright Field no modo STEM como um Gatan CCD no modo TEM. O equipamento pertence ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais/Campinas-SP. Já as análises de MET para os catalisadores de Cu/Cab foram realizadas em outro equipamento, TECNAI G2F20 com detector Bright Field no modo STEM, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. A contagem das partículas foi realizada com o Software *ImageJ 1.51 j8*.

4.3.6. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

4.3.6.1. Adsorção de CO a temperatura ambiente

A determinação dos sítios de diferentes densidades eletrônicas de Cu foi feita utilizando uma célula de Transmissão da Harrick Scientific acoplada ao espectrômetro de infravermelho Nicolet iS50 FT-IR da Thermo Scientific com detector MCT. As amostras puras (150-200 mg) foram pastilhadas e alinhadas com o feixe de infravermelho. Reduziu-se os catalisadores dentro da câmara com uma mistura de 10 mL/min de H₂ e 20 mL/min de N₂ com rampa de aquecimento

de 10 °C/min até 300 °C, permanecendo por 1 h nesta temperatura. As amostras foram resfriadas até 25 °C em 20 mL/min de He. Após, fez-se o *Background* com a própria amostra. A adsorção de CO é realizada com 2 mL/min do gás a 25 °C até completa saturação da amostra, quando se observa apenas bandas de CO na fase gás, o que levou cerca de 30 minutos. Os espectros foram coletados a cada 5 min com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 scans. Após, iniciou-se a etapa de dessorção utilizando 20 mL/min de N₂ coletando os espectros a cada 5 min. A dessorção levou cerca de 150 min para estabilizar.

4.3.6.2. Dessorção de CO a Temperatura Programada (TPD-CO)

Os experimentos de TPD-CO foram realizados em uma célula de Reflectância Difusa da Harrick Scientific acoplada ao espectrômetro de infravermelho Nicolet iS50 FT-IR da Thermo Scientific com detector MCT. O motivo para a troca de célula é que o aquecimento não estava mantendo a taxa de 10 °C/min na célula de transmissão. Os experimentos de TPD-CO foram realizados apenas para as amostras dos extremos: 2,5Cu/SiO₂ e 20Cu/Cab para avaliar a força de adsorção dos sítios. O procedimento para redução e adsorção de CO é idêntico ao da seção 4.3.6.1. Após o término da adsorção, iniciou-se o aquecimento com 20 mL/min de N₂ a 10 °C/min até 300 °C, coletando os espectros a cada 10 °C.

4.3.6.3. Adsorção de etanol *in situ*

Diversos experimentos foram realizados utilizando a célula de Transmissão da Harrick Scientific acoplada ao espectrômetro de infravermelho Nicolet iS50 FT-IR da Thermo Scientific com detector MCT. Como sinal de *Background* utilizou-se o espectro de transmissão coletado com o espelho de alinhamento. Etanol, disposto em um saturador, foi arrastado a 50 mL/min He até a célula de Transmissão. Espectros foram coletados a cada 5 min com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 scans até completa saturação do meio. Após, iniciou-se a etapa de dessorção com 20 mL/min de He até a estabilização das bandas. A temperatura padrão de adsorção foi 170 °C. Optou-se por adsorver abaixo da temperatura reacional para não obter bandas de produtos como metil-etil-cetona. Também foram realizados alguns testes a 35, 100 e 225 °C.

4.3.7. Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (EXAFS)

Experimentos de Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (EXAFS) foram conduzidos na Linha de Luz DB08-XAFS-2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas/SP. As amostras, 60 mg, foram pastilhadas com nitreto de boro, mais 60 mg, e posicionadas em um porta-amostra no interior de um tubo de quartzo de um forno tubular alinhado ao feixe de elétrons da linha de luz. Para o estudo das partículas de Cu foram realizadas medida na borda K do Cu (8979 eV). As amostras foram aquecidas a 10 °C/min até 300 °C, permanecendo por 1 h nesta temperatura, coletando espectros de XANES até o final do patamar. Posteriormente, as amostras foram resfriadas até 225 °C sob a mesma vazão de 5% H₂/He para evitar a oxidação. Então, coletou-se espectros de EXAFS até observar a estabilização. Os parâmetros da varredura encontram-se na Tabela 5. Também foram coletados espectros de EXAFS para as folhas padrões de Cu, Cu₂O e CuO.

O tratamento de dados consistiu, em uma primeira etapa, no alinhamento e normalização de todas as amostras e padrões no Software *Athena XAS Data Processing* do Pacote *Demeter 0.9.24*. Ainda, utilizou-se este Software para calcular a combinação linear entre amostras e padrões a fim de determinar o percentual das espécies Cu⁰, Cu⁺ e Cu²⁺ ao longo do processo de redução. Para a combinação linear, os espectros de EXAFS foram cortados até a região de XANES, 9200 eV. Posteriormente, realizou-se a estimação de parâmetros dos padrões de Cu e Cu₂O no Software *Artemis*, disponível no mesmo Pacote Computacional, para cálculo da amplitude, S_0^2 . Com as amplitudes calculadas (Cu $S_0^2 = 0,9$; Cu₂O $S_0^2 = 0,7$), iniciou-se a estimação dos parâmetros para as amostras. Foi realizada uma primeira estimativa utilizando todas as amostras do mesmo suporte simultaneamente sem fixar nenhuma variável. Posteriormente, foram fixados os resultados para *Debye-Waller* e E_0 . Então, utilizando os resultados prévios, uma nova estimação foi feita para cada amostra individualmente.

Tabela 5: Parâmetros utilizados para aquisição de espectros de XANES e EXAFS, tempo de aquisição de aproximadamente 8 e 20 min, respectivamente.

XANES	Energia inicial (eV)	Energia final (eV)	Passo	Tempo de aquisição (s)
Espaço K				
Não	8800	8960	5,00	1
Não	8960	9010	0,50	1
Não	9010	9200	2,00	1
EXAFS	Energia inicial (eV)	Energia final (eV)	Passo	Tempo de aquisição (s)
Espaço K				
Não	8879	8929	2,00	1
Não	8929	9027	0,50	2
Sim	9027	9235	0,05	2
Sim	9235	9585	0,07	3
Sim	9585	9900	0,09	3

4.3.8. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

As medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) foram realizadas em um SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 canais) SPECS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas/SP. Utilizou-se uma fonte Al K α (1486,6 eV). Os catalisadores, aproximadamente 90 mg sem diluição, foram pastilhados e colocados na câmara de redução. Então, aqueceu-se a câmara a 10 °C/min até 300 °C com 5% H₂/He, permanecendo por 1 h nesta temperatura. Posteriormente, as amostras foram resfriadas ainda em atmosfera de 5% H₂/He. Então, os catalisadores foram transferidos para a pré-câmara sob vácuo e depois para a câmara de medidas. Foram adquiridos os espectros para o Cu 2p, Cu Auger, O 1s, Si 2p e C 1s. O tratamento de dados foi realizado no Software *Casa 2.3.19* utilizando o Si 2p como padrão para calibração (103,7 eV). A partir dos resultados dos espectros de Auger também se calculou o parâmetro α_i para as espécies *i*, no caso Cu⁰ e Cu⁺, dado pelas Equações 4.3.8.1 e 4.3.8.2. Conforme o valor deste parâmetro, confirma-se a presença da espécie, sendo em torno de 1849,4 eV para Cu₂O *bulk* e 1851,32 eV para Cu metálico [50].

$$\alpha_{\text{Cu}^0} = \text{Cu } 2p_{3/2} \text{ BE} + \text{Cu LMN Cu}^0 \text{ KE} \quad (4.3.8.1)$$

$$\alpha_{\text{Cu}^+} = \text{Cu } 2p_{3/2} \text{ BE} + \text{Cu LMN Cu}^+ \text{ KE} \quad (4.3.8.2)$$

Cu $2p_{3/2}$ BE corresponde ao valor da Energia de Ligação (BE, eV) obtido a partir do espectro de XPS para o Cu $2p_{3/2}$; Cu LMN Cu⁰ KE corresponde ao valor da energia cinética (KE, eV) para Cu⁰ e Cu LMN Cu⁺ KE corresponde ao valor de KE para Cu⁺, ambos provenientes dos espectros de Auger.

4.4. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A fim de determinar o calor de adsorção do etanol (ΔH_{EtOH}), uma série de estudos teóricos foram realizados para diferentes catalisadores de Cu. Optou-se por iniciar os estudos com um cluster com 13 átomos de Cu (13Cu) por ser uma estrutura energeticamente estável [51] e já estudada por Caldas [2]. Posteriormente, iniciou-se a adição de átomos de O, de 1 a 4 átomos, para simular as estruturas com O remanescente da redução do CuO. Para simbolizar as estruturas, utilizou-se a notação 13Cu_xO, onde *x* é o número de átomos de O no cluster. A estrutura de 13Cu teve suas coordenadas espaciais retiradas da literatura [52]. As estruturas com O foram montadas no Software *Avogadro 1.2.0*. As simulações foram feitas considerando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [53] e o funcional híbrido B3LYP (correlação de troca corrigido com gradiente Becke em conjunto com a correlação funcional de Lee-Yang-Parr com três parâmetros) [54] do pacote de cálculos computacionais quânticos *Turbomole 7.1* [55] utilizando a interface gráfica *Tmolex 4.2*. As simulações foram inicialmente realizadas numa base (função) mais simples, SVP, e posteriormente a estrutura gerada era novamente simulada na Def2-TZVPP [56]. Em uma primeira etapa, simulou-se as diferentes estruturas de 13 átomos de Cu, sem e com O, e posteriormente adicionou-se uma molécula de etanol numa posição pré-definida após simulações. Também foram realizadas as simulações com a base Def2-TZVPP para um átomo isolado de cobre, um átomo de oxigênio e uma molécula de etanol.

Para os clusters simulados obtêm-se um valor de “*energia total*” que deve ser usado para calcular o ΔH_{EtOH} . Para este cálculo são comparadas as energias obtidas para as estruturas

sem e com etanol. Por exemplo, para um cluster com 13 átomos de Cu e 4 átomos de O, $13\text{Cu}_4\text{O}$, o ΔH_{EtOH} é obtido subtraindo-se da energia total resultante da estrutura de $13\text{Cu}_4\text{O}$ com etanol ($13\text{Cu}_4\text{O-EtOH}$) da energia obtida para um cluster isolado de $13\text{Cu}_4\text{O}$ mais a energia de uma molécula isolada de etanol (EtOH), Equação 4.4. Ainda, o valor de energia total obtido está em unidade atômica de energia, Hartree (Eh) e deve ser convertido para $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, onde 1 Hartree corresponde a aproximadamente $2625,5002 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\Delta H_{\text{EtOH}} = \text{Energia Total}_{13\text{Cu}_4\text{O-EtOH}} - \text{Energia Total}_{13\text{Cu}_4\text{O}} - \text{Energia Total}_{\text{EtOH}} \quad (4.4)$$

Ainda, utilizando o *Turbomole*, calculou-se para os clusters 13Cu e $13\text{Cu}_4\text{O}$ o Estado de Transição (TS) (ponto de sela) para a formação do intermediário reacional etóxido. Para tal, calculou-se a diferença entre os mínimos de energia para dois sistemas: etanol ligado ao cluster; e etóxido ligado ao cluster com um átomo de H também ligado a estrutura.

4.5. Testes catalíticos para a desidrogenação do etanol

A desidrogenação do etanol foi realizada em um reator tubular convencional de borossilicato. Para a reação foi utilizado um saturador com etanol a $55 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram primeiramente reduzidas sob $20 \text{ mL}/\text{min}$ de H_2 a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $300 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo por 1 h nesta temperatura. Após, as amostras foram resfriadas em $20 \text{ mL}/\text{min}$ de He até $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Então, deu-se início à reação. Etanol foi carregado até o reator por vazões variáveis de He. A reação foi conduzida nas temperaturas de $200, 225, 250, 275$ e $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram feitas 3 injeções para cada temperatura em um Varian Star 3400 CX com coluna Chromosorb 102. Cada separação cromatográfica levou em torno de 26 min. Cada análise por cromatografia a gás, seguiu a seguinte programação: a coluna ficou inicialmente a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 min; depois, a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ foi aquecida até $130 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo 5 min nesta temperatura (nesta etapa foram separados os produtos mais leves como água, etanol e acetaldeído) e então foi aquecida a $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (nesta temperatura foram separados os produtos mais pesados como metil-etil-cetona, acetato de etila e crotonaldeído), permanecendo nesta temperatura até o final da análise.

O TOF (s^{-1}) para formação do produto reacional principal (TOF_{AcH}), o acetaldeído, foi calculado através da equação 4.5.1.

$$TOF_{AcH} = \frac{MM_{Cu} \cdot F_{EtOH} \cdot X\%_{EtOH} \cdot S\%_{AcH}}{m_{cat} \cdot D_{Cu0}} \quad (4.5.1)$$

F_{EtOH} é a vazão molar do etanol na entrada do reator ($mol \cdot s^{-1}$), $X\%_{EtOH}$ é a conversão de etanol em percentual, $S\%_{AcH}$ é a seletividade em percentual para o acetaldeído, m_{cat} é a massa em gramas de catalisador utilizada na reação, $\%Cu$ é o percentual de Cu na amostra, MM_{Cu} é a massa molar do Cu ($63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e D_{Cu0} é a dispersão de Cu proveniente do TPR- N_2O .

Demais equações utilizadas para tratamento dos dados cinéticos como conversão do etanol, seletividade para os produtos, dentre outras, encontram-se no Apêndice A.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/Cab, aqui denominamos respectivamente xCu/SiO_2 e xCu/Cab (onde x é a razão mássica nominal cobre/sílica), foram sintetizados pelo método da evaporação da amônia. Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados de caracterização e cinética destes catalisadores.

5.1. Síntese dos catalisadores e caracterizações básicas

A síntese dos catalisadores de Cu suportados em SiO₂ e CAB-O-SIL® objetivou a obtenção de materiais sem e com O na superfície, a fim de avaliar o comportamento estrutural dos sítios Cu-Cu e Cu-O na reação de desidrogenação do etanol. Optou-se por sintetizar materiais com teores de Cu variados (2,5 a 20% de Cu/silicato) para obter diferentes estruturas. Como procedimento de síntese, o método da evaporação da amônia foi escolhido por apresentar resultados na literatura [57] como alta dispersão metálica e formação de Cu₂O após a etapa de redução.

Na Tabela 6, são apresentadas as razões mássicas reais Cu/silicato obtidas por ICP-OES e os resultados das propriedades texturais. Observa-se que para a maioria dos teores de Cu a razão real ficou um pouco abaixo da nominal, sendo esta diferença mais evidente para os teores nominais de 20% ($20\text{Cu}/\text{SiO}_2 = 17,72 \pm 0,190$; $20\text{Cu}/\text{Cab} = 18,40 \pm 0,360$). Esta discrepância deve-se ao método de síntese escolhido, o método da evaporação da amônia. Sílica dissolve-se em pH básicos como espécies SiO^- promovendo a adsorção eletrostática com complexos catiônicos [58,59]. Para os catalisadores de Cu suportado em sílica, o complexo formado em pH 10 é o $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ devido ao equilíbrio entre espécies Cu^{2+} e NH_3 da desprotonação do íon amônio [58,59]. No entanto, este equilíbrio pode ser forte e não possibilitar a completa deposição do Cu no silicato resultando em teores reais um pouco abaixo dos nominais [58,59].

Não obstante, a dissolução da sílica no meio básico pode alterar significativamente a estrutura do silicato no término da impregnação. Observam-se diferentes valores de área superficial específica (“Área BET”) variando com o teores de Cu na Tabela 6, mas não formando tendência com os valores obtidos para volume de poros. O catalisador $20\text{Cu}/\text{SiO}_2$ apresentou a maior área superficial específica de todos os materiais em estudo ($328 \text{ m}^2/\text{g}$). Ademais, para os catalisadores Cu/Cab há um aumento da área superficial específica com o aumento da razão Cu/silicato. Este comportamento já fora observado em outros trabalhos da literatura [60–62], mas ainda não há uma conclusão sobre o porquê do aumento da área superficial específica para maiores teores de Cu quando o método da evaporação da amônia é utilizado [63,64].

Tabela 6: Resultados para razão mássica real Cu/Silicato, área superficial específica (Área BET) e volume de poros para os catalisadores de Cu/SiO_2 e Cu/Cab após tratamento térmico.

Catalisadores	Razão Mássica Real Cu/Silicato	Área BET (m^2/g) ^a	Volume de Poros (cm^3/g)
5Cu/SiO₂	$5,09 \pm 0,1$	222	0,93
10Cu/SiO₂	$9,59 \pm 0,4$	206	0,86
20Cu/SiO₂	$17,72 \pm 0,2$	328	0,72
5Cu/Cab	$4,91 \pm 0,1$	64	0,38
10Cu/Cab	$9,36 \pm 0,1$	192	0,55
20Cu/Cab	$18,40 \pm 0,4$	289	0,75

^aSuportes - SiO_2 : $360 \text{ m}^2/\text{g}$; CAB-O-SIL®: $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

Os Difratomogramas de Raios-X dos catalisadores Cu/SiO₂ e Cu/Cab após tratamento térmico são apresentados na Figura 8. Observam-se contribuições tanto de CuO, ~38°, como de estruturas filossilicato (Cu-O-Si) de baixa cristalinidade em aproximadamente 30,9; 35,6; 57,3; 63,1; 71° [65,66]. No entanto, os sinais de filossilicato são mais evidentes para 10 e 20% de Cu/Cab. A falta de sinais proeminentes de CuO em ambos os suportes é um indicativo da existência de partículas de Cu muito pequenas e bem dispersas [63].

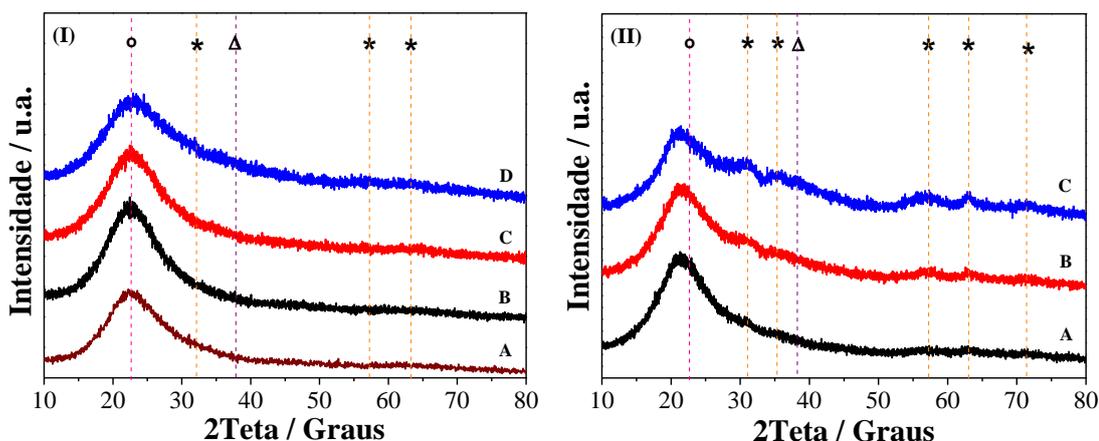


Figura 8: Difratomogramas de Raios-X para (I): (A) 2,5; (B) 5; (C) 10 e (D) 20 - %Cu/SiO₂. (II): (A) 5; (B) 10 e (C) 20 - %Cu/Cab após tratamento térmico. (Δ) CuO; (*) Filossilicato; (o) alo amorfo do silicato.

Para verificar o comportamento dos catalisadores em atmosfera redutora, são apresentados na Figura 9 os perfis de redução normalizados por mols de Cu (determinados por ICP-OES) para os materiais estudados. Os catalisadores 5Cu/SiO₂ e 10Cu/SiO₂ apresentaram sinais de consumo de hidrogênio acima da temperatura de redução reacional (300 °C) e também sinais abaixo dos 250 °C. Já 20Cu/SiO₂ e os catalisadores de Cu/Cab apresentaram consumo de hidrogênio em torno de 250 – 280 °C. Os diferentes perfis de redução para os teores de 5 e 10% de Cu/SiO₂ indicam uma diferente distribuição dos sítios metálicos para estes catalisadores [66]. Segundo Pike e colaboradores [66], partículas de Cu pequenas e muito dispersas devem interagir fortemente com o suporte reduzindo-se em temperaturas mais levadas como 380 e 450 °C. Por outro lado, partículas maiores, como Cu *bulk*, teriam menor interação com o suporte reduzindo-se em temperaturas inferiores como 250 °C. Os autores [66] também observaram uma variação na reação de redução. As partículas menores (4 nm) formavam Cu₂O antes de

reduzir-se a Cu metálico, enquanto as partículas maiores reduziam-se diretamente de CuO para Cu⁰ (sem formar Cu₂O). Portanto, os catalisadores 5Cu/SiO₂ e 10Cu/SiO₂ devem apresentar partículas muito pequenas, altamente dispersas e com forte interação com o suporte, que se reduzem totalmente a Cu⁰ em torno de 380 e 450 °C, respectivamente. Assim, é esperado que para teores baixos de Cu/SiO₂ haja uma quantidade superior de O remanescente após a redução, uma vez que há sinais de consumo de hidrogênio em temperaturas superiores ao patamar de redução utilizado antes de iniciar-se a reação, 300 °C.

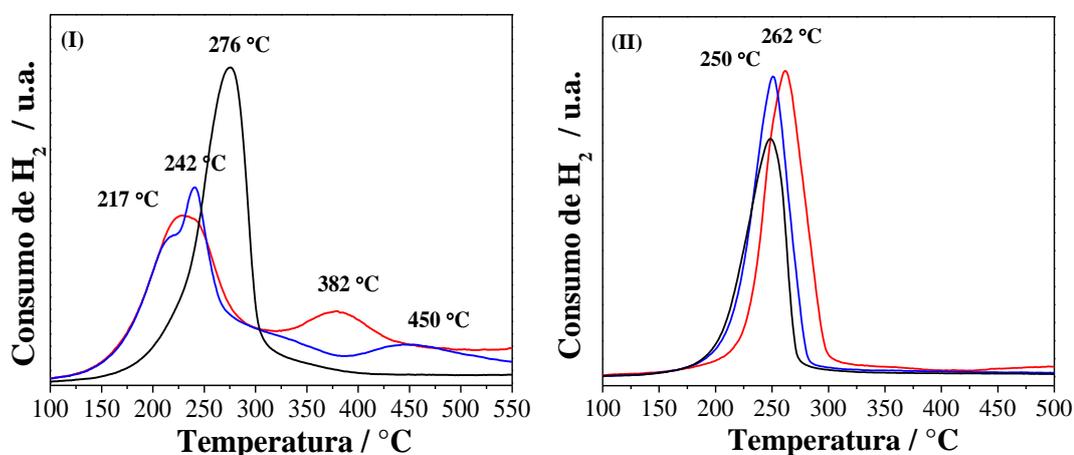
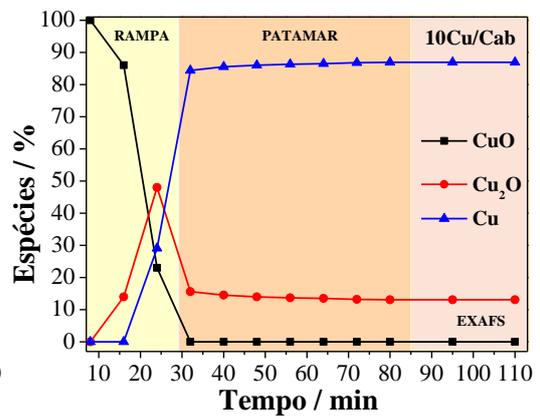
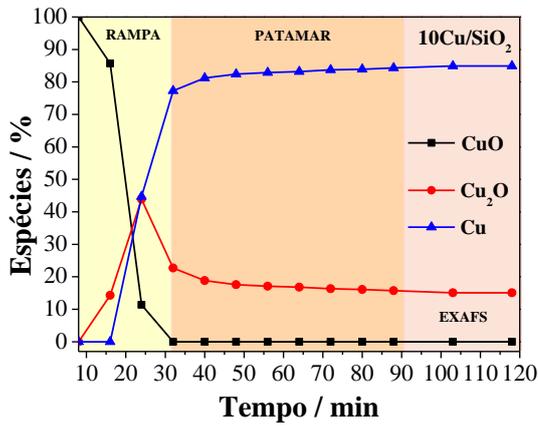
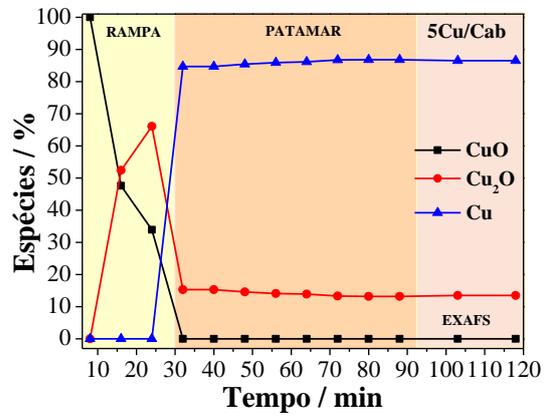
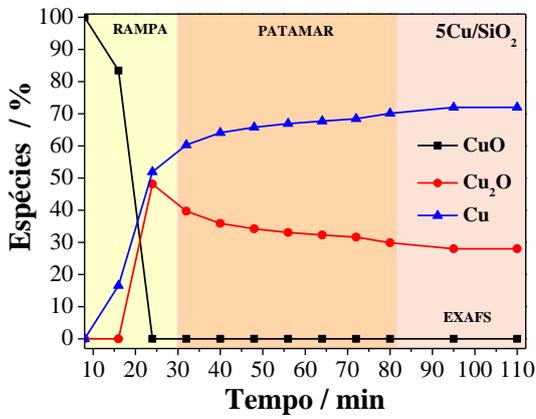
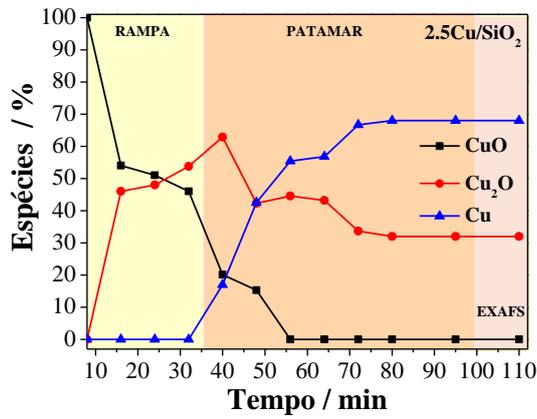


Figura 9: Perfis de Redução à Temperatura Programada para (I) Cu/SiO₂ e (II) Cu/Cab. 5% Cu (linha vermelha); 10% Cu (linha azul) e 20% Cu (linha preta).

A presença de O remanescente após o término da redução, principalmente para os menores teores de Cu/SiO₂, foi confirmada pela combinação linear dos espectros de XANES. Os perfis das espécies em redução são apresentados na Figura 10 e na Tabela 7 são apresentados os resultados de grau de redução por TPR-H₂ e XANES considerando a temperatura de 300 °C. Observa-se que para 5Cu/SiO₂ e 10Cu/SiO₂ há um menor percentual de espécies Cu⁰ (abaixo dos 85%) indicando um menor grau de redução para estes catalisadores. Os resultados inferem a existência de O remanescente para a maioria dos catalisadores, mas em maior quantidade para os menores teores de Cu. Apesar das diferenças experimentais entre os dois procedimentos, para o TPR-H₂ utiliza-se um leito de catalisador com um reator tubo em U e para o XANES uma pastilha em um forno Tubular, os resultados de grau de redução estão coerentes entre as duas técnicas.



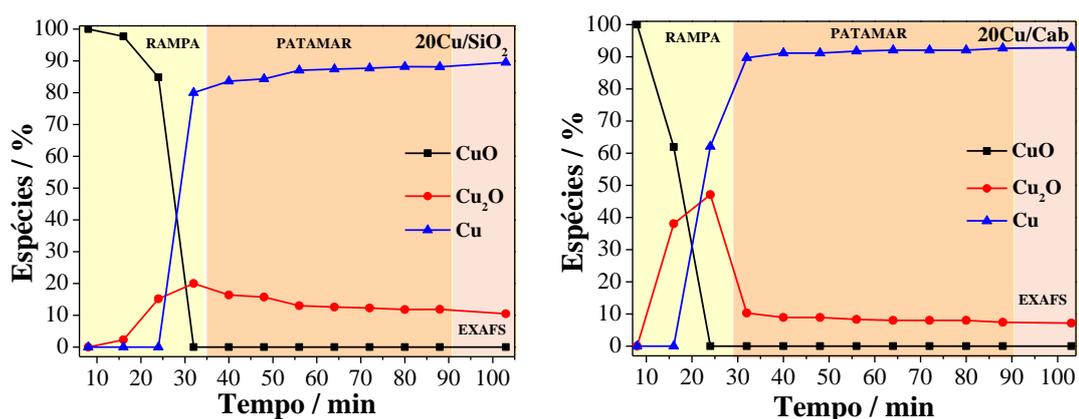


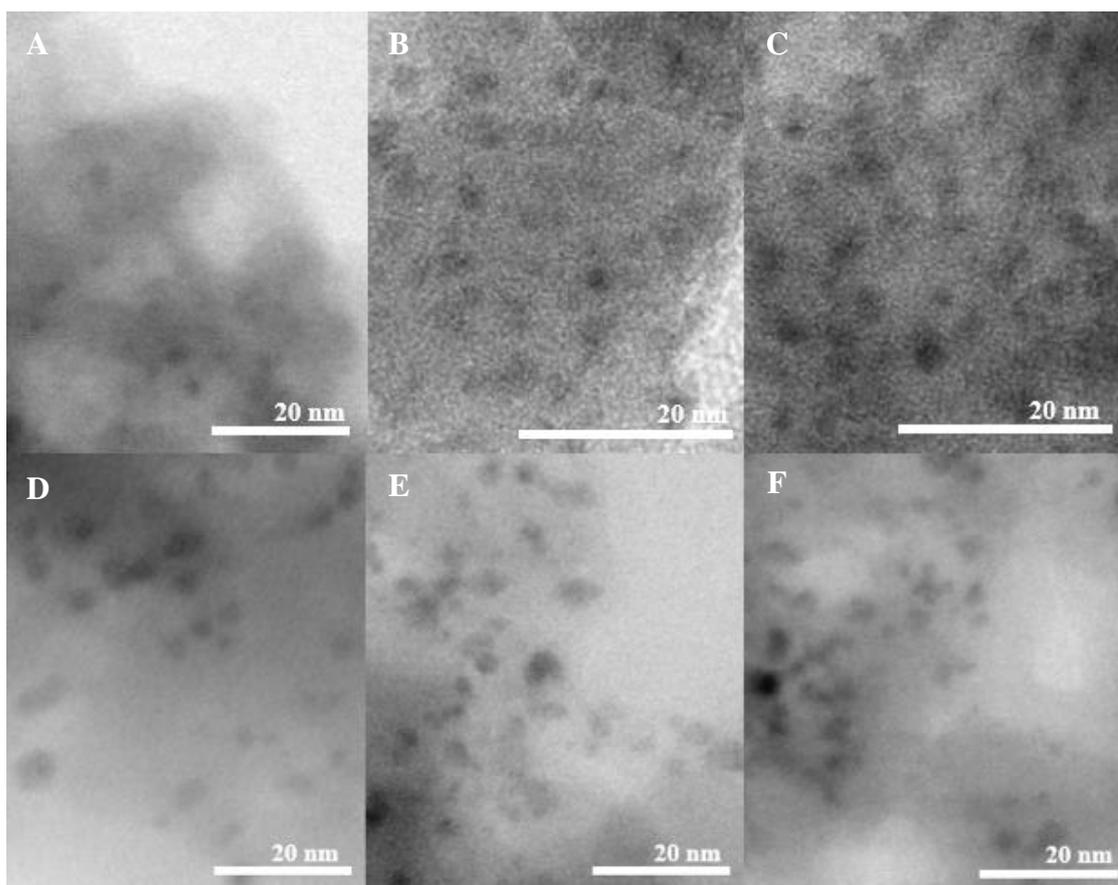
Figura 10: Variação das espécies em redução com o tempo segundo combinação linear dos espectros de XANES para as amostras Cu/SiO₂ e Cu/Cab. Patamar: 1 h a 300 °C.

Além disso, também são apresentados na Tabela 7 os resultados de diâmetro de partícula obtidos a partir das micrografias dos catalisadores (d_{MET}) e também por cálculo do diâmetro de Sauter ($d_{v,s}$). As imagens e respectivos histogramas obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão estão disponíveis na Figura 11. Os dados não foram apresentados para 2,5Cu/SiO₂, pois as partículas estavam tão pequenas e escassas que não foi possível realizar a contagem com precisão. Como se utilizou o detector Bright-Field, nas imagens de MET os silicatos são representados pelas áreas cinza claro, enquanto as partículas de Cu são as esferas escuras [67]. Para o catalisador 5Cu/SiO₂ a contagem de partículas foi feita com baixa amostragem (52 partículas), uma vez que se obteve poucas partículas por imagem. Já para os demais catalisadores de Cu/SiO₂ cerca de 300 partículas foram contadas. Para cada catalisador de Cu/Cab contou-se cerca de 80 partículas devido à baixa qualidade das imagens. Quanto aos resultados de MET, observa-se partículas de 2 a 4 nm para os catalisadores de Cu/SiO₂ e de 3 a 4 nm para Cu/Cab. No entanto, há um desvio padrão maior (0,5 a 0,7 nm) para 20Cu/SiO₂ e os catalisadores de Cu/Cab, o que indica uma maior heterogeneidade para estas amostras. No entanto, devido à baixa qualidade das imagens e a difícil detecção de partículas menores que 2 nm [68], os dados de MET não representam tão bem os materiais obtidos. Além disso, os resultados de $d_{v,s}$ apresentam coerência com d_{MET} e tendem a não ser idênticos, uma vez que o cálculo do diâmetro de Sauter considera que todas as partículas tem a mesma forma e volume, enquanto os resultados de MET permitem a contagem das partículas uma a uma.

Tabela 7: Resultados de dispersão por TPR-N₂O (D_{Cu0}), grau de redução por TPR-H₂ e combinação linear dos espectros de XANES, diâmetro médio de Sauter ($d_{v.s.}$), diâmetro médio por MET (d_{MET}) para os catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/Cab.

Catalisadores	D_{Cu0} (%)	Grau de Redução ^b TPR (%)	Grau de Redução ^b XANES (%)	$d_{v.s.}$ (nm)	d_{MET} (nm)
2,5Cu/SiO₂	88 ^a	-	68	2,3	-
5Cu/SiO₂	77	71	72	2,6	2,3 ± 0,2
10Cu/SiO₂	56	87	85	3,6	3,0 ± 0,4
20Cu/SiO₂	64	89	89	3,1	3,8 ± 0,5
5Cu/Cab	74	100	86	2,7	2,9 ± 0,7
10Cu/Cab	72	86	87	2,8	3,0 ± 0,5
20Cu/Cab	68	89	93	2,9	4,1 ± 0,7

a) equação da platina para cálculo da dispersão [66]; b) redução: 1 h a 300 °C.



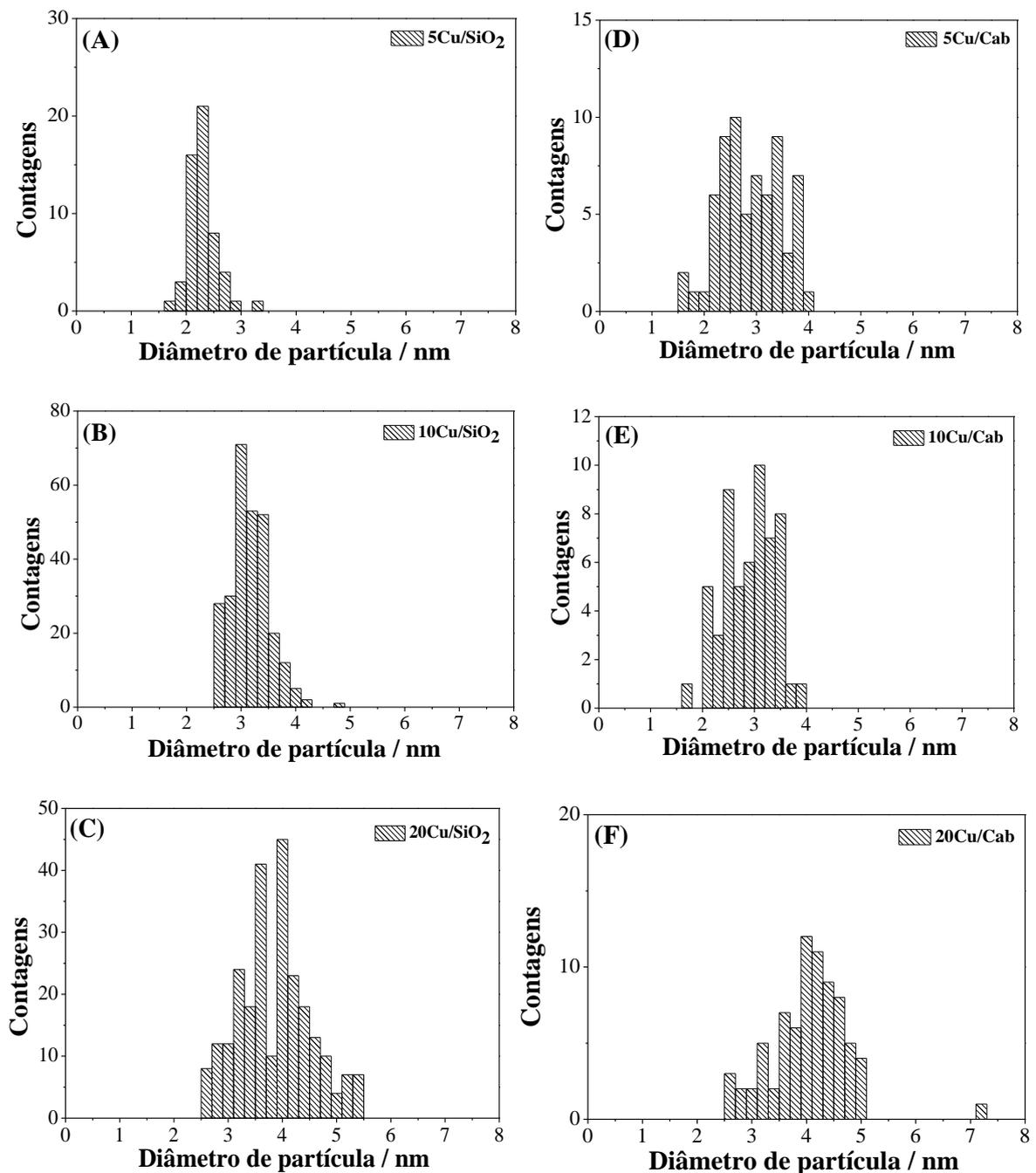


Figura 11: Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (A) 5; (B) 10 e (C) 20 – %Cu/SiO₂. (D) 5; (E) 10 e (F) 20 – %Cu/Cab micrografias e respectivos histogramas.

Para verificar possíveis mudanças estruturais entre os catalisadores, realizou-se para 20Cu/SiO₂ e 10Cu/Cab a aquisição de imagens por Campo Escuro Anular em Alto Ângulo (HAADF-STEM). As micrografias são apresentadas na Figura 12. Para os dois suportes, observam-se algumas partículas com formato hexagonal e distâncias interplanares

correspondendo a Cu(111) de um sistema fcc. A baixa qualidade nas imagens, em virtude do suporte amorfo, dificulta esclarecer a qual estrutura geométrica pertenceria o plano, por exemplo, a um icosaedro. No entanto, observam-se partículas mais arredondadas (além dos hexágonos) e dispersas para 20Cu/SiO₂. Já para 10Cu/Cab observam-se muitas partículas sobrepostas e com formato hexagonal. Também, é possível observar uma partícula com dois planos (*twin*), onde apenas um foi possível de ser identificado como Cu(111) e o outro foi marcado como X nm. Hansen *et al.* [69] realizaram ensaios *in situ* de MET para nanopartículas de Cu em atmosfera redutora e oxidante. Observaram que as partículas variavam de forma conforme o meio. Partículas mais reduzidas apresentavam um formato hexagonal bem definido, enquanto as partículas em atmosfera oxidante eram mais ovaladas. Portanto, poderia se inferir que o catalisador 20Cu/SiO₂ apresenta tanto partículas de Cu metálico como de Cu interagindo com O, enquanto a 10Cu/Cab apresentaria partículas mais reduzidas e sem interação com O.

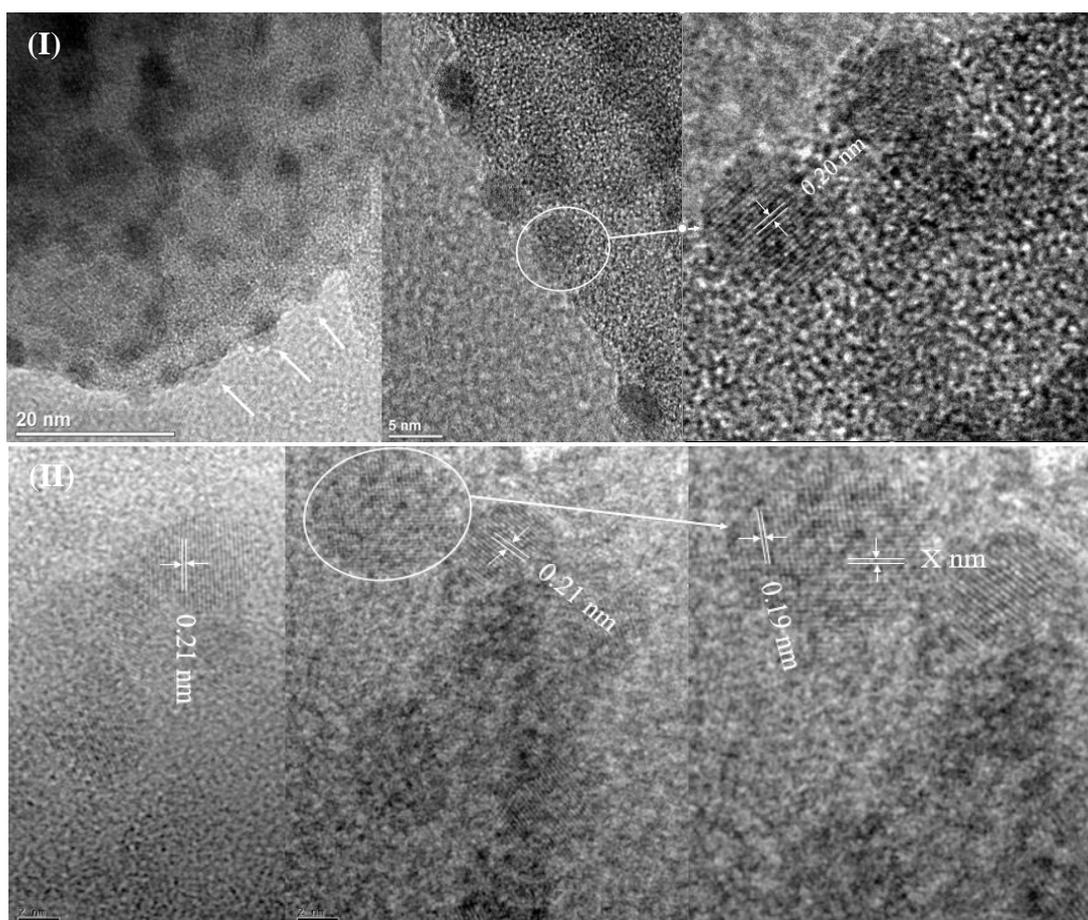


Figura 12: Imagens por Campo Escuro Anular em Alto Ângulo (HAADF-STEM) para (I) 20Cu/SiO₂ e (II) 10Cu/Cab evidenciando os planos e sobreposições das partículas.

Assim, os catalisadores sintetizados de Cu/SiO₂ e Cu/Cab apresentam partículas muito pequenas (2 a 4 nm) e muito dispersas (77 a 56%). Os perfis de redução por TPR-H₂ indicam uma diferente distribuição dos sítios metálicos para 5Cu/SiO₂ e 10Cu/SiO₂. Há sinais de consumo de hidrogênio em diferentes temperaturas (aproximadamente 242, 276, 382 e 450 °C), enquanto 20Cu/SiO₂ e os catalisadores de Cu/Cab apresentam consumo de hidrogênio em torno de 250 °C. Os resultados da combinação linear dos espectros de XANES confirmam a existência de sítios Cu⁺ após a etapa de redução, sendo o grau de redução menor para os catalisadores com os menores teores de Cu suportado em SiO₂. A baixa qualidade das micrografias obtidas por MET, devido à natureza dos suportes, dificultou a contagem de partículas e a verificação da existência de diferentes estruturas. No entanto, é possível afirmar a partir dos resultados de MET que os catalisadores de Cu/SiO₂ apresentam partículas menores que Cu/Cab.

5.2. Adsorção de CO *in situ* por FTIR

Diversos experimentos com adsorção de CO *in situ* por FTIR foram realizados a fim de esclarecer possíveis diferenças de densidade eletrônica entre os sítios dos catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/Cab. Os resultados dos ensaios de adsorção de CO realizados na cela de transmissão normalizados por mols de Cu (advindo dos dados de ICP-OES) são apresentados no Apêndice B. Nos experimentos, após a completa saturação do meio com CO, iniciava-se uma etapa de dessorção com He a temperatura ambiente até não haver variação significativa na área das bandas. Na Figura 13, tem-se de maneira compacta a apresentação de um comparativo entre os catalisadores do mesmo suporte, onde se apresentam as bandas mais intensas antes da completa saturação com aparecimento de muito CO na fase gás.

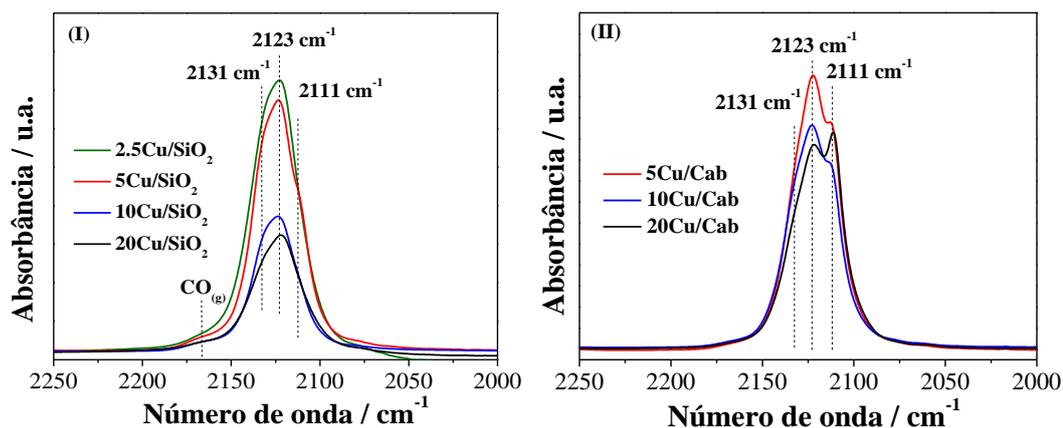


Figura 13: Comparativo dos ensaios de adsorção de CO por FTIR para (I) Cu/SiO₂ e (II) Cu/Cab.

É possível observar nas Figuras 13 - (I) e (II), o aparecimento de três bandas nas regiões de aproximadamente 2131, 2123 e 2111 cm⁻¹ para ambos os suportes. Como regra geral, CO pode ligar-se a superfície por meio da doação de elétrons do orbital 5σ para o metal (aumentando o número de onda) ou pela doação de elétrons por retrodoação do metal para o orbital 2π* do CO (reduzindo o número de onda) [70]. Na literatura ainda há certa divergência quanto à identificação destas bandas. Hadjiivanov *et al.* [71] atribuíram 2130 cm⁻¹ a CO-Cu⁰, enquanto Smith *et al.* [72] consideram esta como CO-Cu⁺. Usualmente, o critério adotado para a diferenciação das espécies é a estabilidade térmica das carbonilas, sendo o CO-Cu⁰ termicamente menos estável que sítios CO-Cu⁺. Neste experimento, é realizada a dessorção a temperatura programada (TPD-CO) e a banda que apresentar maior estabilidade térmica com o aquecimento é atribuída a CO-Cu⁺ [73]. No entanto, alguns autores questionam a diferenciação das espécies utilizando a estabilidade térmica. Caldas *et al.* [2] ao oxidar com N₂O um catalisador de Cu/Al₂O₃, previamente reduzido com H₂, observaram o aparecimento de uma banda de maior intensidade na mesma posição da banda do catalisador reduzido. Hadjiivanov e Knozinger [74] também observaram que 2122 cm⁻¹ correspondia a Cu⁰ nas amostras reduzidas e aparecia como uma banda cerca de duas vezes maior na amostra de Cu/SiO₂ oxidada, que deveria corresponder a Cu⁺. Portanto, pode-se inferir a possibilidade de sobreposição das bandas para sítios de maior e menor densidade eletrônica ou ainda, a existência de diferentes tipos de sítios Cu⁺ e Cu⁰, na região de 2122 cm⁻¹. Ensaio similar para a amostra de 5% Cu/SiO₂ foi realizado a fim de confirmar a possível sobreposição das espécies na banda 2122 cm⁻¹ e os resultados são apresentados na Figura 14.

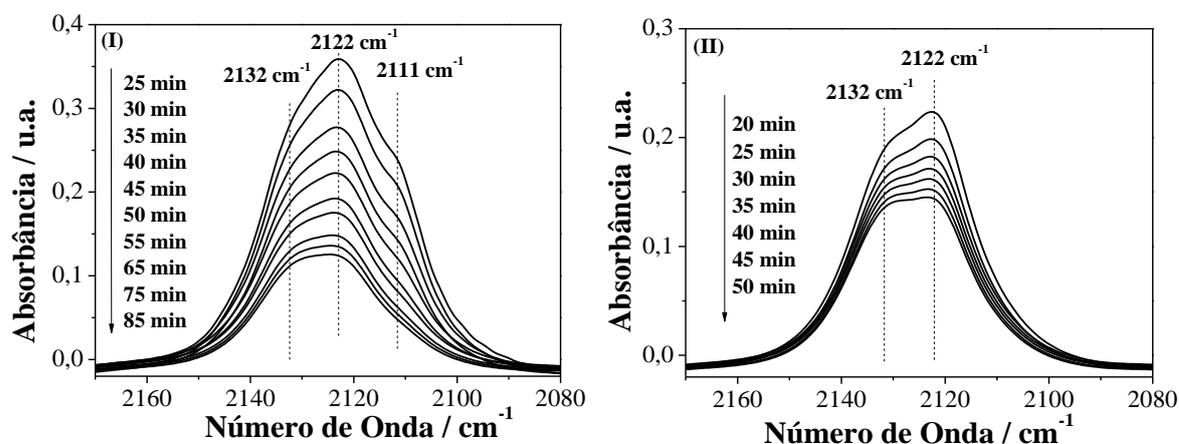


Figura 14: Espectros de FTIR para adsorção/dessorção de CO usando cela de DRIFTS para o catalisador 5Cu/SiO₂ (I) reduzido e (II) reduzido e oxidado com N₂O. A seta indica o tempo de dessorção (em minutos) a temperatura ambiente.

Na Figura 14-(I), observa-se para o catalisador reduzido o aparecimento das três bandas já citadas: 2132, 2122 e 2111 cm⁻¹, que decrescem com a dessorção até estabilizarem a 85 min. Posteriormente, realiza-se a adsorção de N₂O, que é um oxidante fraco a 40 °C e deve oxidar as espécies Cu⁰ da superfície a Cu⁺. Portanto, espera-se que após a oxidação somente bandas referentes a Cu⁺ estejam visíveis. Na Figura 14-(II), observa-se que após a oxidação há o desaparecimento da banda 2111 cm⁻¹ e a permanência das bandas 2132 e 2122 cm⁻¹. Logo, a ausência da banda 2111 cm⁻¹ confirma sua atribuição a espécies de maior densidade eletrônica, possivelmente sítios Cu⁰ de baixa coordenação. Ogawa [75] já atribuíra a banda 2111 cm⁻¹, tão evidente para Cu/Cab, a CO interagindo com Cu(755). Esta configuração apresenta mais sítios de baixa coordenação como “degraus localizados” em terraços do que em Cu(111). Van der Grift *et al.* [49] também inferiu 2110 cm⁻¹ como degraus expostos em pequenos terraços e 2133 cm⁻¹ como sítios Cu⁺. Não obstante, a permanência da banda 2122 cm⁻¹, que estabiliza após a dessorção a 50 min com maior intensidade que a amostra reduzida, confirma a possibilidade da sobreposição das espécies Cu⁺ e Cu⁰ neste número de onda.

Ainda, na Tabela 8 são apresentadas as razões para a decomposição das três bandas de cada catalisador e os respectivos espectros de decomposição mantendo o FWHM para cada banda (espectros e decomposições no Apêndice C). Como as bandas apresentam instabilidade térmica durante a dessorção a temperatura ambiente, não foi possível quantificar as espécies

com precisão. Portanto, com a razão das bandas pretende-se enfatizar uma maior área para 2110 cm^{-1} nos catalisadores Cu/Cab e a maior área para 2130 cm^{-1} nas amostras de Cu/SiO₂. A razão 2110/2122 chega a ser até duas vezes maior nos catalisadores de Cu/Cab, enquanto 2130 cm^{-1} , pela razão 2111/2130, mostra-se até duas vezes maior para Cu/SiO₂. Assim, confirma-se a presença de sítios de diferentes densidades eletrônicas para os dois suportes.

Tabela 8: Decomposição das bandas de FTIR-CO por Função de Lorentz para Cu/SiO₂ FWHM: 13,46 (2110 e 2122 cm^{-1}), 16,56 (2132 cm^{-1}); e Cu/Cab FWHM: 12,18 (2110 e 2122 cm^{-1}), 13,85 (2132 cm^{-1}).

Catalisador	Razões		
	2110/2122	2110/2132	2122/2132
5Cu/SiO ₂	0,54	0,45	0,83
10Cu/SiO ₂	0,46	0,39	0,84
20Cu/SiO ₂	0,44	0,48	1,09
5Cu/Cab	0,84	1,14	1,36
10Cu/Cab	0,84	1,03	1,22
20Cu/Cab	1,26	1,65	1,32

Na Figura 15, apresenta-se para os extremos, 2,5Cu/SiO₂ e 20Cu/Cab, ensaios de TPD-CO na cela de DRIFTS a fim averiguar os dados utilizando o critério da estabilidade térmica das carbonilas. As amostras, após saturação com CO, são aquecidas até 300 °C com 20 mL/min de He e os espectros são coletados a cada 10 °C. Observa-se que a banda em torno de 2130 cm^{-1} é termicamente mais estável para 2,5Cu/SiO₂. Nos ensaios de dessorção a temperatura ambiente, a banda 2130 cm^{-1} já apresentava maior estabilidade. Portanto, pela estabilidade térmica das carbonilas [73], a banda 2130 cm^{-1} poderia ser atribuída a sítios Cu⁺, de maior caráter sigma, para ambos os catalisadores. Ainda, observa-se que para as amostras de Cu/Cab a banda 2110 cm^{-1} como a de maior intensidade relativa.

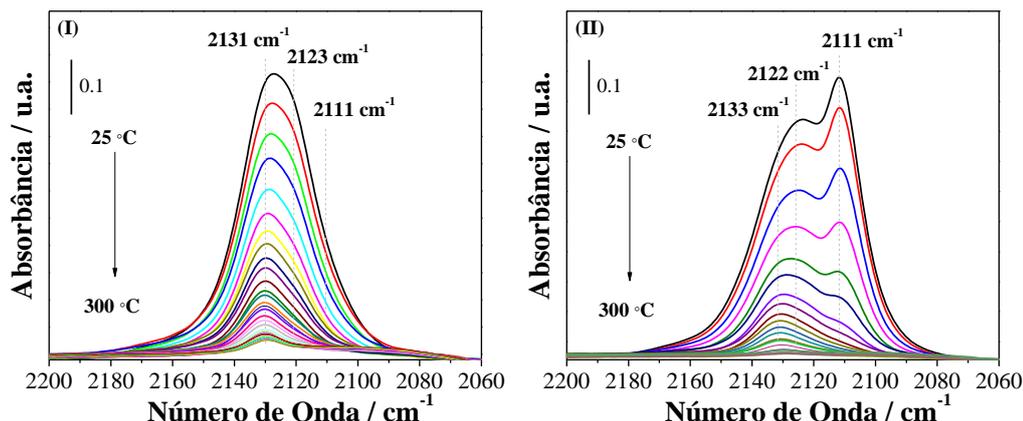


Figura 15: Ensaios de Adsorção e Dessorção de CO a Temperatura Programada (TPD-CO) de 30 a 300 °C (I) 2,5Cu/SiO₂ e (II) 20Cu/Cab. Aquecimento de 25 a 300 °C a 10 °C.min⁻¹.

Assim, para os catalisadores estudados é possível afirmar que 2130 cm⁻¹ corresponde a sítios Cu⁺ devido aos ensaios de estabilidade térmica e a presença da banda nos catalisadores com maior quantidade de O na superfície; 2122 cm⁻¹ representa a sobreposição das espécies Cu⁺ e Cu⁰ conforme ensaio de redução/oxidação no catalisador 5Cu/SiO₂; e 2110 cm⁻¹ seriam sítios Cu⁰ de baixa coordenação, que não aparecem na amostra oxidada com N₂O, e apresentam maior intensidade relativa para os catalisadores de Cu/Cab.

5.3. Adsorção de etanol *in situ* por FTIR

Uma série de ensaios com adsorção de etanol utilizando FTIR foram realizados a fim de esclarecer possíveis diferenças entre os catalisadores suportados em SiO₂ e CAB-O-SIL®. No entanto, a partir do primeiro experimento teve-se uma dificuldade maior, que foi a atribuição das espécies correspondentes as bandas de infravermelho observadas. Na literatura encontra-se muitas vezes diferentes atribuições para o mesmo número de onda. Além disso, não há trabalhos sobre a desidrogenação de etanol *in situ* no Cu que discutam a região de 1300 – 1800 cm⁻¹, aonde aparecem a maioria das espécies. Há trabalhos de reforma de etanol ou oxidação do etanol *in situ* em metais como Au [76], Pt [77], Pd [52] e Rh [78]. Porém, a densidade eletrônica varia de metal para metal, podendo a banda para uma mesma espécie estar deslocada em número de onda.

Para o primeiro ensaio, decidiu-se trabalhar a 170 °C, que é uma temperatura abaixo da reacional (225 °C), para evitar a formação de produtos das reações de acoplamento na superfície como metil-etil-cetona. Na Figura 16, tem-se o espectro do etanol adsorvido sob fluxo contínuo a 170 °C utilizando a célula de transmissão para o catalisador 10Cu/SiO₂. Coletou-se os espectros a cada 5 min por 50 min. Apesar da temperatura estar abaixo da reacional, ainda se observa o aparecimento de muitas bandas. Na região de 1500-1600 cm⁻¹, devido a resolução de 4 cm⁻¹, há o aparecimento de duas bandas, 1551 e 1564 cm⁻¹, que correspondem a 1555 cm⁻¹. Observa-se que estas bandas junto de 1442 cm⁻¹ decrescem ao longo do tempo e formam a contribuição 1425 cm⁻¹. Apesar da divergência dos trabalhos, encontra-se 1560 cm⁻¹ junto de 1444 cm⁻¹ atribuídas a estiramentos assimétrico e simétrico de espécies acetato, OCO, respectivamente [52,79]. No início da adsorção, quando há esta espécie em maior quantidade na superfície, não se observam contribuições de C=O de éster, aldeído e acetona comuns na região de 1700-1800 cm⁻¹ [80]. Portanto, não há formação de nenhuma destas espécies. Além disso, os mecanismos sugeridos para a formação de metil-etil-cetona (MEK) e crotonaldeído, não envolvem intermediários que contenham ligações O-C-O. No esquema para formação do crotonaldeído sugerido por Ho *et al.* [81], Figura 17, após a ativação de um acetaldeído na superfície, forma-se uma espécie enolato, *CH₂CHO, pela abstração do α-C-H do acetaldeído, etapa 1. Esta espécie condensaria com outro acetaldeído ativado formando o intermediário acetaldol, etapa 3, que posteriormente desidrata a crotonaldeído. No esquema proposto por Inui *et al.* [42] para a formação da MEK, disponível no Anexo A, também se formam espécies com ligações C-O-C, sendo um acetaldol o principal intermediário reacional. Além disso, nenhum estiramento comum para crotonaldeído na região de 1600 cm⁻¹ é observado, 1651 cm⁻¹, ν(CO), e 1634 cm⁻¹, ν(C=C) [52]. Logo, as bandas 1444 e 1550 cm⁻¹ referentes a estiramentos OCO não estariam vinculadas a produtos da condensação do etanol. Acredita-se, que uma pequena quantidade de etanol possa estar sendo oxidada na superfície a ácido acético, que é posteriormente oxidado a espécies carbonato (CO₃⁻), representadas pela banda 1425 cm⁻¹ [52]. O esquema proposto para a oxidação do etanol em Pt/Al₂O₃ devido a interação do acetaldeído com OH de superfície é proposto por Schaml *et al.* [77] e em PtNi/Al₂O₃ por Sanchez-Sanchez *et al.* [82], disponível no Anexo B. A oxidação do etanol em sítios de Cu ou em SiO₂ não é comum, mas poderia estar ocorrendo devido a espécies O remanescentes da redução.

Além disso, em testes realizados, nota-se a importância de estar com fluxo de etanol, uma vez que ao dar pulsos de etanol no catalisador 10Cu/SiO₂, dessorver com gás inerte, dar novos pulsos e dessorver, as espécies 1440 e 1550 cm⁻¹ estabilizam na superfície e não

desorbem formando 1425 cm^{-1} . Também, não foi possível realizar ensaios de TPD de etanol para comparar variações nos diferentes suportes. O etanol mantém-se adsorvido na superfície e quando a célula atinge $160\text{-}170\text{ }^{\circ}\text{C}$ outras espécies como 1425 cm^{-1} formam-se e estabilizam-se. Portanto, ensaios sem fluxo de etanol não representam o que ocorre na reação.

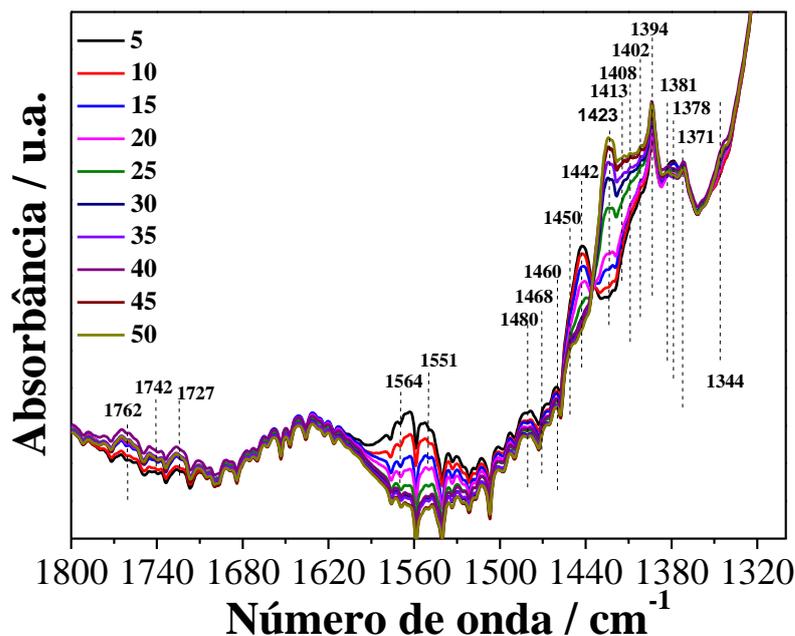


Figura 16: Espectros de FTIR para etanol adsorvido no catalisador $10\text{Cu}/\text{SiO}_2$ a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Espectros coletados a cada 5 min por 50 min.

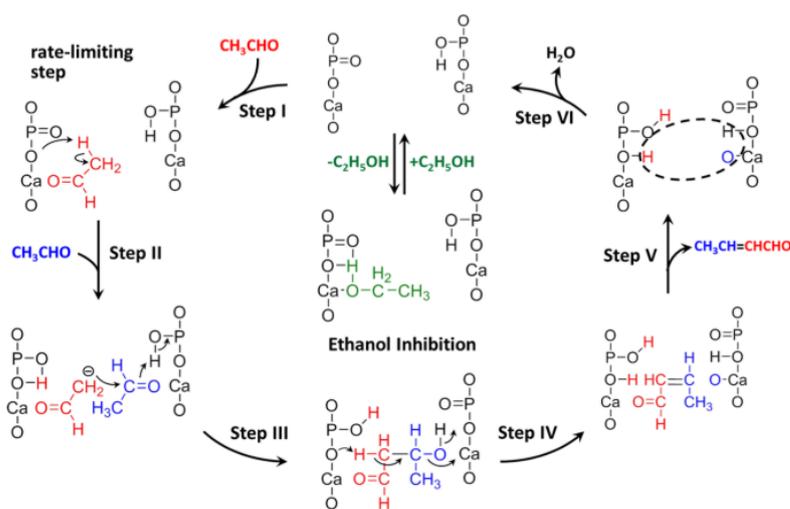


Figura 17: Condensação aldólica do acetaldeído a crotonaldeído em $\text{CaO}/\text{PO}_4^{3-}$. Adaptado com permissão da referência [81]. Copyright 2019, American Chemical Society.

Ainda, pensando em confirmar que as bandas 1444 e 1550 cm^{-1} não eram devido aos principais produtos ativados na superfície, adsorveu-se acetato de etila e acetaldeído numa pastilha de SiO_2 pura a temperatura ambiente, Figura 18. O acetaldeído, devido a sua volatilidade adsorveu em pequena quantidade. No entanto, não observou-se nenhuma banda nas regiões citadas. Além disso, confirma-se a possibilidade da sobreposição dos estiramentos $\text{C}=\text{O}$ de éster e aldeído na região de 1700-1800 cm^{-1} [83].

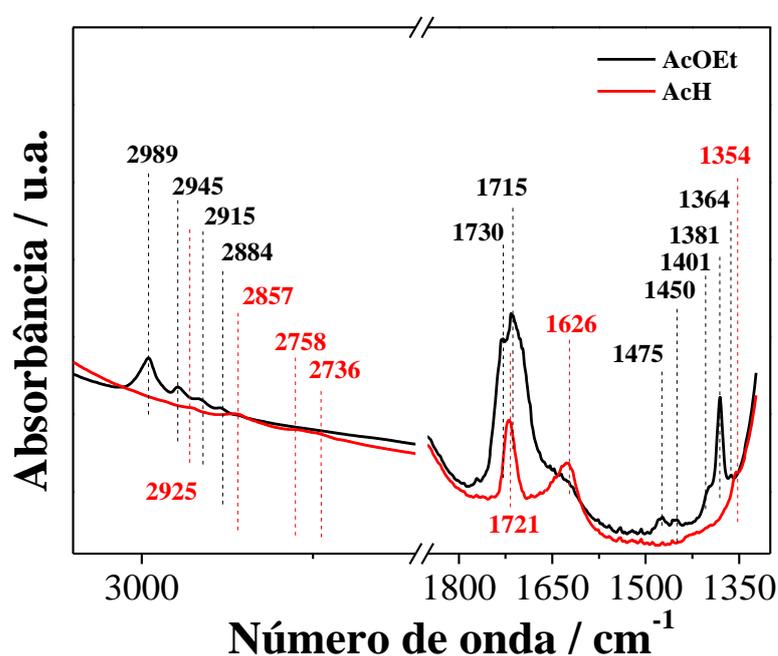


Figura 18: Espectros de FTIR para a adsorção de acetato de etila (AcOEt) e Acetaldeído (AcH) na pastilha de SiO_2 pura a temperatura ambiente.

Para a determinação das espécies etóxido, principal intermediário para a formação do acetaldeído, realizou-se a adsorção do etanol no catalisador de $10\text{Cu}/\text{SiO}_2$ e também na SiO_2 pura ambas a 100 °C para não obter bandas de etanol fisissorvido e favorecer a formação do acetaldeído. Na Figura 19-(I) apresenta-se a região de 1360-1600 cm^{-1} e na Figura 19-(II) de 2600-3800 cm^{-1} . Observa-se que no Cu com relação a SiO_2 tem-se uma diferença nas bandas em 1450 cm^{-1} devido a interação do etóxido com o metal. Portanto, as bandas 1380, 1395, 1405, 1450, 1488, 2876, 2881, 2901, 2935 e 2981 cm^{-1} são devido aos modos de vibração da ligação CH de CH_2 e CH_3 do etóxido.

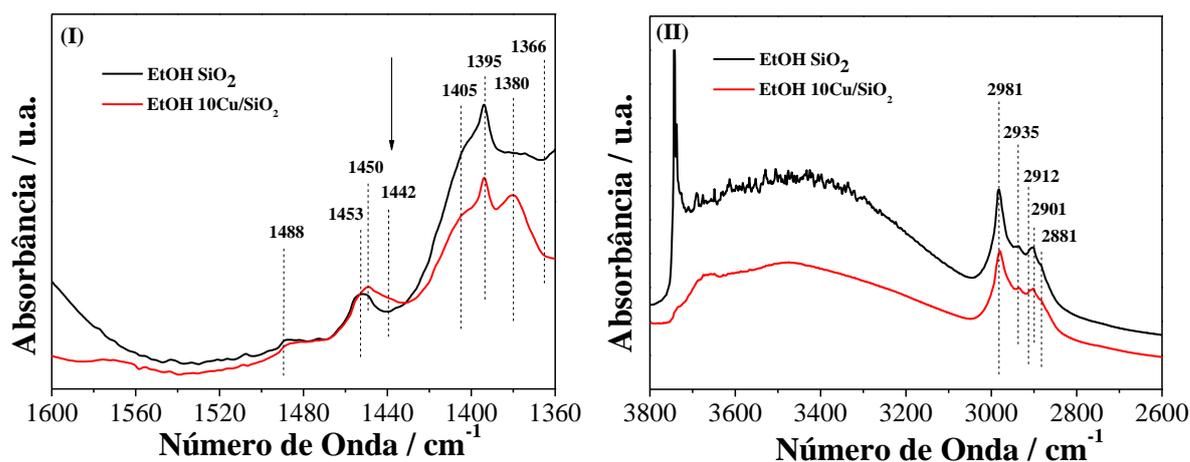


Figura 19: Espectros de FTIR para etanol adsorvido em SiO₂ pura e na 10Cu/SiO₂ a 100 °C (I) região de 1600-1360 cm⁻¹ e (II) região de 3800-2600 cm⁻¹.

Para a confirmação das bandas do acetaldeído, realizou-se a adsorção de etanol em um catalisador altamente seletivo para a espécie como 2,5Cu/SiO₂. Os espectros resultantes foram divididos em duas regiões e encontram-se na Figura 20, onde se comparam as temperaturas de 170 e 225 °C. A baixa temperatura, 170 °C, não se observa estiramentos C=O na região de 1700 cm⁻¹, portanto se deve ter apenas a espécie etóxido na superfície. Por outro lado, a 225 °C tem-se o aparecimento dos estiramentos C=O em 1762, 1741, 1727 e 1708 cm⁻¹. Observa-se o consumo das bandas 1450, 1403 e 1380 cm⁻¹ do etóxido para o surgimento de 1346 cm⁻¹ e aumento de 1394, 1371 e 1421 cm⁻¹ de 170 para 225 °C. Também, há o aparecimento de bandas características de estiramentos C-H de aldeídos em 2693 e 2736 cm⁻¹ [83]. Além disso, não se observa diferenças de número de onda para as bandas na região de 2800-3000 cm⁻¹. Portanto, essa região não é suficiente para a diferenciação das espécies etóxido e acetaldeído como indicam alguns trabalhos. Essas bandas ainda se assemelham com as formadas pela adsorção do acetato de etila na SiO₂, confirmando sua incapacidade para distinguir as espécies. Apenas, observa-se o decréscimo da intensidade das bandas nessa região devido a formação do aldeído a partir do etóxido.

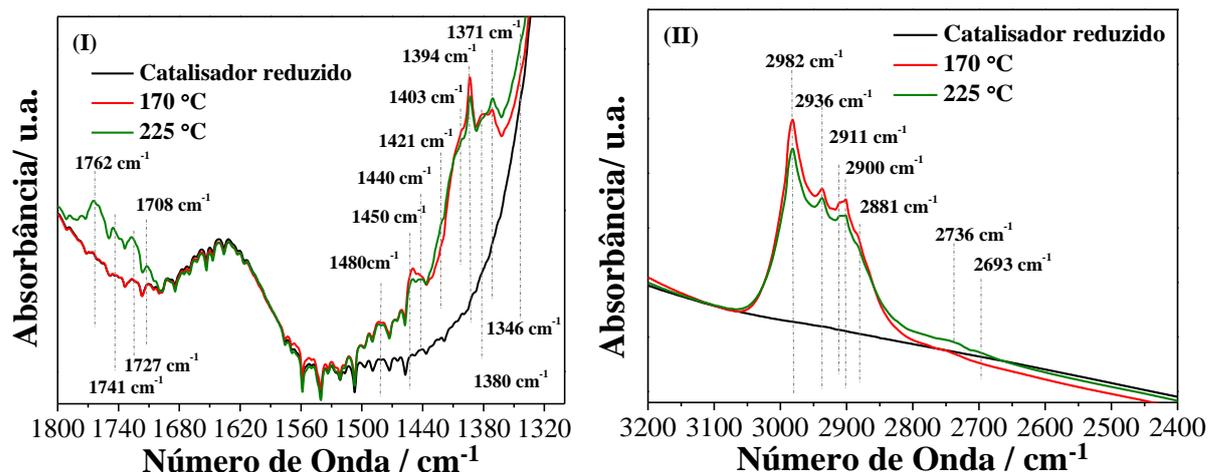


Figura 20: Espectros de FTIR para etanol adsorvido em $2,5\text{Cu}/\text{SiO}_2$ a 170 e 225 °C (I) região de $1800\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ e (II) região de $3200\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$.

A partir dos experimentos com $2,5\text{Cu}/\text{SiO}_2$, pode-se confirmar as bandas 1346 , 1371 , 1421 , 2736 e 2693 cm^{-1} como referentes a acetaldeído. No entanto, não foi possível identificar com precisão espécies como acetato de etila ou MEK somente pela região de $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, uma vez que há sobreposição das contribuições. A região de $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ também se sobrepõe com as espécies etóxido e apresenta atenuação da intensidade quando se forma o acetaldeído. Em função da similaridade das bandas de acetaldeído e etóxido, acredita-se que o aldeído realmente se forme pela abstração do hidrogênio do $\alpha\text{-C-H}$ e sugere-se o mecanismo da Figura 21 para sua formação.

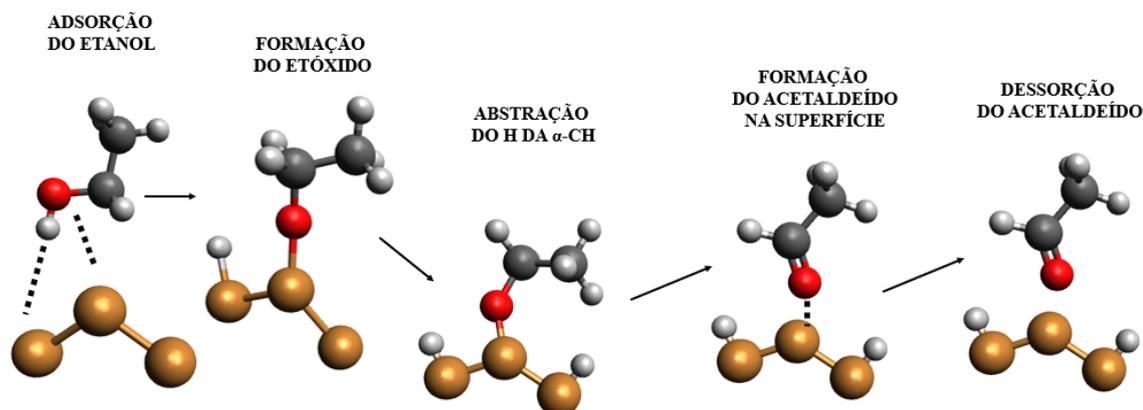


Figura 21: Mecanismo reacional proposto para a desidrogenação do etanol em sítios de Cu. Átomos em marrom: Cu; em vermelho: O; em cinza claro: H e em cinza escuro: C.

5.4. Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (EXAFS)

Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (EXAFS) é um dos métodos mais relevantes dentre as técnicas de caracterização estrutural para catalisadores heterogêneos. Por meio da estimação dos parâmetros da equação de EXAFS é possível elucidar as distâncias interatômicas, calcular o número de coordenação (NC), o qual permite inferir ou correlacionar o tamanho de partícula do catalisador e até obter detalhes de morfologia quando mais de uma esfera de coordenação for estimada [84]. Como regra geral, um átomo *bulk* deve apresentar um NC maior que um átomo na superfície, uma vez que na superfície há um número menor de vizinhos e até vacâncias ou defeitos estruturais. O trabalho teórico de Marinkovic *et al.* [85] estima por meio do NC a relação do número de átomos com tamanho de partícula e percentual de átomos na superfície. Considerando os catalisadores de Cu com geometria icosaédrica, utilizando a Figura 22, poder-se-ia inferir que os catalisadores de Cu/Cab com cerca de 4 nm apresentam em torno de 1400 átomos com aproximadamente 35% dos átomos na superfície. Já os catalisadores de Cu/SiO₂ com 2 nm apresentariam cerca de 400 átomos com cerca de 75% dos átomos na superfície. Portanto, devido à grande variação de número de átomos na superfície dos catalisadores, espera-se obter diferenças significativas em seus comportamentos na reação de desidrogenação do etanol.

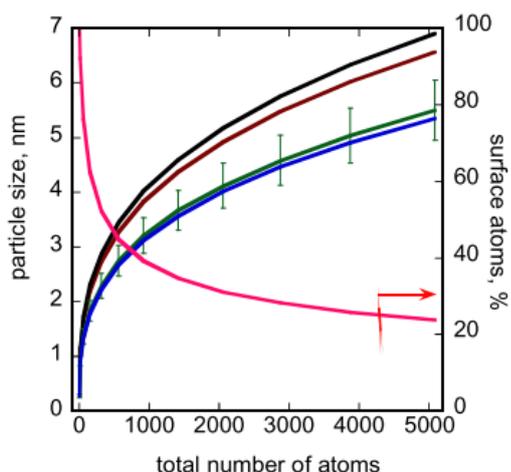


Figura 22: Relação de tamanho de partículas, número de átomos e percentual de átomos na superfície calculado para uma estrutura tipo cuboctaédrica (linha preta) e icosaédrica (linha marrom). Cálculo das relações considerando um volume idêntico para uma estrutura cuboctaédrica (linha verde) e icosaédrica (linha azul). Dados de Marinkovic *et al.* [85].

Na Tabela 9, estão dispostos os dados obtidos dos ajustes dos espectros EXAFS para os catalisadores estudados considerando a primeira esfera de coordenação Cu-O do Cu₂O e Cu-Cu do Cu metálico. Os espectros com respectivos ajustes são apresentados no Apêndice D e os espalhamentos utilizados são evidenciados na Figura 23 para o catalisador de 2,5Cu/SiO₂.

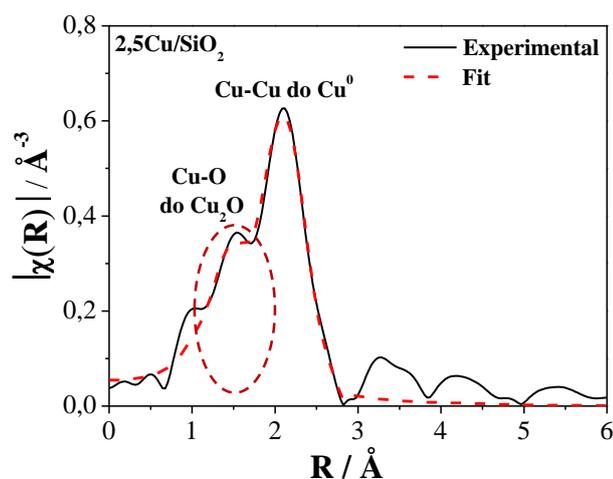


Figura 23: Dado Experimental e Ajuste (Fit) das primeiras esferas de coordenação Cu-Cu do Cu metálico e Cu-O (círculo pontilhado) do Cu₂O para 2,5Cu/SiO₂.

Tabela 9: Resultados da Estimação de Parâmetros dos espectros de EXAFS para os catalisadores Cu/SiO₂ e Cu/Cab reduzidos a 300 °C.

Catalisador	E ₀ (eV) ^a Cu/Cu ₂ O	N _{Cu-Cu}	N _{Cu-O} (<±0,01)	R _{Cu-O} (Å)	R _{Cu-Cu} (Å)	σ _{Cu-Cu} / σ _{Cu-O} (Å ²) ^a
2,5Cu/SiO₂	-1,5/1,0	4,4±0,1	0,8	1,842±0,007	2,454±0,001	0,016/0,006
5Cu/SiO₂	0,65/5,00	5,3±0,1	0,7	1,847±0,038	2,494±0,001	0,015/0,002
10Cu/SiO₂	1,00/2,42	7,2±0,1	0,5	1,853±0,001	2,498±0,001	0,015/0,005
20Cu/SiO₂	2,17	8,2±0,3	-	-	2,503±0,003	0,016
5Cu/Cab	4,00/2,00	7,9±0,3	0,3 ^a	1,849 ^a	2,501±0,003	0,015/0,001
10Cu/Cab	2,50	9,6±0,2	-	-	2,514±0,002	0,015
20Cu/Cab	2,50	9,7±0,3	-	-	2,516±0,002	0,015
Cu bulk	-	12,00 ^a	-	-	2,541±0,001	-
Cu₂O bulk	-	-	2,0 ^a	1,855±0,000	-	-

^avalores fixados para os parâmetros.

Os catalisadores de Cu/SiO₂ apresentaram espalhamento Cu-O para os menores teores: 2,5 ($N_{\text{Cu-O}} = 0,8 \pm 0,01$); 5 ($N_{\text{Cu-O}} = 0,7 \pm 0,01$); e 10 ($N_{\text{Cu-O}} = 0,5 \pm 0,01$) representados pelos NC Cu-O, $N_{\text{Cu-O}}$. A quantidade de O na superfície reduz-se com o aumento do teor metálico acompanhada do alongamento da distância de ligação Cu-O, $R_{\text{Cu-O}}$. Esses dados são coniventes com o grau de redução calculado a partir da combinação linear dos espectros de XANES, onde os catalisadores 2,5Cu/SiO₂, 5Cu/SiO₂ e 10Cu/SiO₂ apresentaram os menores graus de redução. Ainda, o catalisador 20Cu/SiO₂ apresentou uma pequena contribuição de Cu-O que não foi possível de ser ajustada sem obter valores negativos para *Debye-Waller*. Comportamento similar foi observado no trabalho de Miller *et al.* [86] para catalisadores de Au com baixo teor de O na superfície. Portanto, para o catalisador 20Cu/SiO₂ foi considerado apenas o espalhamento Cu-Cu. Os catalisadores de Cu suportado em CAB-O-SIL® apresentaram espalhamento Cu-O apenas para 5Cu/Cab ($N_{\text{Cu-O}} = 0,3$). Sendo a quantidade de O na superfície inferior ao da 10Cu/SiO₂.

Com o aumento de teor de Cu também se observa o aumento do NC Cu-Cu, $N_{\text{Cu-Cu}}$, e o alongamento da distância de ligação Cu-Cu, $R_{\text{Cu-Cu}}$. Os catalisadores de Cu/SiO₂ apresentam as maiores diferenças entre si. O catalisador 2,5Cu/SiO₂ apresentou um $N_{\text{Cu-Cu}}$ ($4,4 \pm 0,1$) muito inferior a 5Cu/SiO₂ ($5,3 \pm 0,1$), 10Cu/SiO₂ ($7,2 \pm 0,1$) e 20Cu/SiO₂ ($8,2 \pm 0,3$). A partir dos resultados de MET, sabe-se que o tamanho de partícula aumentou com o teor de Cu para Cu/SiO₂. Já os catalisadores de Cu suportado em CAB-O-SIL® apresentaram $N_{\text{Cu-Cu}}$ mais próximos entre si e maiores que Cu/SiO₂, com exceção da 5Cu/Cab com $N_{\text{Cu-Cu}}$ superior a 5Cu/SiO₂, mas intermediário entre 10Cu/SiO₂ e 20Cu/SiO₂. Como já confirmado por MET, 5Cu/Cab apresenta um tamanho de partícula próximo das amostras com maior teor de Cu/SiO₂, 3 nm. Os catalisadores 10Cu/Cab e 20Cu/Cab apresentaram $N_{\text{Cu-Cu}}$ similares e maiores que 20Cu/SiO₂. Logo, os dados estruturais confirmam os resultados de MET, TPR e XANES, onde se observava menor dispersão, maior tamanho de partícula e maior grau de redução para os catalisadores suportados em CAB-O-SIL®. Além disso, observa-se a perda da sensibilidade para $R_{\text{Cu-Cu}}$ nas amostras Cu/Cab. Isso se deve ao aumento do tamanho da partícula. Os parâmetros de EXAFS representam a soma da contribuição de cada átomo espalhador. Assim, quando a amostra é heterogênea, como os catalisadores Cu/Cab, há a perda da contribuição das partículas menores, porque o sinal médio será composto em sua maioria por partículas grandes, que governarão o ajuste.

Na Figura 24, são correlacionados os dados de $N_{\text{Cu-Cu}}$ e $R_{\text{Cu-Cu}}$ para os catalisadores, onde se esperava obter estrutura similar entre os suportes. No entanto, observa-se um

comportamento distinto com a formação de dois grupos. Para as partículas maiores ($N_{\text{Cu-Cu}} > 8$) há um comportamento quase linear, enquanto para as partículas menores ($4 < N_{\text{Cu-Cu}} < 8$) há um perfil oblíquo. Ambos os suportes formam uma espécie de assíntota com o aumento de $N_{\text{Cu-Cu}}$ e $R_{\text{Cu-Cu}}$. Este comportamento já fora observado para catalisadores de Pt [84] e Au [86] quando estes parâmetros foram comparados. No entanto, essas diferenças não são suficientes para inferir diferentes morfologias entre os dois grupos, uma vez que somente a primeira esfera de coordenação foi ajustada [87]. Os perfis distintos poderiam ser apenas um reflexo de diferentes tamanhos de partícula governando o ajuste, como discutido previamente. Por exemplo, para as partículas pequenas ($4 < N_{\text{Cu-Cu}} < 8$), uma fração maior de átomos da superfície contribuem no espalhamento Cu-Cu. Entretanto, na região com menos Cu na superfície ($N_{\text{Cu-Cu}} > 8$), partículas grandes governam o ajustem e refletem na perda de sensibilidade dos parâmetros. De qualquer modo, a região entre $4 < N_{\text{Cu-Cu}} < 8$ apresenta na superfície partículas de Cu interagindo com O, representadas pelo $N_{\text{Cu-O}}$. Portanto, os perfis diferentes poderiam ser também um efeito da existência de Cu com diferentes densidades eletrônicas. Nas partículas menores, o O poderia receber elétrons do Cu, modificando sua densidade eletrônica, o que promoveria diferenças na correlação e no perfil observado.

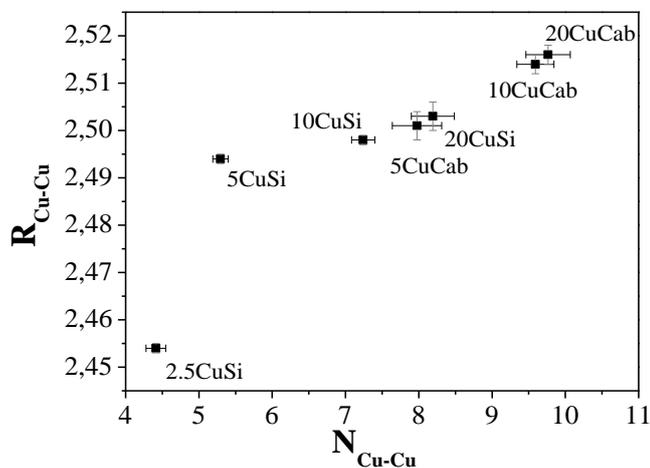


Figura 24: $R_{\text{Cu-Cu}}$ (Å) versus $N_{\text{Cu-Cu}}$ para Cu/SiO₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab). Resultados baseado nos dados de EXAFS.

5.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) é uma ferramenta para explorar os constituintes químicos e propriedades eletrônicas da superfície de catalisadores como estado de oxidação e morfologia. Para os catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/Cab os espectros de XPS mostram diferenças nas energias de ligação (BE, eV) para o fotoelétron 2p_{3/2} e para a Energia Cinética (KE, eV) do L₃M_{4,5}M_{4,5} Auger. Estes resultados encontram-se na Tabela 10 e são apresentados na Figura 25-(I) e (II). Observa-se um deslocamento nos valores de Cu 2p_{3/2} BE, onde os catalisadores com menores teores apresentaram as maiores energias de ligação com variações de 933,2 eV (2,5Cu/SiO₂) a 932,6 eV (20Cu/Cab). Como os sinais para L₃M_{4,5}M_{4,5} Auger são difíceis de serem decompostos com precisão, uma vez que se apresentam alargados com sobreposição das espécies Cu⁺ e Cu⁰, não é tão claro o deslocamento nos valores de KE. No entanto, o espectro para L₃M_{4,5}M_{4,5} Auger mostra o aumento da contribuição de Cu⁰ e diminuição da contribuição Cu⁺ com o aumento do teor de Cu como previsto por EXAFS. Aqui, o parâmetro Auger comumente utilizado para determinar o estado eletrônico da espécie, 1849,4 eV para Cu₂O *bulk* e 1851,32 eV para Cu metálico *bulk*, também acaba por apresentar deslocamentos do valor padrão em razão da variação nos valores de BE [50].

Tabela 10: Energia de Ligação (BE, eV) para Cu 2p_{3/2}, Energia Cinética (KE, eV) para Cu LMN Cu⁰ e Cu LMN Cu⁺ e parâmetro Auger (α_i).

Catalisador	Cu 2p _{3/2} BE	Cu LMM Cu ⁺ KE	Cu LMM Cu ⁰ KE	$\alpha_{Cu^0}/\alpha_{Cu^+}$
2,5Cu/SiO₂	933,2	913,3	917,0	1850,2/1846,5
5Cu/SiO₂	933,1	913,3	917,2	1850,3/1846,5
10Cu/SiO₂	933,0	913,5	917,2	1850,3/1846,6
20Cu/SiO₂	932,7	914,3	917,4	1850,1/1846,9
5Cu/Cab	932,8	914,0	917,3	1850,1/1846,8
10Cu/Cab	932,5	914,5	917,8	1850,3/1847,0
20Cu/Cab	932,6	914,7	917,6	1850,2/1847,3

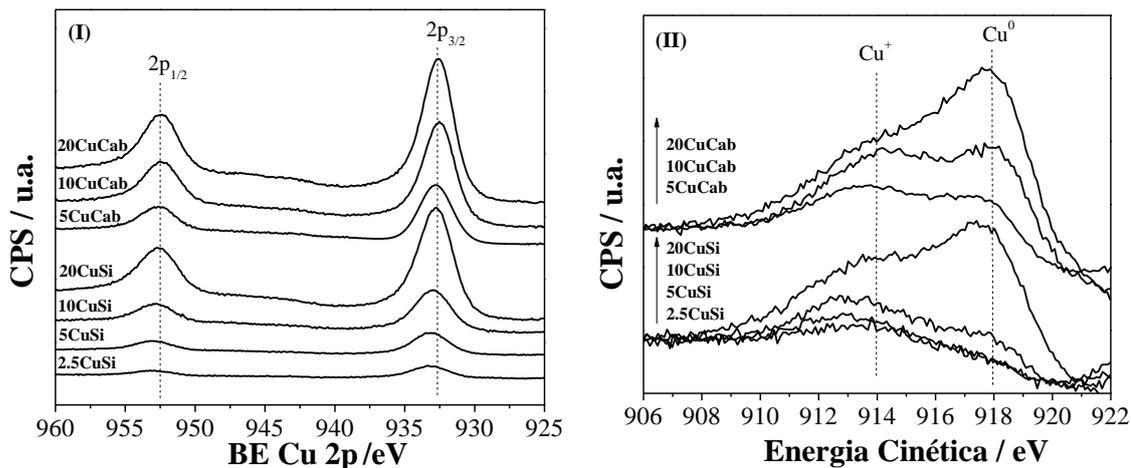


Figura 25: (I) espectro de XPS para Cu 2p e (II) espectro $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger para os catalisadores Cu/SiO₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).

O valor da energia de ligação dos elétrons fotoemitidos ejetados, também chamada de potencial de ionização, fornecido pelo XPS é a diferença entre a energia do fótons incidentes (constante de Planck, h , vezes a frequência do fóton, ν) com a energia cinética dos elétrons fotoemitidos ejetados. Assim, o valor de BE pode ser interpretado como a diferença entre o estado final (ionizado) e inicial do elétron [88,89]. Deslocamentos nos valores de BE são resultados de variações no estado final e/ou inicial, podendo haver predominância de um dos estados [88,89]. Para catalisadores com diferentes NC, o estado final tem uma contribuição muito maior que o estado inicial, sendo predominantemente responsável pelo deslocamento nos valores de BE [90]. Um modelo simples adotado para explicar este efeito é o *electrostatic drop model*. Segundo o modelo, com a ejeção do fotoelétron é deixada uma carga positiva na superfície do catalisador [90]. Para pequenos clusters, a carga é confinada pelo raio tendo interação com o fotoelétron ejetado, enquanto para partículas *bulk* a carga é distribuída no maior volume havendo menor ou nenhuma interação. Assim, o deslocamento dos sinais de BE e KE são atribuídos a interação dos fotoelétrons ejetados com o cluster ionizado, ou seja, modificações no estado final. E podem ser expressos em termos da variação no tamanho de partícula [91,92].

A correlação entre os valores de BE e KE com o N_{Cu-Cu} dos catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/Cab são apresentados na Figura 26-(I) e (II), respectivamente. Observa-se a diminuição de BE com o aumento de N_{Cu-Cu} e o aumento de KE para as maiores coordenações. Peters e coautores [90,91,93] já haviam observado comportamento similar em catalisadores de Cu com

diferentes tamanhos de partícula sintetizados por sputtering. Os clusters pequenos apresentavam deslocamentos para maiores valores de Cu $2p_{3/2}$ BE, enquanto os cluster maiores apresentavam maior KE e perfil mais estreito (*narrow*) para $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ Auger [90,91,93].

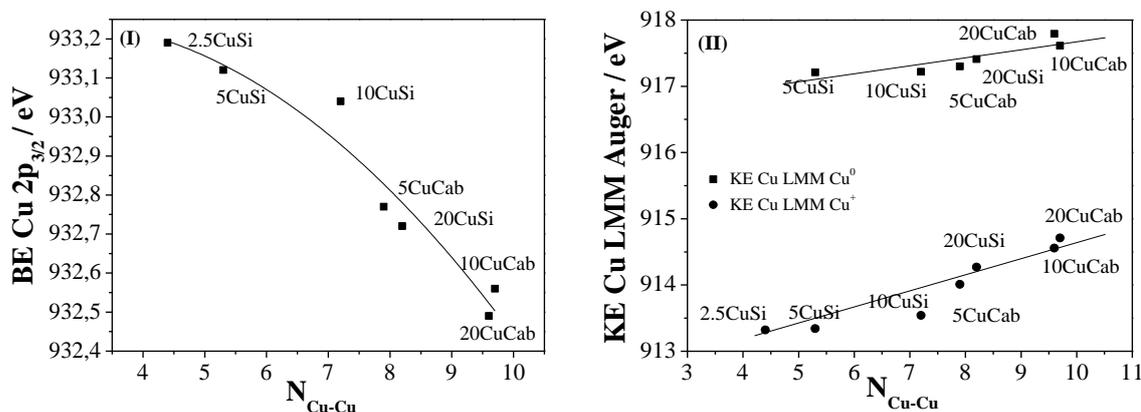


Figura 26: (I) Energia de Ligação (BE, eV) para Cu $2p_{3/2}$ e (II) Energia Cinética Cu LMM Auger (KE, eV) versus N_{Cu-Cu} para os catalisadores Cu/SiO₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).

De modo geral, deslocamentos positivos de BE com o decréscimo do NC contradizem o perfil previsto pela literatura. Estudo teórico [94] para Au 4f com geometrias decaédricas e icosaédricas sem O na superfície infere deslocamentos negativos nos valores de BE para as menores coordenações como resultado da contração da superfície. Correlações para $2p_{3/2}$ BE com R_{Cu-Cu} e R_{Cu-O} são apresentadas na Figura 27-(I) e (II), respectivamente. Ao comparar-se BE com R_{Cu-Cu} , Figura 27-(I), observa-se deslocamento positivo de BE com contração na ligação Cu-Cu. O catalisador 2,5Cu/SiO₂ foi retirado da correlação por não formar tendência com os demais, uma vez que apresenta um encurtamento de R_{Cu-Cu} para 2,454 Å, mas BE similar a 5Cu/SiO₂. De modo geral, a contração da ligação deveria refletir em um aumento na densidade eletrônica da superfície. Todavia, conforme os resultados de EXAFS, os catalisadores com os menores teores de Cu apresentam maior interação com O, o que deve alterar as propriedades eletrônicas do metal. Observa-se também a formação de tendência ao correlacionar-se BE com R_{Cu-O} , Figura 27-(II). O catalisador 5Cu/Cab apresenta disparidade do perfil para Cu/SiO₂, uma vez que apresenta características distintas como um tamanho de partícula maior que 10Cu/SiO₂, além de pouco O na superfície.

Assim, os dados obtidos por XPS para os catalisadores não refletem as reais propriedades eletrônicas da superfície no estado inicial, uma vez que o O está modificando o metal e causando um deslocamento oposto do esperado para BE. Os deslocamentos positivos obtidos para BE refletem uma maior significância do estado final no processo [88]. Aqui, as variações no estado final podem ser interpretadas como efeito de mudanças no tamanho de partícula expressas pelo parâmetro N_{Cu-Cu} .

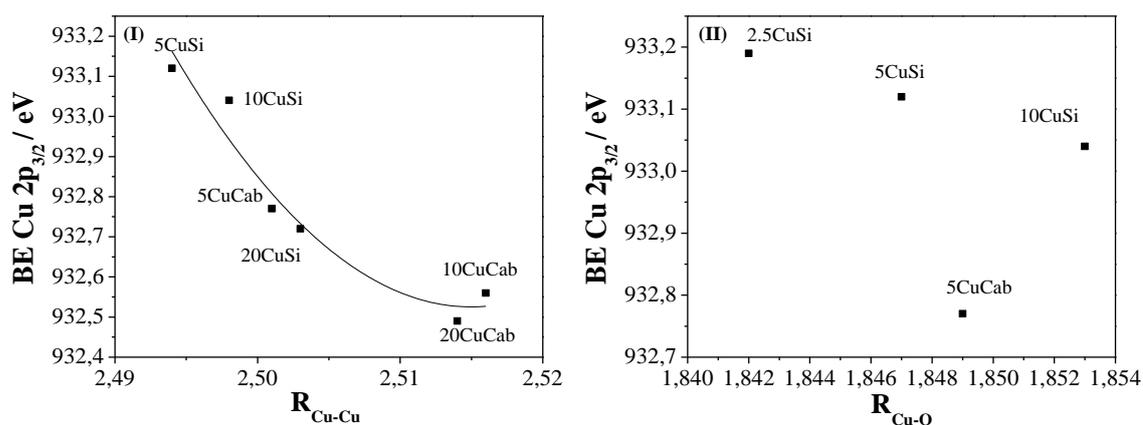


Figura 27: (I) Energia de Ligação (BE, eV) para Cu 2p_{3/2} versus R_{Cu-Cu} (Å) e (II) Energia de Ligação (BE, eV) versus R_{Cu-O} (Å) para os catalisadores Cu/SiO₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).

5.6. Resultados catalíticos

Os testes catalíticos para a reação de desidrogenação do etanol em atmosfera inerte a 1 atm foram realizados em condições de W/F variável a fim de avaliar o perfil dos produtos. Para tal, variou-se a vazão do gás de arraste (He) no saturador e a massa de catalisador. Os resultados do estudo cinético para os catalisadores são apresentados da Tabela 11 a 17.

Tabela 11: Dados reacionais do ensaio de baixa conversão para o catalisador 2,5Cu/SiO₂. Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH) e acetato de etila (AcOEt) com a temperatura (Temp, °C).

Temp (°C)	Baixa Conversão		
	Conversão	Seletividade	
	(%)	(%)	
-	EtOH	AcH	AcOEt
200	2.4	100	0
225	5.36	100	0
250	14.65	100	0
275	33.26	98.64	1.36

Obs.: Baixa Conversão – W/F: 5000 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 30 mg de catalisador; 78 mL/min de He. Desvio padrão de até 2% (para cada valor).

Tabela 12: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta conversão para o catalisador 5Cu/SiO₂. Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).

Temp (°C)	Baixa Conversão				Alta Conversão			
	Conversão		Seletividade		Conversão		Seletividade	
	(%)		(%)		(%)		(%)	
-	EtOH	AcH	AcOEt	C4	EtOH	AcH	AcOEt	C4
200	2.81	100	0	0	8.80	100.00	0.00	0.00
225	6.99	98.85	1.15	0	17.10	100.00	0.00	0.00
250	13.33	97.74	2.26	0	27.48	99.10	0.90	0.90
275	25.24	96.10	3.9	0	48.84	97.89	1.16	1.16
300	40.94	97.60	2.4	0	68.47	96.20	1.10	1.45

Obs.: Baixa Conversão – W/F: 14072 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 30 mg de catalisador; 30 mL/min de He. Alta Conversão - W/F: 16701 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 30 mg de catalisador; 5 mL/min de He. Desvio padrão de até 2% (para cada valor).

Tabela 13: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta conversão para o catalisador 10Cu/SiO₂. Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).

Temp (°C)	Baixa Conversão				Alta Conversão			
	Conversão (%)	Seletividade (%)			Conversão (%)	Seletividade (%)		
-	EtOH	AcH	AcOEt	C4	EtOH	AcH	AcOEt	C4
200	2.59	100	0	0	12.67	100	0	0
225	6.85	98.63	1.36	0	31.05	95.15	2.29	2.56
250	13.89	98.0	1.95	0	45.77	92.83	2.67	4.50
275	28.36	96.01	2.32	1.67	65.10	91.55	2.82	5.62
300	36.44	97.55	0.22	2.23	76.88	91.66	3.22	5.12

Obs.: Baixa Conversão – W/F: 843 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 20 mg de catalisador; 67 mL/min de He. Alta Conversão - W/F: 16701 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 30 mg de catalisador; 5 mL/min de He. Desvio padrão de até 2% (para cada valor).

Tabela 14: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta Conversão para o catalisador 20Cu/SiO₂. Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).

Temp (°C)	Baixa Conversão				Alta Conversão			
	Conversão (%)	Seletividade (%)			Conversão (%)	Seletividade (%)		
-	EtOH	AcH	AcOEt	C4	EtOH	AcH	AcOEt	C4
200	2.66	100.00	0	0	12.67	100	0	0
225	7.34	98.69	1.31	0	31.05	95.15	2.29	2.56
250	13.86	96.47	3.02	0.50	45.77	92.83	2.67	4.50
275	25.32	96.67	1.96	1.37	65.10	91.56	2.82	5.62
300	37.99	96.34	1.76	1.89	76.88	91.66	3.21	5.12

Obs.: Baixa Conversão – W/F: 414 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 10 mg de catalisador; 67 mL/min de He. Alta Conversão - W/F: 16701 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 30 mg de catalisador; 5 mL/min de He. Desvio padrão de até 2% (para cada valor).

Tabela 15: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta conversão para o catalisador 5Cu/Cab. Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).

Temp (°C)	Baixa Conversão				Alta Conversão			
	Conversão (%)		Seletividade (%)		Conversão (%)		Seletividade (%)	
-	EtOH	AcH	AcOEt	C4	EtOH	AcH	AcOEt	C4
200	3.98	100	0	0	8.36	100	0	0
225	7.13	98.27	1.73	0	18.98	96.25	2.35	1.40
250	18.89	96.47	2.62	0.90	38.12	95.01	2.64	2.35
275	29.55	95.46	3.08	1.46	53.21	94.88	2.54	2.57
300	41.92	95.42	2.80	1.77	73.66	93.97	2.68	3.35

Obs.: Baixa Conversão – W/F: 14072 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 30 mg de catalisador; 30 mL/min de He. Alta Conversão - W/F: 16701 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 30 mg de catalisador; 5 mL/min de He. Desvio padrão de até 2% (para cada valor).

Tabela 16: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta conversão para o catalisador 10Cu/Cab. Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).

Temp (°C)	Baixa Conversão				Alta Conversão			
	Conversão (%)		Seletividade (%)		Conversão (%)		Seletividade (%)	
-	EtOH	AcH	AcOEt	C4	EtOH	AcH	AcOEt	C4
200	2.55	100	0	0	3.03	100	0	0
225	5.48	100	0	0	48.79	85.96	6.36	7.67
250	13.04	98.59	1.40	0	66.98	86.52	5.39	8.09
275	21.46	97.37	1.85	0.7	80.67	86.67	5.18	8.15
300	32.79	96.84	1.99	1.16	89.50	79.02	5.96	15.02

Obs.: Baixa Conversão – W/F: 6030 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 30 mg de catalisador; 70 mL/min de He. Alta Conversão - W/F: 16697 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 30 mg de catalisador; 5 mL/min de He. Desvio padrão de até 2% (para cada valor).

Tabela 17: Dados reacionais dos ensaios de baixa e alta Conversão para o catalisador 20Cu/Cab. Variação da conversão de etanol (EtOH, %) e seletividade (%) para produtos: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt) e C4 (metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído) com a temperatura (Temp, °C).

Temp (°C)	Baixa Conversão				Alta Conversão			
	Conversão (%)	Seletividade (%)			Conversão (%)	Seletividade (%)		
-	EtOH	AcH	AcOEt	C4	EtOH	AcH	AcOEt	C4
200	2.80	100	0	0	32.78	88.38	5.45	6.17
225	7.91	98.15	1.84	0	46.09	85.43	5.79	8.78
250	15.63	97.18	2.09	0.73	66.99	82.71	6.16	11.12
275	26.26	97.01	2.06	0.93	78.62	80.86	7.81	11.32
300	33.99	97.11	1.69	1.18	90.26	77.09	11.44	11.46

Obs.: Baixa Conversão – W/F: 348 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 10 mg de catalisador; 80 mL/min de He. Alta Conversão - W/F: 16697 g.s.mol⁻¹; P_{vap}: 37,20 kPa; 30 mg de catalisador; 5 mL/min de He. Desvio padrão de até 2% (para cada valor).

Observa-se que trabalhando com um baixo tempo de residência obtém-se baixas conversões e altas seletividades para acetaldeído (AcH). Para o catalisador suportado em SiO₂ com o menor teor de Cu e maior percentual de O na superfície (conforme dados de EXAFS, tabela 9), 2,5Cu/SiO₂, a seletividades para AcH é praticamente 100%. No trabalho de Sato e Freitas [10,11], observou-se que a presença de sítios Cu⁺ favorecia a formação de AcH. Aumentando o teor de Cu, principalmente para 10 e 20%, ou até mesmo o tamanho de partícula como para 5Cu/Cab, observa-se também a formação de Acetato de Etila (AcOEt). Para estes catalisadores, o aumento da temperatura também favoreceu a reação de acoplamento levando à formação de produtos secundários como metil-etil-cetona, butanol e/ou crotonaldeído, aqui chamados de C4. Não obstante, a formação do AcOEt é muito baixa, não ultrapassando seletividades de até 4% na condição de baixo tempo de residência.

Além disso, para cada temperatura reacional nos ensaios cinéticos realizou-se 3 injeções no cromatógrafo para obter uma média representativa. Observou-se um decaimento da atividade catalítica para as injeções da reação a 300 °C. Provavelmente, nesta temperatura estaria ocorrendo a sinterização das partículas de Cu, o que reduziria a conversão de etanol. Portanto, para cálculo da energia de ativação aparente (E_{ap}) pela equação de Arrhenius, somente considerou-se as temperaturas na faixa com maior estabilidade catalítica, 200 a 275 °C. Os dados obtidos para cálculo da energia de ativação aparente encontram-se no Apêndice E.

Para as reações operando com maior W/F houve um aumento na conversão de etanol com o favorecimento das reações de acoplamento. Nestas condições, para os catalisadores de Cu/SiO₂, observa-se um decaimento na seletividade de AcH em torno de 6% para todos os teores de Cu com exceção da 5Cu/SiO₂. A seletividade para os produtos de acoplamento AcOEt e C4 aumentaram com o teor de Cu, 10 e 20%, sendo maior para C4 (seletividades de até 6%) que AcOEt (seletividades de até 4%). Os catalisadores de Cu suportado em CAB-O-SIL® apresentaram conversões de etanol maiores para as temperaturas equivalentes dos ensaios com Cu/SiO₂ com conversões até 20% superiores. Nota-se o favorecimento das reações de acoplamento com seletividades para AcOEt de até 8% a 275 °C e seletividades ainda maiores para C4, até 11% para 275 °C, se comparadas a Cu/SiO₂.

Para cálculo da *frequência de turnover* (TOF, s⁻¹) considerou-se a temperatura de 225 °C dos ensaios de baixa conversão. Nesta temperatura não se observa redução da conversão ao longo das injeções e também há alta seletividade para o produto de desidrogenação, o acetaldeído. Na Tabela 18, são apresentados os dados para taxa de formação do AcH (Rate_{AcH}, 10⁻⁵.mol.g⁻¹.s⁻¹) e *frequência de turnover* para a formação do AcH (TOF_{AcH}, 10⁻³ s⁻¹) calculados a partir dos ensaios catalíticos a 225 °C e baixo tempo de retenção e os valores de energia de ativação aparente (E_{ap}) calculados a partir da Equação de Arrhenius, Apêndice E.

Tabela 18: Resultados cinéticos - taxa de formação do acetaldeído (Rate_{AcH}, 10⁻⁵ mol.g⁻¹.s⁻¹), TOF para formação do acetaldeído (TOF_{AcH}, 10⁻³ s⁻¹) e energia de ativação aparente (E_{ap}, kJ.mol⁻¹) para os catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/Cab a 225 °C e baixa conversão.

Catalisador	Rate _{AcH} (10 ⁻⁵ mol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	TOF _{AcH} (10 ⁻³ s ⁻¹)	E _{ap} (kJ.mol ⁻¹)
2,5Cu/SiO₂	1,07 ± 0,1	31,9 ± 0,1	77
5Cu/SiO₂	2,52 ± 0,1	41,6 ± 0,1	73
10Cu/SiO₂	8,12 ± 0,1	96 ± 0,1	59
20Cu/SiO₂	20,23 ± 0,1	113 ± 0,1	53
5Cu/Cab	2,56 ± 0,1	44,8 ± 0,1	55
10Cu/Cab	9,84 ± 0,1	100 ± 0,1	49
20Cu/Cab	22,70 ± 0,1	115 ± 0,1	46

Uma vez que a reação de desidrogenação do etanol é considerada tipo sensível à estrutura, pois a adsorção do etanol na superfície envolve a ativação de uma ligação tipo σ , a qual é favorecida por uma maior densidade eletrônica, espera-se que as partículas menores ($4 < N_{\text{Cu-Cu}} < 8$) favoreçam a transferência de elétrons, enfraquecendo a ligação O-H e promovendo a formação do etóxido. No entanto, na Tabela 18, as partículas maiores ($N_{\text{Cu-Cu}} > 8$) apresentaram os maiores TOF_{AcH} , entre 80 e 130 (10^{-3} s^{-1}). A taxa de formação de AcH praticamente dobra do teor de 10 para 20% de Cu e é quatro vezes maior de 5 para 10% de Cu para ambos os suportes. Como o TOF considera somente os sítios superficiais no cálculo, a variação não acompanha a tendência das taxas de formação de AcH, mas ainda aumenta com o aumento do teor de Cu.

5.7. Correlações entre parâmetros estruturais e eletrônicos com a atividade catalítica e estudo de DFT

Procurando um melhor entendimento do comportamento dos catalisadores Cu/SiO₂ e Cu/Cab na reação de desidrogenação do etanol, correlacionamos a atividade catalítica e energia de ativação aparente com diferentes dados de caracterização de propriedades estruturas e eletrônicas obtidos através de XPS e EXAFS.

Quando TOF_{AcH} é correlacionado a $N_{\text{Cu-Cu}}$, Figuras 28-(I), tem-se a formação de duas séries distintas, uma para Cu/SiO₂ e outra para os catalisadores Cu/Cab. Portanto, amostras com diferentes tamanhos de partículas, representadas pelo $N_{\text{Cu-Cu}}$, exibem valores similares de TOF_{AcH} . Por exemplo, comparando os pares 5Cu/SiO₂ e 5CuCab; 10Cu/SiO₂ e 10Cu/Cab; 20Cu/SiO₂ e 20Cu/Cab. No entanto, quando E_{ap} é correlacionada com $N_{\text{Cu-Cu}}$, Figura 28-(II), tem-se a formação de um perfil linear entre estes parâmetros. É importante enfatizar que o cálculo do TOF_{AcH} considera os sítios Cu⁰ obtidos a partir do TPR-N₂O como os sítios ativos. Assim, o TOF_{AcH} é uma média de velocidade dos sítios Cu⁰, enquanto a E_{ap} representa o logaritmo natural (ln) da população de sítios Cu⁰ de maior atividade. Portanto, para catalisadores que apresentem sítios com velocidades muito diferentes, o valor medido de E_{ap} caracterizará a fração de sítios mais ativos, enquanto o TOF representará a velocidade média. Assim, a linearidade observada entre E_{ap} e $N_{\text{Cu-Cu}}$ indica que a fração de sítios muito ativos, com baixa E_{ap} , são formados com o aumento do $N_{\text{Cu-Cu}}$. Portanto, deve haver uma distribuição de sítios com diferentes atividades nos catalisadores em estudo.

Outro indicativo da existência de sítios com diferentes atividades catalíticas é a aparente inconsistência entre os catalisadores 20Cu/SiO₂ e 5Cu/Cab nas Figuras 28-(I)-(II). 20Cu/SiO₂ exibe maior TOF_{AcH} ($115 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), mas E_{ap} similar ($46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a 5Cu/Cab ($45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Como o catalisador 5Cu/Cab é menos ativo, deveria apresentar maior E_{ap} que 20Cu/SiO₂. Este comportamento pode sugerir: i) 5Cu/Cab apresenta sítios ativos com velocidades muito diferentes entre si; ii) o calor de adsorção do etanol e a energia de ativação da etapa determinante da reação de desidrogenação do etanol, representados pela E_{ap} , dependem diretamente do $N_{\text{Cu-Cu}}$. Aspectos que refletem a possibilidade de existir sítios catalíticos com atividades e morfologias distintas para a série Cu/Cab, como sítios de baixa coordenação. Lembrando, que nos ensaios de adsorção de CO por FTIR as amostras de Cu/Cab apresentam uma banda mais evidente na Figura 13, 2111 cm^{-1} , comumente atribuída a espécies de baixa coordenação e maior densidade eletrônica.

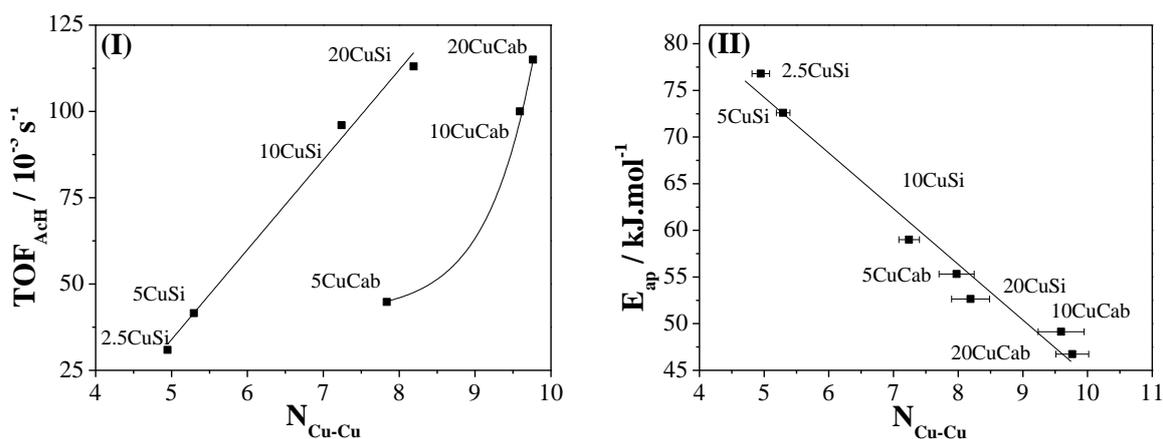


Figura 28: (I) TOF_{AcH} (10^{-3} s^{-1}) versus $N_{\text{Cu-Cu}}$ e (II) E_{ap} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) versus $N_{\text{Cu-Cu}}$ para os catalisadores Cu/SiO₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).

Uma mudança nos valores de $N_{\text{Cu-Cu}}$ deve afetar diretamente os parâmetros estruturais como $R_{\text{Cu-Cu}}$. De modo geral, a redução do tamanho de partícula leva a contração das distâncias de ligação Cu-Cu devido a um efeito de confinamento. Ainda, a contração em $R_{\text{Cu-Cu}}$ infere em um aumento da densidade eletrônica na superfície “limpa” (sem O) de nanopartículas de Cu. Nas Figuras 29-(I) e (II), correlaciona-se os valores de TOF_{AcH} e E_{ap} com $R_{\text{Cu-Cu}}$. Na correlação TOF_{AcH} versus $R_{\text{Cu-Cu}}$, verifica-se novamente a formação de duas séries distintas para Cu/SiO₂ e Cu/Cab com uma região mais oblíqua para os catalisadores com percentuais de 2,5 e 5% de

Cu. Os resultados de XANES e FTIR-CO indicam a formação de uma estrutura tipo *core-shell* contendo O na superfície, onde a quantidade de O aumenta com o decréscimo do tamanho de partícula. A presença de O na superfície altera as propriedades eletrônica do *core* de Cu e assim uma maior variação de R_{Cu-Cu} é observada para amostra 2,5Cu/SiO₂ com alto conteúdo de O como mostrado na Tabela 9. A grande variação de atividade entre as amostras 5Cu/Cab e 20Cu/SiO₂ com similares valores de R_{Cu-Cu} pode refletir uma maior heterogeneidade na atividade dos sítios catalíticos da amostra 5Cu/Cab.

Correlacionando os dados de E_{ap} versus R_{Cu-Cu} , Figura 29-(II), verifica-se um perfil quase linear exceto para 2,5Cu/SiO₂ e 5Cu/SiO₂, que apresentam o maior conteúdo de O. Assim, mesmo que R_{Cu-Cu} reflita a densidade eletrônica do *core* e não da superfície da partícula para os catalisadores com baixo conteúdo de O, podemos sugerir que R_{Cu-Cu} afeta diretamente E_{ap} , que representa a fração de sítios de alta atividade.

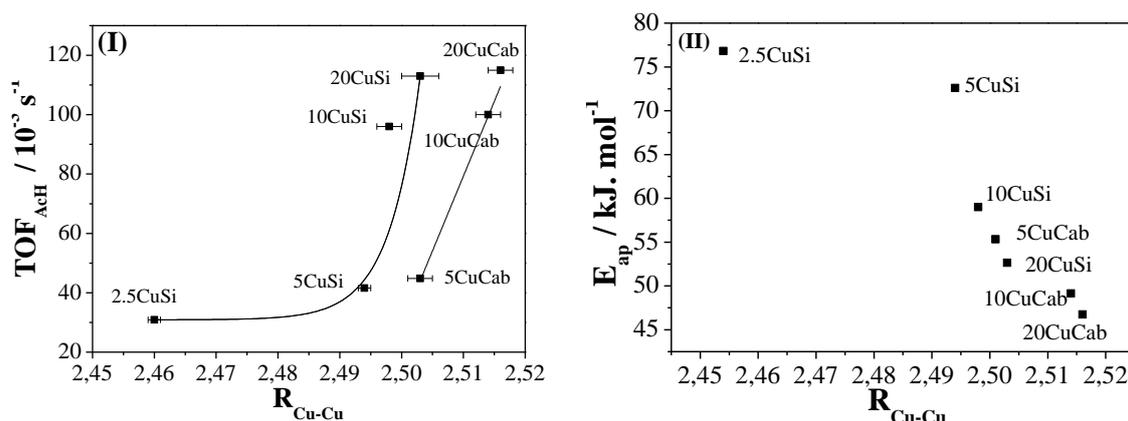


Figura 29: (I) TOF_{AcH} (10⁻³ s⁻¹) versus R_{Cu-Cu} (Å) e (II) E_{ap} (kJ.mol⁻¹) versus R_{Cu-Cu} (Å) para os catalisadores Cu/SiO₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).

Caldas e colaboradores [2] estudaram o efeito do O na superfície do Cu em catalisadores de Cu/Al₂O₃ e Cu/Ce/Al₂O₃ na atividade para conversão do CO na reação de WGS. As partículas menores apresentaram os maiores TOF para conversão do CO, TOF_{CO}. No entanto, as partículas maiores apresentavam as menores coberturas de O representadas pelo alongamento das distâncias Cu-O. Uma correlação linear entre TOF_{CO} e R_{Cu-O} foi observada. Os autores concluíram que a presença do O modifica a densidade eletrônica na superfície das nanopartículas de Cu. Portanto, as partículas de Cu com os menores tamanhos, tendo mais O

na superfície, eram na verdade aquelas com as menores densidades eletrônicas apesar da alta razão superfície/volume. As partículas maiores, com menor cobertura de O, apresentariam as maiores densidades eletrônicas para o Cu e favoreceriam a ativação do CO [2]. Partindo deste preceito, também se correlacionou TOF_{AcH} com $R_{\text{Cu-O}}$ para os catalisadores com O remanescente da redução e em equilíbrio nas condições da reação de desidrogenação do etanol, Figura 30-(I). É interessante observar que quando $R_{\text{Cu-O}}$ alonga-se de 1,842 para 1,849 Å a atividade aumenta de 31 para 83 (10^{-3} s^{-1}), confirmando o perfil observado por Caldas *et al.* [2]. Para os catalisadores em estudo, o decréscimo da distância de ligação Cu-O foi acompanhado por um aumento de O na superfície e diminuição do tamanho de partícula, Tabela 9. Embora, espera-se um aumento de densidade eletrônica com o decréscimo do tamanho da nanopartícula, a presença de O na superfície modifica as propriedades eletrônicas além de bloquear os sítios de baixa coordenação, que são os mais reativos com O. Este O faz com que as partículas menores possuam, na verdade, as menores densidade eletrônicas. Assim, conforme mostrado na Figura 30-(I), a atividade aumenta como o alongamento de $R_{\text{Cu-O}}$ e portanto, diferente do esperado para partícula de Cu sem O, tem-se um aumento de atividade com o aumento do tamanho da nanopartícula de Cu.

Ainda, ao correlacionar-se E_{ap} com $R_{\text{Cu-O}}$, Figura 30-(II), observa-se o decréscimo de E_{ap} com o alongamento $R_{\text{Cu-O}}$. Os catalisadores de Cu/SiO₂ apresentam tendência entre si, enquanto 5Cu/Cab está novamente fora de correlação. Isso reforça a possibilidade de 5Cu/Cab apresentar sítios de Cu com atividades muito diferentes, uma vez que E_{ap} reflete os sítios de alta velocidade e logo, baixa energia de ativação.

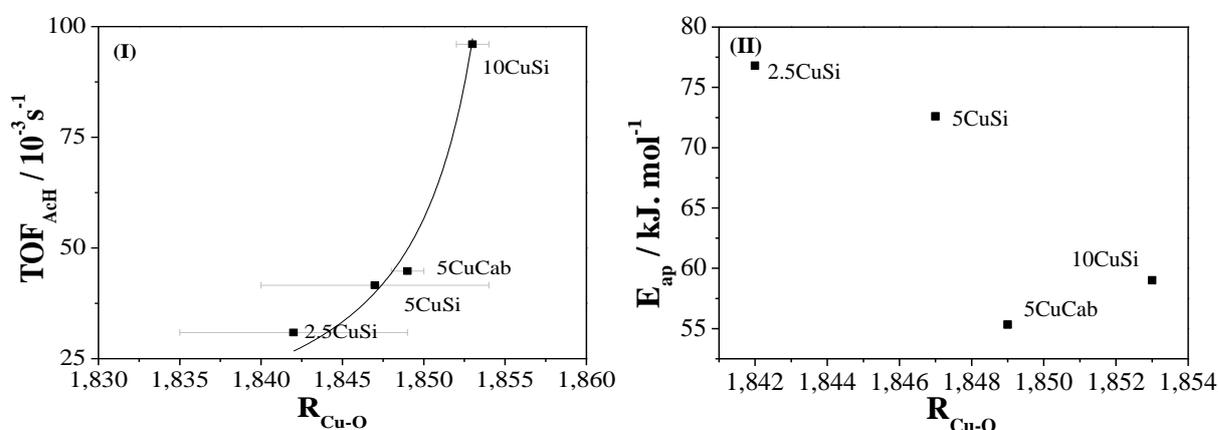


Figura 30: (I) TOF_{AcH} (10^{-3} s^{-1}) versus $R_{\text{Cu-O}}$ (Å) e (II) E_{ap} (kJ.mol^{-1}) versus $R_{\text{Cu-O}}$ (Å) para os catalisadores Cu/SiO₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab) contendo O na superfície.

Com a finalidade de correlacionar a atividade catalítica com propriedades eletrônicas na superfície, correlacionou-se os valores de TOF_{AcH} com $\text{Cu } 2p_{3/2}$ BE, Figura 31-(I). De modo geral, os catalisadores formam uma tendência de aumento de TOF_{AcH} com a diminuição da energia de ligação $\text{Cu } 2p_{3/2}$ com exceção do 5Cu/Cab. Como discutido previamente, o TOF deve ser favorecido por um aumento de densidade eletrônica e menores BE são esperados para as menores coordenações. No entanto, o comportamento inverso é obtido, uma vez que a presença de O na superfície das partículas menores deve alterar suas propriedades eletrônicas e estruturais. Ainda, na correlação de TOF_{AcH} versus BE verifica-se um grande desvio para a amostra 5CuCab. Um maior tamanho de partícula, além de maior heterogeneidade na distribuição de partículas confirmada por MET para este catalisador, Tabela 7, deve contribuir para os desvios de BE. Contudo, quando os valores de E_{ap} e BE são correlacionados, Figura 31-(II), aparentemente há o alinhamento dos dados. Como um grande número de fatores estão envolvidos nestas medidas, torna-se difícil justificar o alinhamento da amostra 5CuCab nesta correlação.

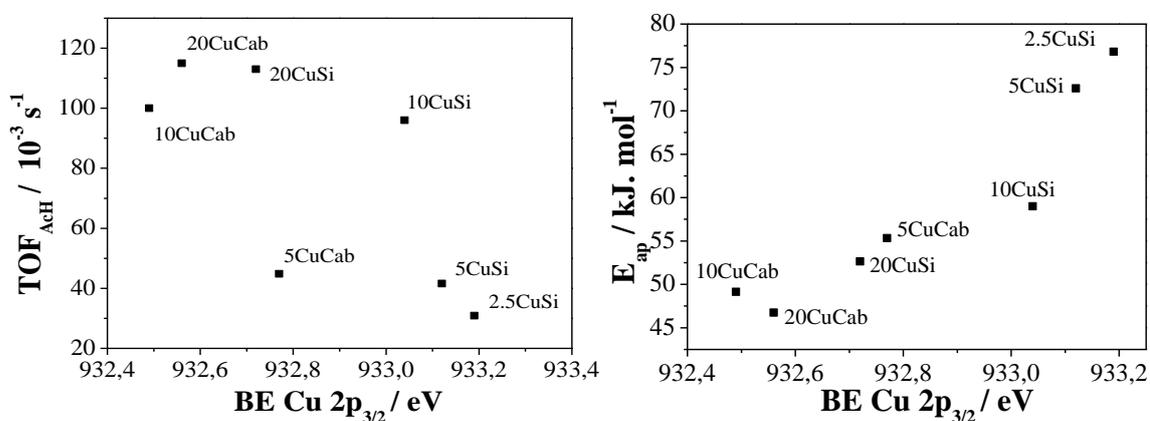


Figura 31: (I) TOF_{AcH} (10^{-3} s^{-1}) versus energia de ligação (BE, eV) para $\text{Cu } 2p_{3/2}$ e (II) E_{ap} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) versus energia de ligação (BE, eV) para $\text{Cu } 2p_{3/2}$ para os catalisadores Cu/SiO_2 (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).

Considerando que nas nanopartículas de Cu em SiO_2 e CAB-O-SIL® têm-se O remanescente da etapa de redução dos óxidos, cujas quantidades são determinados pela termodinâmica e fortemente dependente do tamanho de partícula, com a finalidade de interpretar nossos dados experimentais, utilizamos o método DFT para estudar o efeito do O na

superfície do Cu na ativação do etanol. Procurou-se simular estruturas que representassem os catalisadores estudados. Portanto, partiu-se de um cluster com 13 átomos de Cu (13Cu), uma vez que esta estrutura apresenta estabilidade e distâncias de ligação concordantes com os dados obtidos por EXAFS, Tabela 9, para $R_{\text{Cu-Cu}}$ [51]. Variou-se a quantidade de O nos clusters de 13Cu em 1, 2, 3 e 4 átomos para simular os catalisadores com maior quantidade de O na superfície como $2,5\text{Cu}/\text{SiO}_2$ e $5\text{Cu}/\text{SiO}_2$. Para simbolizar as estruturas, utilizou-se a notação $13\text{Cu}_x\text{O}$, onde x é o número de átomos de O no cluster. Realizou-se simulações sem e com a molécula de etanol, $13\text{Cu}_x\text{O-EtOH}$ a fim de obter os calores de adsorção para a molécula de álcool. Também, calculou-se o valor de energia para estado de transição (TS) da etapa determinante da reação, a formação do intermediário etóxido, para os clusters 13Cu e 13Cu4O. As coordenadas cartesianas para os clusters encontram-se no Apêndice F.

Para as estruturas resultantes confirma-se uma distância de ligação Cu-Cu média ($R_{\text{Cu-Cu}^*}$) de 2,548 Å, Apêndice G, a qual está na ordem dos valores experimentais ($R_{\text{Cu-Cu}}$) obtidos por EXAFS. Na Figura 32, são apresentados os resultados dos calores de adsorção do etanol (ΔH_{EtOH} , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para as estruturas em estudo assim como na Tabela 19. As estruturas 13Cu4O, 13Cu3O e 13Cu2O apresentaram valores similares para ΔH_{EtOH} , $\sim 27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Enquanto, para os clusters 13Cu e 13CuO tem-se os maiores ΔH_{EtOH} , $\sim 52 \text{ kJ/mol}$ e $\sim 47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. Portanto, a quimissorção do etanol mostrou-se mais forte, exotérmica, para as estruturas sem ou com menor quantidade de O na superfície. Aparentemente, a inserção de um terceiro (13Cu3O) e quarto átomo de O (13Cu4O), distante da molécula de etanol, não contribuiu significativamente no ΔH_{EtOH} , uma vez que os valores se assemelham a 13Cu2O. Note que ainda deveríamos realizar um trabalho com maior significância estatística, ou seja, simulando estruturas com mais átomos de O e com a molécula de etanol em diferentes posições.

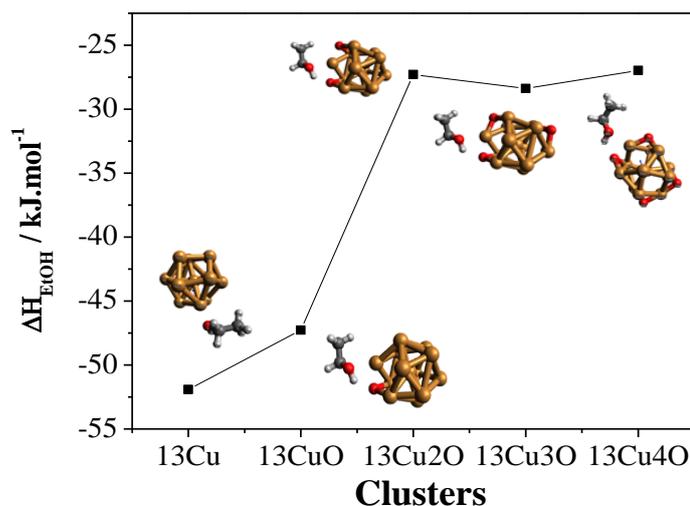


Figura 32: Calores de adsorção para o etanol (ΔH_{EtOH} , kJ.mol^{-1}) obtidos pelo método DFT para clusters com 13 átomos de Cu sem (13Cu) ou com 1 (13CuO), 2 (13Cu2O), 3 (13Cu3O) e 4 (13Cu4O) átomos de O na superfície.

De modo geral, os resultados de ΔH_{EtOH} sugerem que a presença de O dificulta a adsorção do etanol. Trabalhos teóricos como de Li e Henkelman [95] e Boronat *et al.* [28] relacionaram a energia de ligação do etanol com a energia do estado de transição para a formação do etóxido. Li e Henkelman [95] simularam para células unitárias (111) de diferentes metais: Au, Ag, Cu, Pd, Rh, Ni, Pt e Ir e também ligas Au/Pd, Au/Rh; a energia de adsorção do etanol e energia de ativação para a formação do etóxido, assim como a energia de ativação para as quebras α -H-C e β -H-C. Os autores encontraram uma correlação linear entre a energia de quimissorção do etanol, a barreira de ativação para a espécie etóxido e a quebra β -H-C, sendo a barreira de ativação do etóxido menor para os metais e ligas com os maiores calores de adsorção do etanol. Já a quebra α -H-C correlacionou-se melhor com a energia de quimissorção do acetaldeído. Comportamento similar também é observado para diferentes estruturas de Au no trabalho de Boronat *et al.* [28]. A barreira de ativação do etóxido apresentou os menores valores para os catalisadores com maiores calores de adsorção para o etanol. Com base neste trabalhos, é esperado que as estruturas com os maiores ΔH_{EtOH} como 13Cu favoreçam a formação do etóxido, ou seja, apresentem as menores barreiras de ativação para o intermediário. No entanto, para 13Cu e 13Cu4O o cálculo para TS resultou no mesmo valor, $\sim 82 \text{ kJ.mol}^{-1}$, Tabela 19. Este comportamento distinto dos trabalhos teóricos sugere que as mudanças de densidade eletrônica pela presença de O não são significativas para causar mudanças no estado

de transição que envolve a quebra da ligação O-H da molécula de etanol. Ainda, valores similares para TS indicam a relevância da etapa de adsorção do etanol na velocidade de formação dos produtos. Como ΔH_{EtOH} pode ser expresso em termos da constante de equilíbrio da adsorção do etanol (K_{ads}) de acordo com a Equação 5.6.1, sendo R a constante dos gases ideais e T a temperatura, quanto mais exotérmico ΔH_{EtOH} , maior o valor de K_{ads} . Ainda, K_{ads} pode ser definido pela Equação 5.6.2, que relaciona o número de sítios recobertos por etanol (θ_{EtOH}) com a pressão parcial do reagente (P_{EtOH}) e o número de sítios vazio (θ_{vazio}). Portanto, um valor maior da K_{ads} representa que um número maior de sítios estão sendo recobertos por etanol. Quanto mais exotérmico ΔH_{EtOH} , maior o valor da K_{ads} e maior o número de sítios ocupados pelo reagente. Assim, para os catalisadores sem O na superfície um número maior de moléculas de etanol são ativadas na superfície atingindo TS, o que resulta em maiores valores para TOF_{AcH} .

$$K_{ads} = e^{-\left(\frac{\Delta H_{EtOH}}{RT}\right)} \quad (5.6.1)$$

$$K_{ads} = \frac{\theta_{EtOH}}{P_{EtOH}\theta_{vazio}} \quad (5.6.2)$$

Tabela 19: Resultados teóricos para calor de adsorção do etanol (ΔH_{EtOH} , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), energia do estado de transição para formação do etóxido (TS, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), energia de ativação aparente teórica (E_{ap}^* , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) para os clusters simulados pelo método DFT.

Cluster	ΔH_{EtOH} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	TS ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	E_{ap}^* ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ^a
13Cu	-52	82	30
13CuO	-47	-	-
13Cu2O	-27	-	-
13Cu3O	-28	-	-
13Cu4O	-27	82	55

^a E_{ap}^* : valor calculado a partir da soma de ΔH_{EtOH} e $E_{Etóxido}$.

Não obstante, o somatório dos valores teóricos do calor de adsorção do etanol com a energia do estado de transição para a formação do etóxido resultam na energia de ativação

aparente teórica (E_{ap}^*), dado apresentado na Tabela 19. Observa-se que o cluster 13Cu apresenta E_{ap}^* de $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 13Cu4O de $55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O gradiente de E_{ap}^* para os extremos é de $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor que está coerente com os dados experimentais, uma vez que a diferença de E_{ap} entre o catalisador mais ativo, 20Cu/Cab, e o de menor TOF_{AcH} , 2,5Cu/SiO₂, é de $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O que indica coerência entre as estruturas simuladas e os catalisadores experimentais.

Com base nos resultados teóricos, esquematiza-se na Figura 33 o comportamento esperado para os catalisadores com O (Cu-O) e sem O (Cu-Cu) quanto ao ΔH_{EtOH} , E_{ap} e TS para a formação do etóxido.

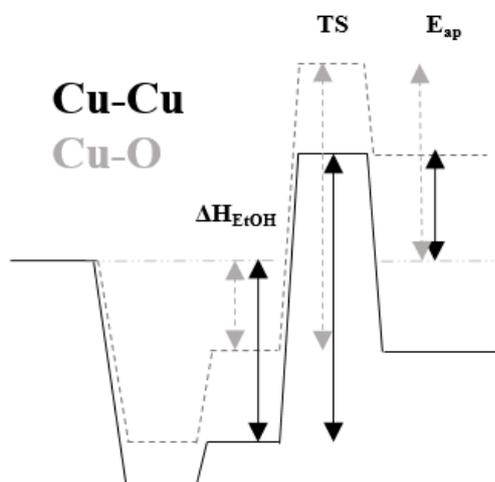


Figura 33: Diagrama proposto para as relações entre energia de ativação aparente (E_{ap}), calor de adsorção para o etanol (ΔH_{EtOH}) e energia do estado de transição para formação do etóxido (TS) para clusters com O (Cu-O) e sem O (Cu-Cu).

Além disso, para estudar possíveis correlações entre dados teóricos, correlacionou-se R_{Cu-Cu}^* e a distância de ligação O-H da hidroxila do etanol (R_{O-H}) com ΔH_{EtOH} nas Figuras 34-(I) e (II). Não se observa nenhuma correlação entre estas distâncias de ligação e o calor de adsorção do etanol. No entanto, quando se compara ΔH_{EtOH} com a distância teórica entre o O da hidroxila do etanol com o sítio mais próximo de Cu ($R_{Cu-EtOH}$, Å), observa-se a formação de uma tendência onde a distância contrai com o aumento do calor de adsorção do etanol, Figura 35. Este é um comportamento esperado: a molécula de etanol está mais próxima da superfície para os maiores calores de adsorção.

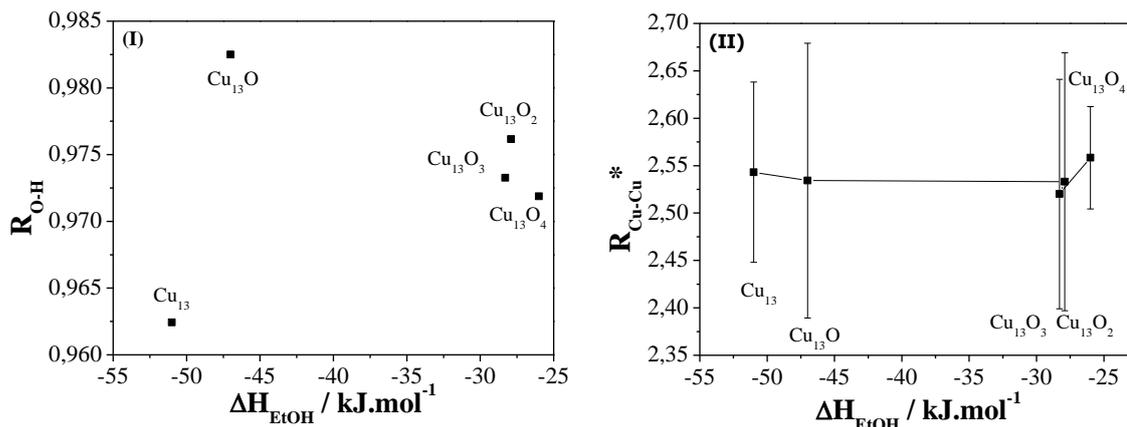


Figura 34: (I) R_{O-H} (Å) versus ΔH_{EtOH} (kJ.mol^{-1}) e (II) R_{Cu-Cu} (Å) versus ΔH_{EtOH} (kJ.mol^{-1}) para os clusters com etanol ($13Cu$, $13CuO$, $13Cu_2O$, $13Cu_3O$ e $13Cu_4O$) simulados por DFT.

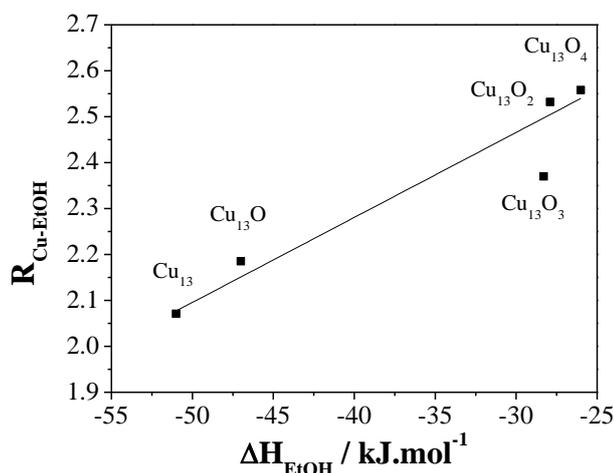


Figura 35: $R_{Cu-EtOH}$ (Å) versus ΔH_{EtOH} (kJ.mol^{-1}) para os clusters com etanol ($13Cu$, $13CuO$, $13Cu_2O$, $13Cu_3O$ e $13Cu_4O$) simulados por DFT.

A partir dos resultados obtidos para a atividade dos catalisadores estudados é possível que se questione a probabilidade do aumento da atividade catalítica para clusters com tamanhos de partículas maiores que $20Cu/Cab$ sem O na superfície. No entanto, deve haver um tamanho de partícula limite onde a relação superfície/volume decresce de modo que a partícula aproxima-se da sua forma bulk, o que levaria ao decaimento da atividade catalítica. Na Figura 36, um quinto catalisador com 22% de teor de Cu, $22Cu/SiO_2$, foi testado na desidrogenação do etanol. Este apresentou queda na taxa de formação do acetaldeído, $\sim 13 \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$, se comparado ao catalisador $20Cu/SiO_2$ ($\sim 20 \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Logo, o perfil *volcano* [9,96] obtido

para os catalisadores de Cu/SiO₂ caracteriza condições aonde a superfície aproxima-se do *bulk* desfavorecendo a atividade reacional.

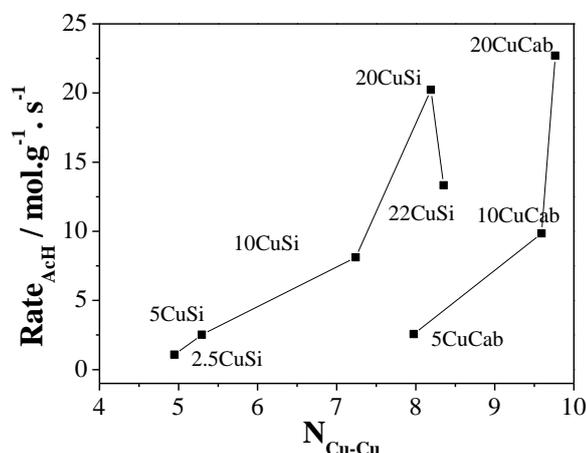


Figura 36: Taxa de formação do acetaldeído, Rate_{AcH} (mol.g⁻¹.s⁻¹) versus N_{Cu-Cu} para os catalisadores de Cu/SiO₂ (CuSi) e Cu/Cab (CuCab).

6. CONCLUSÕES

Como principais conclusões deste trabalho pode-se pontuar:

- Os catalisadores de Cu suportados em SiO₂ em relação CAB-O-SIL® apresentaram os menores tamanhos de partícula por MET, 2 a 4 nm; as maiores dispersões por TPR-N₂O, 88 a 56%, e os menores graus de redução segundo TPR-H₂ e XANES. Enquanto, os catalisadores de Cu/Cab apresentam partículas maiores e com distribuição mais heterogênea, 3 a 4 nm, menos dispersas, 74 a 68%, e com maiores Graus de Redução.

- A diminuição no tamanho da partícula de Cu altera o ângulo de contato metal/suporte deslocando o equilíbrio da energia livre da reação de redução (Cu₂O + 2e ↔ 2Cu⁰ + O²⁻) no sentido do óxido. Com o decréscimo do N_{Cu-Cu} observa-se o aparecimento do espalhamento Cu-O indicando a presença de O na superfície. Portanto, com a diminuição do N_{Cu-Cu} tem-se a formação de uma estrutura tipo *core-shell* com o *core* composto de Cu⁰ e o *shell* por espécies Cu⁺ e O²⁻. Ainda, modificações estruturais são observadas com o decréscimo do tamanho de partícula como a contração de R_{Cu-O} e R_{Cu-Cu} com a diminuição de N_{Cu-Cu}. A variação estrutural, devido a presença de O

superficial, modifica as propriedades eletrônicas da superfície e pode ser observada por FTIR-CO onde os catalisadores de Cu/SiO₂ apresentaram maiores contribuições de Cu⁺ expressas pela banda 2130 cm⁻¹. No entanto, os catalisadores de Cu/Cab, sem a presença do O na superfície, possuem uma maior quantidade de sítios de baixa coordenação e alta densidade eletrônica representados pela banda proeminente em menor número de onda, 2110 cm⁻¹. A diminuição no valor do parâmetro que representa os sítios mais reativos, E_{ap}, para Cu/Cab (55 a 46 kJ.mol⁻¹) infere que estes sítios de alta densidade eletrônica sejam os mais reativos para a desidrogenação do etanol.

Para uma partícula livre de O, espera-se que o decréscimo no tamanho de partícula aumente a densidade eletrônica na superfície do Cu favorecendo a ativação da ligação O-H do etanol, aumentando as *frequências de turnover* (TOF_{AcH}). No entanto, observou-se com a diminuição do N_{Cu-Cu} o decréscimo dos valores de TOF_{AcH}. Esta aparente inconsistência deve-se as modificações na superfície devido às mudanças estruturais e eletrônicas ocasionadas pela presença de Cu⁺ e O²⁻ com a diminuição do tamanho de partícula. Os valores de TOF_{AcH} diminuem e E_{ap} aumenta com o decréscimo de R_{Cu-O} e N_{Cu-Cu}, demonstrando que a presença de O superficial causa uma diminuição na densidade eletrônica dos sítios Cu⁰, evidenciando a influência da estrutura superficial na atividade catalítica. Ainda, este O poderia estar recobrando os sítios mais ativos, uma vez que E_a reduz-se para os catalisadores sem O na superfície. Não obstante, alguns parâmetros estão intrinsecamente correlacionados com o tamanho de partícula como, por exemplo, o aumento de R_{Cu-Cu} e a diminuição de BE com o aumento do N_{Cu-Cu}, de forma que estes mantem as tendências obtidas para o N_{Cu-Cu}. Estudo teórico utilizando o método DFT confirmou que a presença de O na superfície dificulta a adsorção do etanol. Os clusters sem O (13Cu) apresentaram os maiores ΔH_{EtOH} (13Cu: -51,92 kJ.mol⁻¹) se comparados às estruturas com O na superfície (13Cu4O: -26,97 kJ.mol⁻¹). Logo, o TOF_{AcH} deve aumentar com o aumento de R_{Cu-O}, pois o alongamento da distância ligação Cu-O representa o decréscimo de O na superfície, ocasionando o aumento da densidade eletrônica dos sítios Cu⁰. Não obstante, o TS para a etapa limitante da reação, que a formação do etóxido, apresentou valores similares para o cluster sem, 13Cu, e com O, 13Cu4O, sugerindo que a etapa de adsorção seria crucial para a desidrogenação do etanol, sendo altamente sensível à presença de O na superfície. Para os catalisadores sem O na superfície um número maior de moléculas de etanol devem ser ativadas na superfície atingindo TS, o que resulta em maiores valores para TOF_{AcH}.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se, que trabalhos futuros realizem um estudo amplo de DFT utilizando estruturas variadas com mais ou menos de 13 átomos de Cu e o O em diferentes posições. Deve-se avaliar os efeitos do O na superfície e também a inclusão de um número maior de moléculas de etanol interagindo com os clusters.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Prats, P. Gamallo, F. Illas, R. Sayós, Comparing the catalytic activity of the water gas shift reaction on Cu (3 2 1) and Cu (1 1 1) surfaces : Step sites do not always enhance the overall reactivity, *J. Catal.* 342 (2016) 75–83. doi:10.1016/j.jcat.2016.07.013.
- [2] P.C.P. Caldas, J.M.R. Gallo, A. Lopez-castillo, D. Zanchet, J.M.C. Bueno, The Structure of the Cu – CuO Sites Determines the Catalytic Activity of Cu Nanoparticles, *ACS Catal. Catal.* 7 (2017) 2419–2424. doi:10.1021/acscatal.6b03642.
- [3] F. Studt, M. Behrens, E.L. Kunkes, N. Thomas, S. Zander, A. Tarasov, J. Schumann, E. Frei, J.B. Varley, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, R. Schlögl, The Mechanism of CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts, *ChemCatChem.* 7 (2010) 1105–1111. doi:10.1002/cctc.201500123.
- [4] B. Yang, C. Liu, A. Halder, E.C. Tyo, A.B.F. Martinson, S. Seifert, P. Zapol, L.A. Curtiss, S. Vajda, Copper Cluster Size Effect in Methanol Synthesis from CO₂, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 10406–10412. doi:10.1021/acs.jpcc.7b01835.
- [5] F.H.A. Bolder, Dehydrogenation of Alcohol Mixtures to Esters and Ketones, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 7496–7500.
- [6] G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, E. Santacesaria, Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst, *Catal. Today.* 203 (2013) 202–210. doi:10.1016/j.cattod.2012.02.054.
- [7] E.S. Vasiliadou, T.M. Eggenhuisen, P. Munnik, P.E. De Jongh, K.P. De Jong, A.A. Lemonidou, *Applied Catalysis B : Environmental Synthesis and performance of highly dispersed Cu / SiO₂ catalysts for the hydrogenolysis of glycerol,* "Applied Catal. B, Environ." 145 (2014) 108–119. doi:10.1016/j.apcatb.2012.12.044.
- [8] H. Yue, Y. Zhao, S. Zhao, B. Wang, X. Ma, J. Gong, A copper-phyllsilicate core-sheath nanoreactor for carbon–oxygen hydrogenolysis reactions, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–7. doi:10.1038/ncomms3339.
- [9] R.A. Van Santen, M. Neurock, *Theory of Surface Chemical Reactivity*, 2007. doi:10.1134/S1990793107040021.
- [10] A.G. Sato, *Propriedades eletrônicas e estruturais do Cu/ZrO₂ aplicadas à reação do etanol*, UFSCar, 2012.

- [11] I.C. Freitas, J.M.R. Gallo, J.M.C. Bueno, C.M.P. Marques, The Effect of Ag in the Cu/ZrO₂ Performance for the Ethanol Conversion, *Top. Catal.* 59 (2016) 357–365. doi:10.1007/s11244-015-0439-0.
- [12] C.R. Henry, Surface studies of supported model catalysts, *Surf. Sci. Rep.* 31 (1998) 231–325. doi:10.1016/S0167-5729(98)00002-8.
- [13] Z. Zhang, M.G. Lagally, Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth, *Science* (80-.). 276 (1997) 377 LP-383. doi:10.1126/science.276.5311.377.
- [14] B. Hammer, J.K. Nørskov, Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts, in: *Impact Surf. Sci. Catal.*, Academic Press, 2000: pp. 71–129. doi:https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4.
- [15] S. Yamazoe, T. Tsukuda, CHAPTER 10 Metal Clusters in Catalysis, in: *Funct. Nanometer-Sized Clust. Transit. Met. Synth. Prop. Appl.*, The Royal Society of Chemistry, 2014: pp. 291–322. doi:10.1039/9781782628514-00291.
- [16] S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, Nonscalable Oxidation Catalysis of Gold Clusters, *Acc. Chem. Res.* 47 (2014) 816–824. doi:10.1021/ar400209a.
- [17] M. Boudart, Catalysis by Supported Metals**This work was sponsored by grant GK 648 of the National Science Foundation. Its continuity over the years has been assured by a generous grant from the Petroleum Research Fund of the American Chemical Society., in: D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), *Academic Press*, 1969: pp. 153–166. doi:https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60271-0.
- [18] G.A. Somorjai, J. Carrazza, Structure sensitivity of catalytic reactions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 63–69. doi:10.1021/i100021a009.
- [19] R.A. Van Santen, Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 57–66. doi:10.1021/ar800022m.
- [20] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts, *Science* (80-.). 211 (1981) 1121–1125.
- [21] Z.-P. Liu, P. Hu, General Rules for Predicting Where a Catalytic Reaction Should Occur on Metal Surfaces: A Density Functional Theory Study of C–H and C–O Bond Breaking/Making on Flat, Stepped, and Kinked Metal Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1958–1967. doi:10.1021/ja0207551.
- [22] Q. Ge, M. Neurock, Adsorption and Activation of CO over Flat and Stepped Co Surfaces: A First Principles Analysis, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 15368–15380. doi:10.1021/jp060477i.
- [23] M.A. Petersen, J.-A. van den Berg, I.M. Ciobîcă, P. van Helden, Revisiting CO Activation on Co Catalysts: Impact of Step and Kink Sites from DFT, *ACS Catal.* 7 (2017) 1984–1992. doi:10.1021/acscatal.6b02843.
- [24] B.C. Han, C.R. Miranda, G. Ceder, Effect of particle size and surface structure on adsorption of O and OH on platinum nanoparticles: A first-principles study, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 75410. doi:10.1103/PhysRevB.77.075410.
- [25] S. Vollmer, G. Witte, C. Wöll, Determination of Site Specific Adsorption Energies of CO on Copper, *Catal. Letters.* 77 (2001) 97–101. doi:10.1023/A:1012755616064.

- [26] O.M. Wilson, M.R. Knecht, J.C. Garcia-Martinez, R.M. Crooks, Effect of Pd Nanoparticle Size on the Catalytic Hydrogenation of Allyl Alcohol, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4510–4511. doi:10.1021/ja058217m.
- [27] K. Shimizu, K. Sugino, K. Sawabe, A. Satsuma, Oxidant-Free Dehydrogenation of Alcohols Heterogeneously Catalyzed by Cooperation of Silver Clusters and Acid–Base Sites on Alumina, *Chem. – A Eur. J.* 15 (2009) 2341–2351. doi:10.1002/chem.200802222.
- [28] M. Boronat, J. Radilla, U. Polit cnica, Mechanism of selective alcohol oxidation to aldehydes on gold catalysts : Influence of surface roughness on reactivity, *J. Catal.* 278 (2011) 50–58. doi:10.1016/j.jcat.2010.11.013.
- [29] A. Beste, S.H. Overbury, Pathways for Ethanol Dehydrogenation and Dehydration Catalyzed by Ceria (111) and (100) Surfaces, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 2447–2455. doi:10.1021/jp509686f.
- [30] R.A. Hoyt, M.M. Montemore, E.C.H. Sykes, E. Kaxiras, Anhydrous Methanol and Ethanol Dehydrogenation at Cu(111) Step Edges, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 21952–21962. doi:10.1021/acs.jpcc.8b06730.
- [31] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. N rskov, Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals1Communication presented at the First Francqui Colloquium, Brussels, 19–20 February 1996.1, *J. Mol. Catal. A Chem.* 115 (1997) 421–429. doi:https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00348-2.
- [32] J.H. Larsen, I. Chorkendorff, From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts, *Surf. Sci. Rep.* 35 (1999) 163–222. doi:https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00009-6.
- [33] E.M. Fern ndez, J.M. Soler, I.L. Garz n, L.C. Balb s, Trends in the structure and bonding of noble metal clusters, *Phys. Rev. B.* 70 (2004) 165403. doi:10.1103/PhysRevB.70.165403.
- [34] M. Kabir, A. Mookerjee, A.K. Bhattacharya, Structure and stability of copper clusters: A tight-binding molecular dynamics study, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* 69 (2004) 1–10. doi:10.1103/PhysRevA.69.043203.
- [35] A.G. Sato, D.P. Volanti, E. Longo, J.M.C. Bueno, Understanding the active copper sites of Cu / ZrO₂ catalyst applied to direct conversion of ethanol to ethyl acetate and hydrogen, (n.d.) 1–8.
- [36] E. Santacesaria, G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 209–220. doi:10.1016/j.cej.2011.10.043.
- [37] J. Ri, C.K.D. Hanamant, I.C. Joshp, Acetaldehyde by Dehydrogenation of Ethyl Alcohol, (1804) 1804–1811.
- [38] J.E. Sutton, D.G. Vlachos, Ethanol Activation on Closed-Packed Surfaces, (2014). doi:10.1021/ie5043374.
- [39] S.W. Colley, J. Tabatabaei, K.C. Waugh, M.A. Wood, The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu / Cr₂O₃ catalyst, 236 (2005) 21–33. doi:10.1016/j.jcat.2005.09.012.

- [40] K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, Direct Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol Carried Out under Pressure, *J. Catal.* 212 (2002) 207–215. doi:10.1006/jcat.2002.3769.
- [41] D.J. Elliott, F. Pennella, The formation of ketones in the presence of carbon monoxide over CuO/ZnO/Al₂O₃, *J. Catal.* 119 (1989) 359–367. doi:https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90166-8.
- [42] K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, N. Ichikawa, Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 216 (2004) 147–156. doi:10.1016/j.molcata.2004.02.017.
- [43] R. Li, M. Zhang, Y. Yu, Applied Surface Science A DFT study on the Cu (1 1 1) surface for ethyl acetate synthesis from ethanol dehydrogenation, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6777–6784. doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.171.
- [44] Y. Tu, Y. Chen, C. Li, Characterization of unsupported copper-chromium catalysts for ethanol dehydrogenation, 89 (1994).
- [45] A.B. Sánchez, N. Homs, J.L.G. Fierro, P.R. De La Piscina, New supported Pd catalysts for the direct transformation of ethanol to ethyl acetate under medium pressure conditions, *Catal. Today.* 107–108 (2005) 431–435. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.057.
- [46] X. Yu, S. Zhai, W. Zhu, S. Gao, J. Yan, H. Yuan, L. Chen, J. Luo, W. Zhang, Z. Wang, The direct transformation of ethanol to ethyl acetate over Cu/SiO₂ catalysts that contain copper phyllosilicate, *J. Chem. Sci.* 126 (2014) 1013–1020. doi:10.1007/s12039-014-0659-z.
- [47] J.C. Bauer, G.M. Veith, L.F. Allard, Y. Oyola, S.H. Overbury, S. Dai, Silica-Supported Au–CuO_x Hybrid Nanocrystals as Active and Selective Catalysts for the Formation of Acetaldehyde from the Oxidation of Ethanol, *ACS Catal.* 2 (2012) 2537–2546. doi:10.1021/cs300551r.
- [48] T. Maihom, M. Probst, J. Limtrakul, Density Functional Theory Study of the Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over the Au-Exchanged ZSM-5 Zeolite: Effect of Surface Oxygen, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 18564–18572. doi:10.1021/jp505002u.
- [49] C.J.G. Van Der Grift, A.F.H. Wielers, B.P.J. Jogh, J. Van Beunum, M. De Boer, M. Versluijs-Helder, J.W. Geus, Effect of the reduction treatment on the structure and reactivity of silica-supported copper particles, *J. Catal.* 131 (1991) 178–189. doi:10.1016/0021-9517(91)90334-Z.
- [50] G. Moretti, A. Palma, E. Paparazzo, M. Satta, Auger parameter and Wagner plot studies of small copper clusters, *Surf. Sci.* 646 (2016) 298–305. doi:10.1016/j.susc.2015.07.018.
- [51] M. Yang, K.A. Jackson, C. Koehler, T. Frauenheim, J. Jellinek, Structure and shape variations in intermediate-size copper clusters, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 24308. doi:10.1063/1.2150439.
- [52] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR, *J. Catal.* 186 (1999) 279–295. doi:https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2563.
- [53] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation

- Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133--A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [54] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785–789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785.
- [55] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 165–169. doi:10.1016/0009-2614(89)85118-8.
- [56] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. doi:10.1063/1.464913.
- [57] Z.-Q. Wang, Z.-N. Xu, S.-Y. Peng, M.-J. Zhang, G. Lu, Q.-S. Chen, Y. Chen, G.-C. Guo, High-Performance and Long-Lived Cu/SiO₂ Nanocatalyst for CO₂ Hydrogenation, *ACS Catal.* 5 (2015) 4255–4259. doi:10.1021/acscatal.5b00682.
- [58] T. Toupance, M. Kermarec, C. Louis, Metal Particle Size in Silica-Supported Copper Catalysts. Influence of the Conditions of Preparation and of Thermal Pretreatments, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 965–972. doi:10.1021/jp993399q.
- [59] L. Trouillet, T. Toupance, F. Villain, C. Louis, In situ characterization of the coordination sphere of CuII complexes supported on silica during the preparation of Cu/SiO₂ catalysts by cation exchange, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2005–2014. doi:10.1039/A909427J.
- [60] L. He, X. Chen, J. Ma, H. He, W. Wang, Characterization and catalytic performance of sol--gel derived Cu/SiO₂ catalysts for hydrogenolysis of diethyl oxalate to ethylene glycol, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 55 (2010) 285–292. doi:10.1007/s10971-010-2247-0.
- [61] X. Dong, X. Ma, H. Xu, Q. Ge, Comparative study of silica-supported copper catalysts prepared by different methods: formation and transition of copper phyllosilicate, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4151–4158. doi:10.1039/C5CY01965F.
- [62] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, W. Fan, J. Wang, Y. Li, Highly efficient and robust Cu/SiO₂ catalyst prepared by the ammonia evaporation hydrothermal method for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol., *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1169–1180. doi:10.1039/C4CY01148A.
- [63] W. Di, J. Cheng, S. Tian, J. Li, J. Chen, Q. Sun, *Applied Catalysis A : General* Synthesis and characterization of supported copper phyllosilicate catalysts for acetic ester hydrogenation to ethanol, 510 (2016) 244–259.
- [64] Y.Y. Zhu, S.R. Wang, L.J. Zhu, X.L. Ge, X.B. Li, Z.Y. Luo, The influence of copper particle dispersion in Cu/SiO₂ catalysts on the hydrogenation synthesis of ethylene glycol, *Catal. Letters.* 135 (2010) 275–281. doi:10.1007/s10562-010-0298-z.
- [65] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Precipitation–Gel Method: A Simple but Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5090–5099. doi:10.1021/cm8006233.
- [66] J. Pike, S.-W. Chan, F. Zhang, X. Wang, J. Hanson, Formation of stable Cu₂O from reduction of CuO nanoparticles, *Appl. Catal. A Gen.* 303 (2006) 273–277. doi:10.1016/J.APCATA.2006.02.008.

- [67] I. Ud, M.S. Shaharun, A. Naeem, S. Tasleem, M. Ra, Carbon nano fi ber-based copper / zirconia catalyst for hydrogenation of CO 2 to methanol, 21 (2017) 145–155. doi:10.1016/j.jcou.2017.07.010.
- [68] J. De Graaf, A.J. Van Dillen, K.P. De Jong, D.C. Koningsberger, Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution : Characterization by Hydrogen Chemisorption , TEM , EXAFS Spectroscopy , and Particle Modeling, *J. Catal.* 321 (2001) 307–321. doi:10.1006/jcat.2001.3337.
- [69] P.L. Hansen, J.B. Wagner, S. Helveg, J.R. Rostrup-Nielsen, B.S. Clausen, H. Topsøe, Atom-Resolved Imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals, *Science* (80-.). 295 (2002) 2053 LP-2055. <http://science.sciencemag.org/content/295/5562/2053.abstract>.
- [70] P. Hollins, The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species, *Surf. Sci. Rep.* 16 (1992) 51–94. doi:10.1016/0167-5729(92)90008-Y.
- [71] K.I. Hadjiivanov, M.M. Kantcheva, D.G. Klissurski, IR study of CO adsorption on Cu-ZSM-5 and CuO/SiO₂ catalysts: σ and π components of the Cu+—CO bond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 4595–4600. doi:10.1039/FT9969204595.
- [72] M.L. Smith, N. Kumar, J.J. Spivey, CO adsorption behavior of Cu/SiO₂, Co/SiO₂, and CuCo/SiO₂ catalysts studied by in situ DRIFTS, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7931–7939. doi:10.1021/jp301197s.
- [73] K. Hadjiivanov, T. Venkov, H. Knözinger, FTIR spectroscopic study of CO adsorption on Cu / SiO₂ : formation of new types of copper carbonyls, *Catal. Letters.* 75 (2018) 55–59.
- [74] K. Hadjiivanov, H. Knozinger, FTIR study of CO and NO adsorption and coadsorption on a Cu/SiO₂ catalyst: Probing the oxidation state of copper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1132–1137. doi:10.1039/b009649k.
- [75] K. Ogawa, K. Nakanishi, H. Namba, Surface electronic state on stepped Cu (755) studied by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation, *Solid State Commun.* 125 (2003) 517–521. doi:10.1016/S0038-1098(03)00029-2.
- [76] Y. Guan, E.J.M. Hensen, *Applied Catalysis A : General Ethanol dehydrogenation by gold catalysts : The effect of the gold particle size and the presence of oxygen*, 361 (2009) 49–56. doi:10.1016/j.apcata.2009.03.033.
- [77] M. Schmal, D. V Cesar, M.M.V.M. Souza, C.E. Guarido, Drifts and TPD Analyses of Ethanol on Pt Catalysts Over Al₂O₃ and Zro₂ — Partial Oxidation of Ethanol, 89 (2011) 1166–1175. doi:10.1002/cjce.20597.
- [78] M. Tóth, E. Varga, A. Oszkó, K. Baán, J. Kiss, A. Erdőhelyi, Partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts: Effect of the oxide support, *J. Mol. Catal. A Chem.* 411 (2016) 377–387. doi:https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.11.010.
- [79] E.A. Monyoncho, *In-Situ and Computational Studies of Ethanol Electrooxidation Reaction: Rational Catalyst Design Strategies*, (2017) 240. doi:10.20381/ruor-20221.
- [80] M.A. Henderson, P.L. Radloff, J.M. White, C.A. Mims, Surface chemistry of ketene on ruthenium(001). 1. Surface structures, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4111–4119.

doi:10.1021/j100325a025.

- [81] C.R. Ho, S. Shylesh, A.T. Bell, Mechanism and Kinetics of Ethanol Coupling to Butanol over Hydroxyapatite, (2016). doi:10.1021/acscatal.5b02672.
- [82] M.C. Sanchez-sanchez, R.M.N. Yerga, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, J.L.G. Fierro, Mechanistic Aspects of the Ethanol Steam Reforming Reaction for Hydrogen Production on Pt, Ni, and PtNi Catalysts Supported on γ -Al₂O₃, (2010) 3873–3882.
- [83] G.M. Lari, K. Desai, C. Mondelli, Catalysis Science & Technology Selective dehydrogenation of bioethanol to acetaldehyde over basic USY zeolites †, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 2706–2714. doi:10.1039/C5CY02020D.
- [84] B.S. Clausen, L. Grabaek, H. Topsøe, L.B. Hansen, P. Stoltze, J.K. Nørskov, O.H. Nielsen, A New Procedure for Particle Size Determination by EXAFS Based on Molecular Dynamics Simulations, J. Catal. 141 (1993) 368–379. doi:10.1006/JCAT.1993.1147.
- [85] R.R. Marinkovic, N. Sasaki, Kotaro; Adzic, Nanoparticle size evaluation of catalysts by EXAFS: Advantages and limitations, Zast. Mater. 57 (2016) 101–109. doi:10.5937/ZasMat1601101M.
- [86] J.T. Miller, A.J. Kropf, Y. Zha, J.R. Regalbuto, L. Delannoy, C. Louis, E. Bus, J.A. van Bokhoven, The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts, J. Catal. 240 (2006) 222–234. doi:10.1016/J.JCAT.2006.04.004.
- [87] M. Vaarkamp, J.T. Miller, F.S. Modica, D.C. Koningsberger, On the Relation between Particle Morphology, Structure of the Metal-Support Interface, and Catalytic Properties of Pt / γ -Al₂O₃, J. Catal. 163 (1996) 294–305.
- [88] N. Mårtensson, A. Nilsson, On the origin of core-level binding energy shifts, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 75 (1995) 209–223. doi:https://doi.org/10.1016/0368-2048(95)02532-4.
- [89] P.S. Bagus, E.S. Ilton, C.J. Nelin, The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties, Surf. Sci. Rep. 68 (2013) 273–304. doi:https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2013.03.001.
- [90] S. Peters, S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt, M. Al-Hada, Size-dependent Auger spectra and two-hole Coulomb interaction of small supported Cu-clusters, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 9575–9580. doi:10.1039/c3cp00109a.
- [91] S. Peters, S. Peredkov, M. Al-Hada, M. Neeb, W. Eberhardt, Positive XPS binding energy shift of supported CuN-clusters governed by initial state effects, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 192 (2014) 52–54. doi:https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.01.011.
- [92] M. de Crescenzi, M. Diociaiuti, L. Lozzi, P. Picozzi, S. Santucci, C. Battistoni, G. Mattogno, Size effects on the linewidths of the Auger spectra of Cu clusters, Surf. Sci. 178 (1986) 282–289. doi:https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90304-3.
- [93] S. Peters, S. Peredkov, N. Ferretti, A. Savci, M. Neeb, Core level photoionization spectroscopy of supported metal clusters: Cu₅₅ on silica, J. Electron Spectros. Relat.

- Phenomena. 181 (2010) 140–144. doi:10.1016/j.elspec.2010.01.004.
- [94] A.A. Tal, E.P. Münger, I.A. Abrikosov, Morphology transition mechanism from icosahedral to decahedral phase during growth of Cu nanoclusters, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 92 (2015) 2–6. doi:10.1103/PhysRevB.92.020102.
- [95] H. Li, G. Henkelman, Dehydrogenation Selectivity of Ethanol on Close-Packed Transition Metal Surfaces: A Computational Study of Monometallic, Pd/Au, and Rh/Au Catalysts, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 27504–27510. doi:10.1021/acs.jpcc.7b09953.
- [96] R. Knapp, S.A. Wyrzgol, A. Jentys, J.A. Lercher, Water-gas shift catalysts based on ionic liquid mediated supported Cu nanoparticles, *J. Catal.* 276 (2010) 280–291. doi:10.1016/j.jcat.2010.09.019.
- [97] W.A. Dietz, Response Factors for Gas Chromatographic analyses, *J. Gas Chromatogr.* 3 (1966).

APÊNDICES

APÊNDICE A: Equações utilizadas para o tratamento dos dados cinéticos da reação de desidrogenação do etanol.

Cada *corrida* cromatográfica resulta em sinais para os produtos (Acetaldeído, Acetato de Etila, Metil-Etil-Cetona e/ou Crotonaldeído) e também para o etanol que não foi convertido. Para cada espécie, i , calcula-se o número de mols, mol_i , por meio da divisão da área do pico cromatográfico referente à espécie pelo seu fator de resposta, FR , conforme Equação A.1.

$$mol_i = \frac{AP}{FR} \quad (A.1)$$

Na Equação A.1, AP é a área do pico cromatográfico e os fatores de resposta para as espécies segundo Dietz [97]: etanol, 72; água, 33; acetaldeído, 65; metil-etil-ketone, 98; acetato de etila, 111; crotonaldeído, 100.

Para o cálculo da conversão do etanol, $X\%_{EtOH}$, parte-se da Equação A.2:

$$X\%_{EtOH} = \frac{100 \times ME}{ME + 2 \times mol_{EtOH}} \quad (A.2)$$

Na Equação A.2, ME é o número de mols equivalentes dado pela Equação A.3. Este, leva em consideração todos os produtos da reação com carbono na composição.

$$ME = \sum_i NC_i \times mol_i \quad (A.3)$$

Na Equação A.3, NC_i é o número de carbonos referentes a espécie i .

Já a seletividade para dado produto i , $S\%_i$ é dada pela Equação A.4.

$$S\%_i = \frac{100 \times NC_i \times mol_i}{ME} \quad (A.4)$$

A taxa de conversão do etanol, $Rate_{EtOH}$, é dada pela Equação A.5 e a taxa de formação para os produtos i , $Rate_i$, é dada pela Equação A.6.

$$Rate_{EtOH} = \frac{F_{EtOH} \times X\%_{EtOH}}{100 \times m_{cat}} \quad (A.5)$$

$$Rate_i = \frac{F_{EtOH} \times X\%_{EtOH} \times S\%_i}{10^4 \times m_{cat}} \quad (A.6)$$

F_{EtOH} é a vazão molar de etanol em $mol.s^{-1}$ dado pela Equação A.7, m_{cat} é a massa do catalisador em gramas.

$$F_{EtOH} = \frac{P \times V_{EtOH}}{6 \times 10^4 \times R \times T} \quad (A.7)$$

Na Equação A.7, P é a pressão do sistema (1 atm), V_{EtOH} é a vazão mássica em $mL.min^{-1}$ dada pela Equação A.8, R é a constante dos gases ideais ($0,082 L.atm.K^{-1}.mol^{-1}$) e T a temperatura do saturador em Kelvin. A constante 6×10^4 é usada apenas para a conversão de unidades de tempo e volume.

$$V_{EtOH} = V_{He} \times y_{EtOH} \quad (A.8)$$

V_{He} é a vazão de He no saturador em $mL.min^{-1}$ e y_{EtOH} é a fração de etanol que entra no reator, Equação A.9.

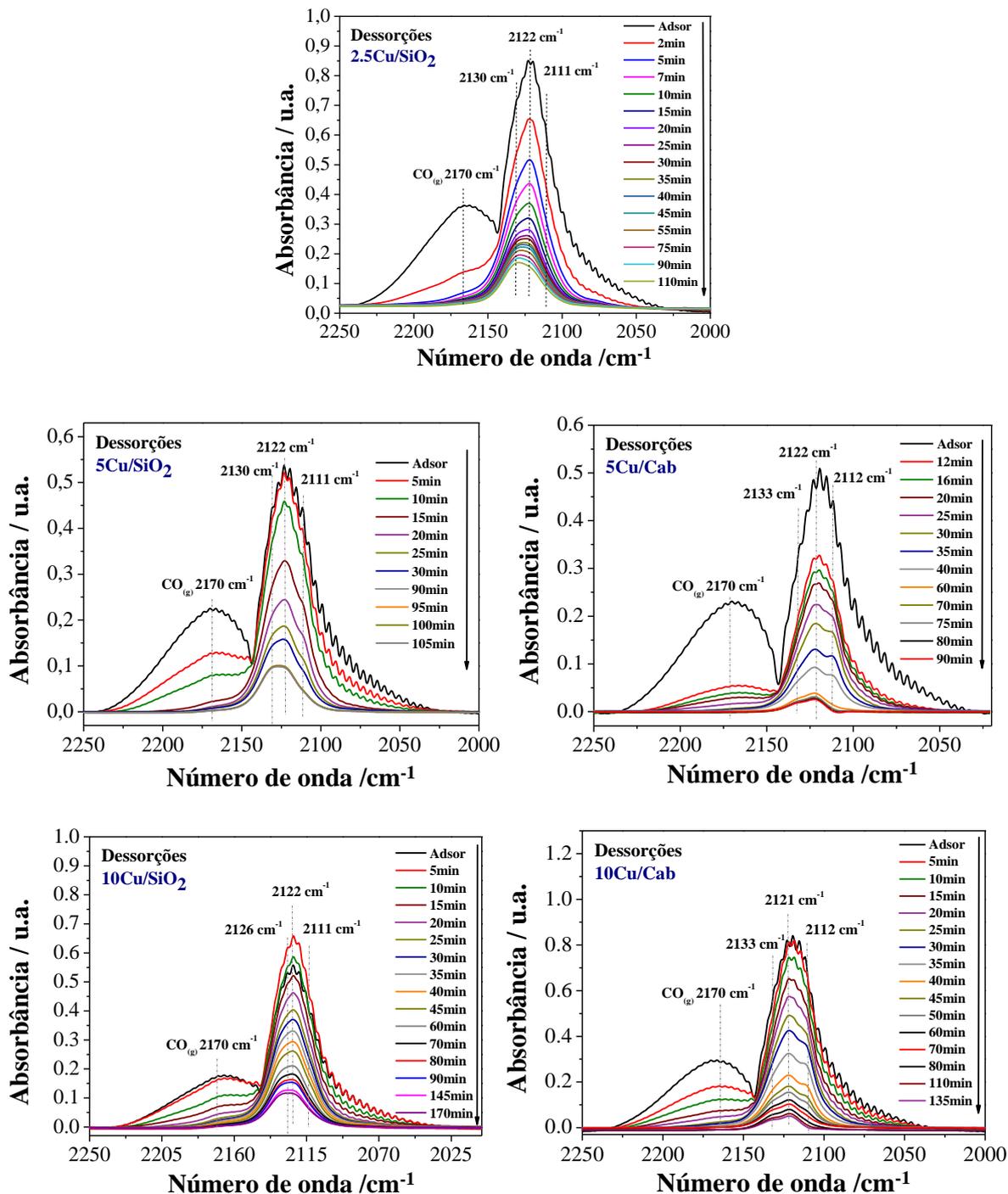
$$y = \frac{P_{vap}}{P} \quad (A.9)$$

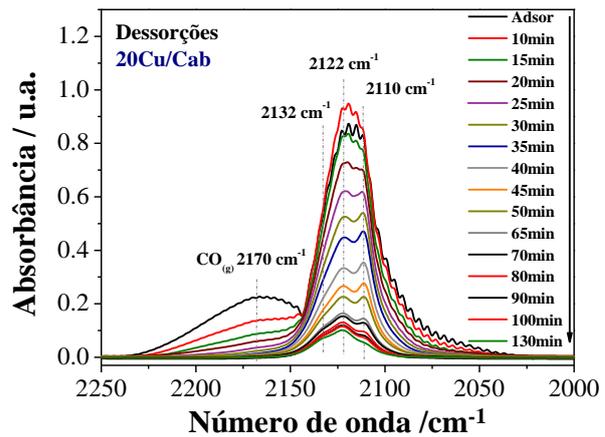
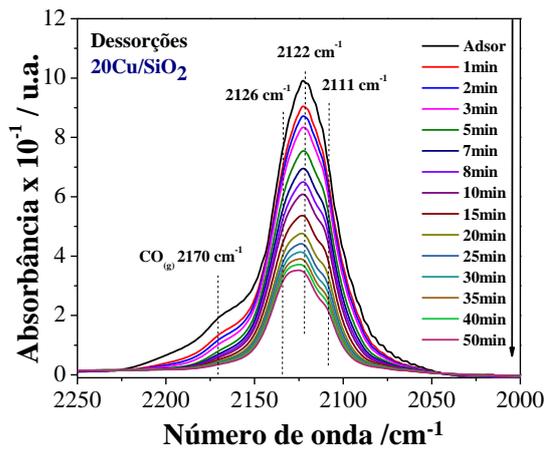
P_{vap} é a pressão de vapor dada pela *Equação de Antoine* em kPa para o etanol, Equação A.10, e P é a pressão total do sistema equivalente a 1 atm ou 101,325 kPa.

$$\ln P_{vap} = A - \frac{B}{T+C} \quad (\text{A.10})$$

Na Equação A.10, A, B e C são as constantes da *Equação de Antoine* para o etanol na faixa de temperatura e pressão de trabalho: A, 16,89; B, 3795,17 e C 230,918.

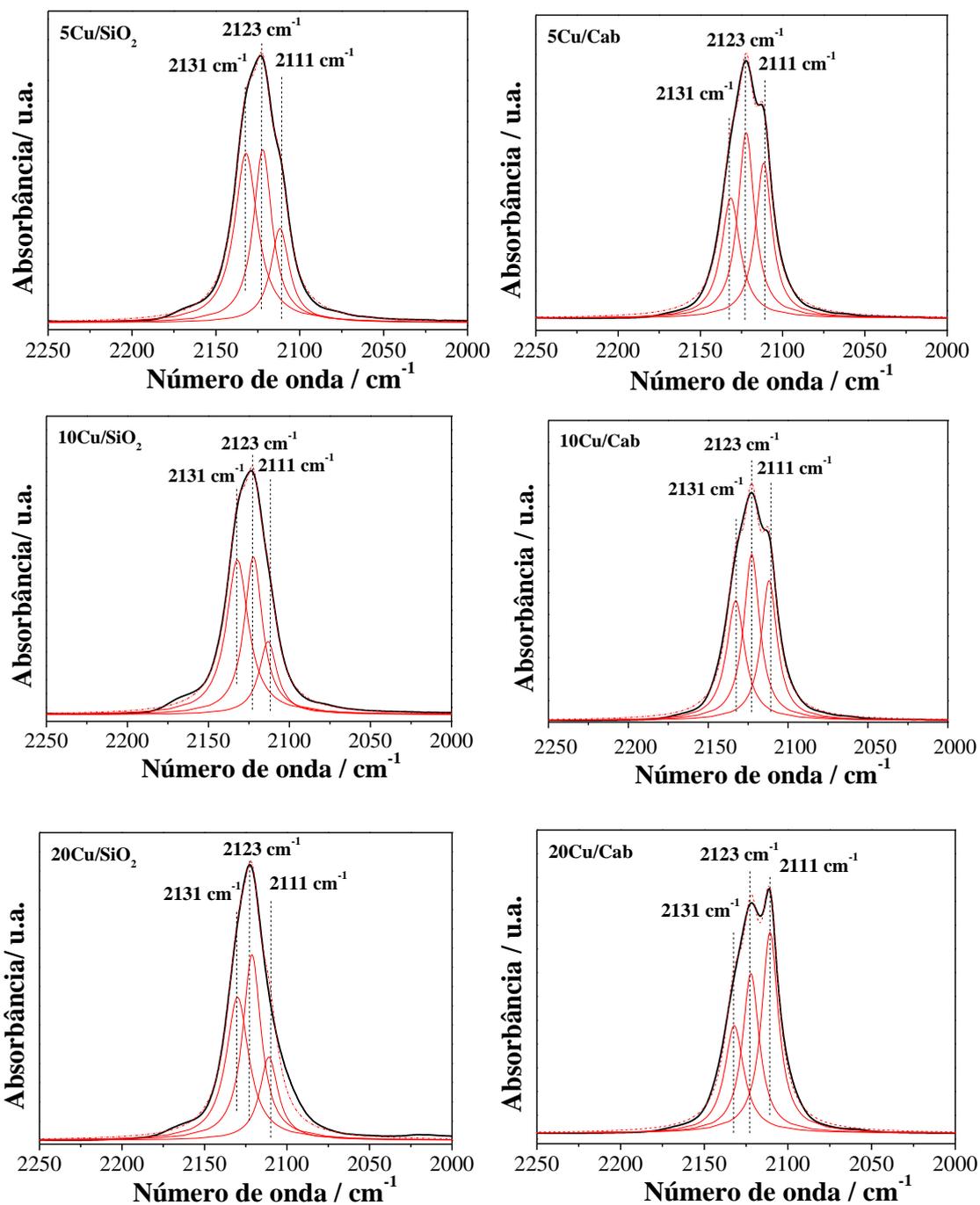
APÊNDICE B: Ensaios de FTIR-CO para os catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/Cab a temperatura ambiente. Espectro de CO após a completa saturação do meio (linha preta) seguido dos espectros das dessorções (com inerte) com o tempo.



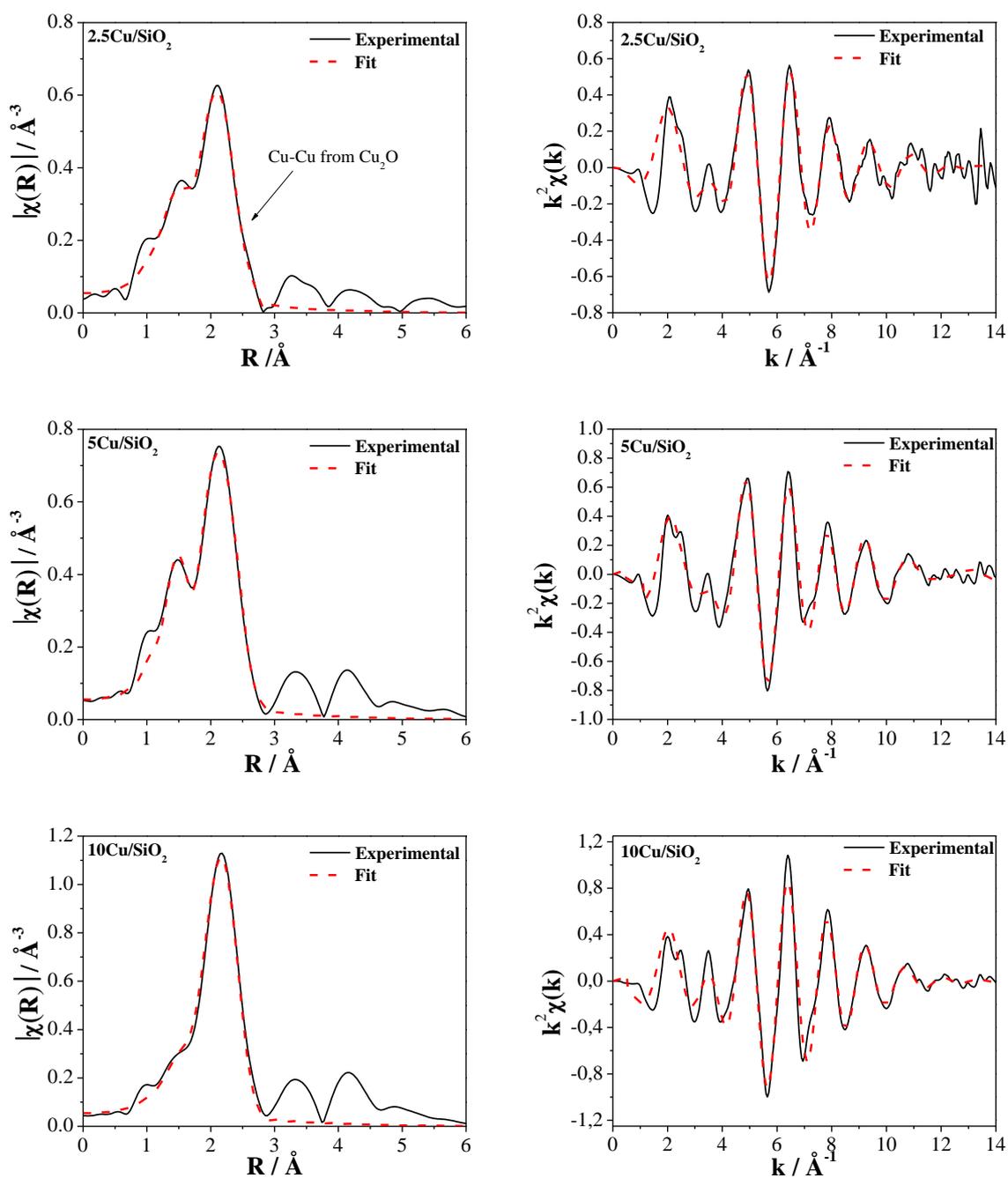


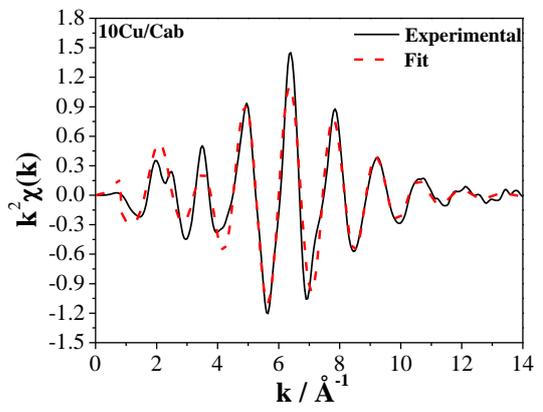
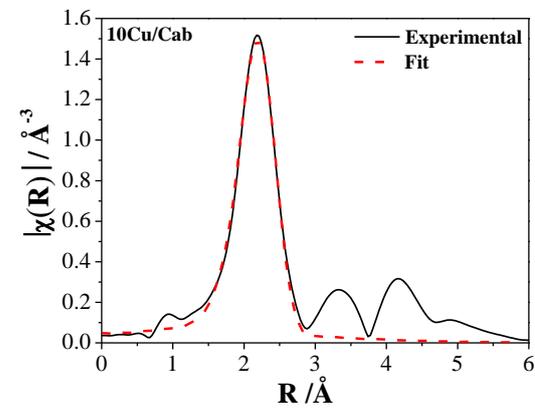
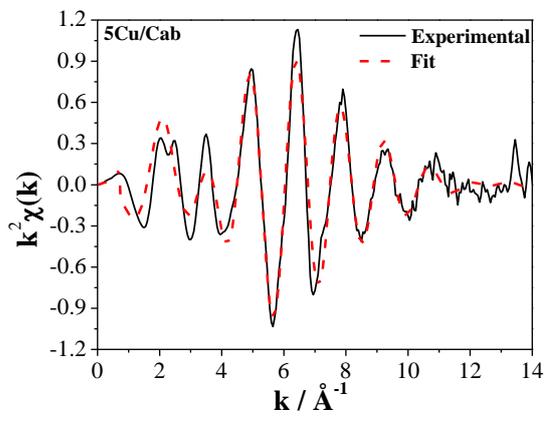
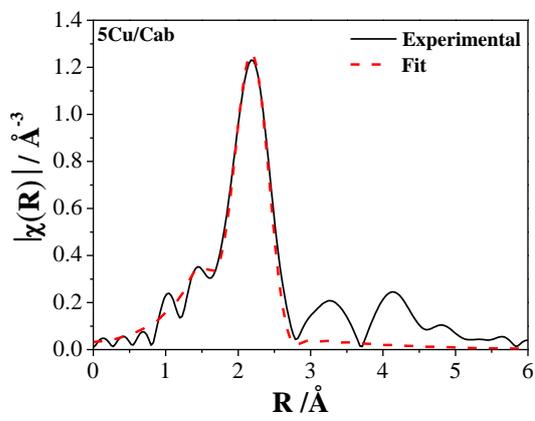
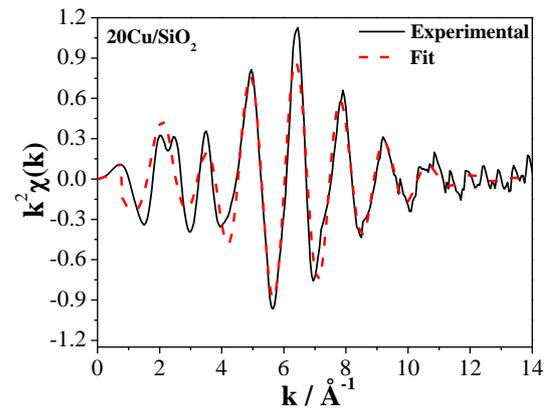
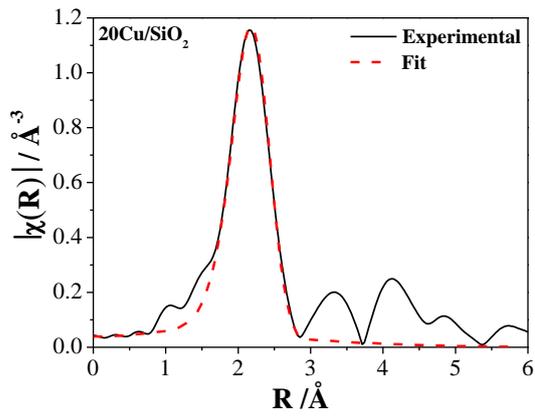
*Obs: Catalisadores de 2,5Cu/SiO₂ e 20Cu/SiO₂ com experimentos em célula de DRIFTS.
Demais catalisadores, célula de Transmissão.

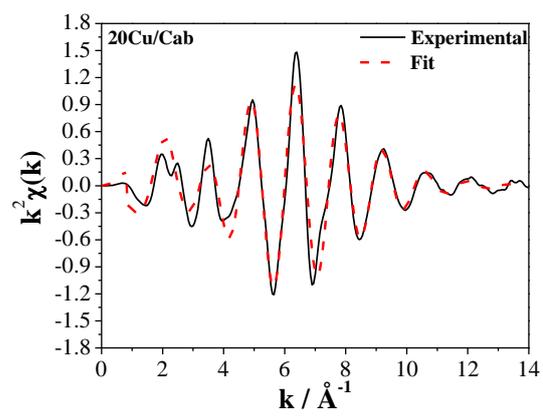
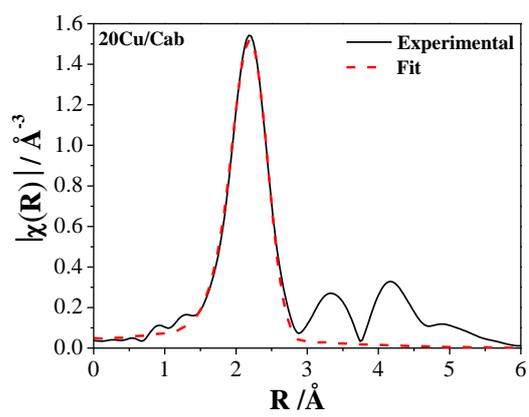
APÊNDICE C: Decomposição das bandas de FTIR-CO por Função de Lorentz para Cu/SiO₂ FWHM: 13,46 (2110 e 2122 cm⁻¹), 16,56 (2132 cm⁻¹); e Cu/Cab FWHM: 12,18 (2110 e 2122 cm⁻¹), 13,85 (2132 cm⁻¹).



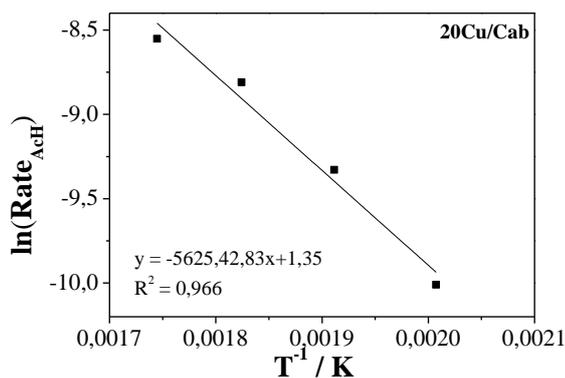
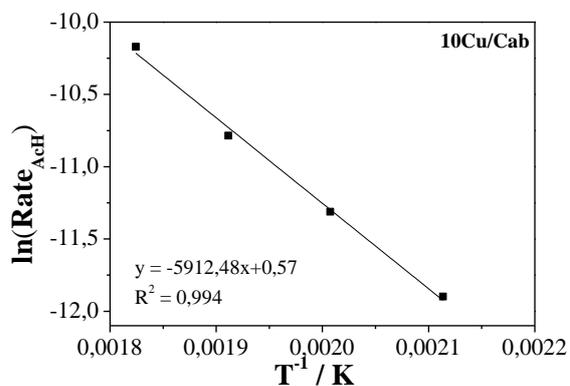
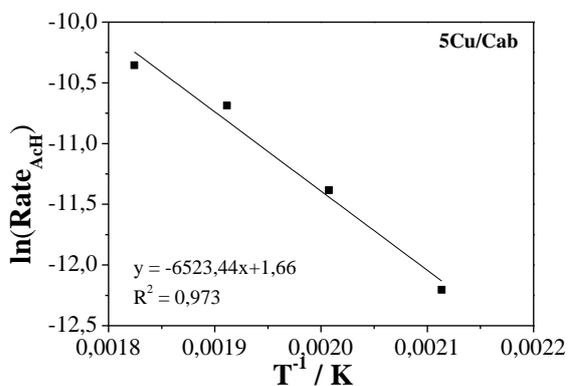
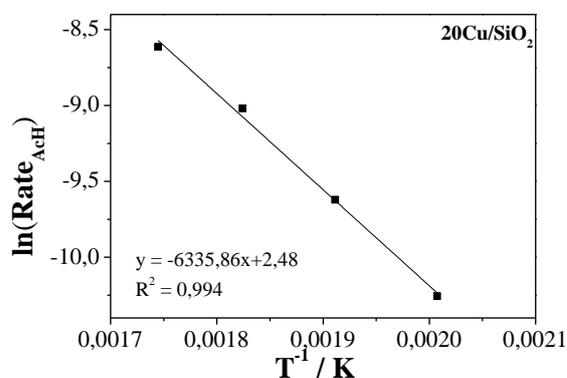
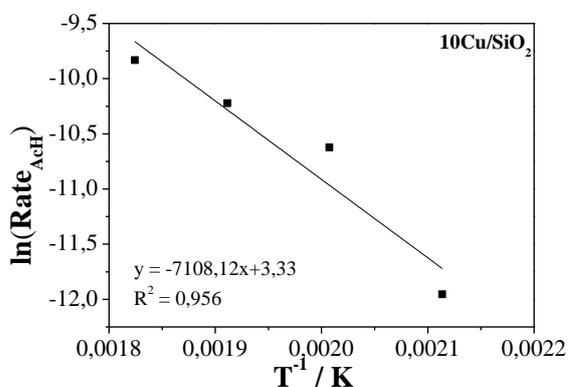
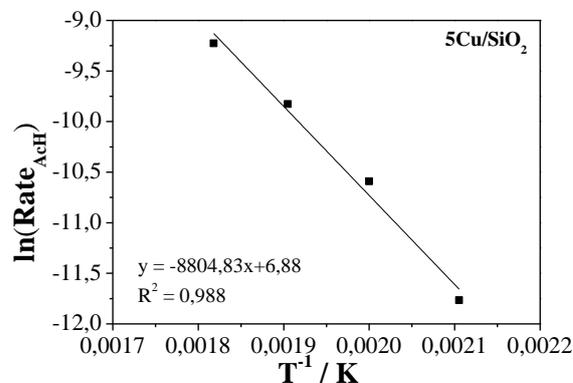
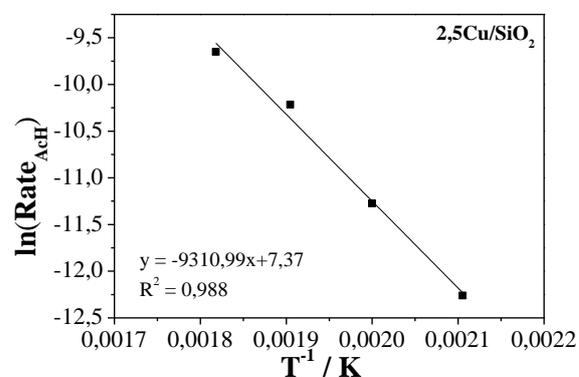
APÊNDICE D: Dados experimentais de EXAFS para os catalisadores de Cu/SiO₂ e Cu/Cab reduzidos a 300 °C (linha cheia preta) e respectivos ajustes de parâmetros (linha pontilhada vermelha) no espaço R e k.







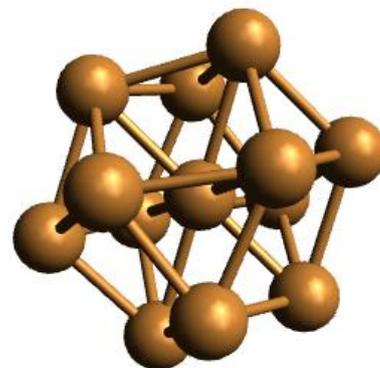
APÊNDICE E: Coeficientes angulares para o cálculo da energia de ativação aparente (E_{ap}) por Arrhenius. A taxa de formação do acetaldeído ($Rate_{AcH}$) está nas unidades $mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$ e a Temperatura em K. Multiplicar os coeficientes angulares por $8,31 \times 10^{-3} J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.



APÊNDICE F: Coordenadas cartesianas para as estruturas simuladas pelo método DFT.

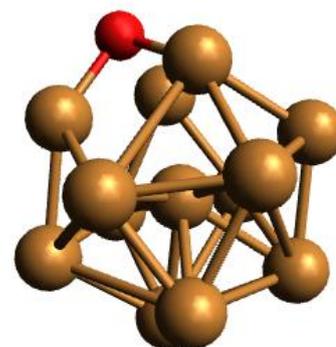
Output da Base def2-TZVPP para 13Cu sem etanol

13			
Cu	-0.9507359	-2.4190526	0.3650670
Cu	1.4745708	-1.8022293	-0.1040305
Cu	-0.3100261	-1.5579405	-1.9306135
Cu	-0.4371728	-0.9119928	2.3522304
Cu	-2.5340386	-0.5226813	0.9277244
Cu	-2.1744934	0.1045092	-1.5015344
Cu	1.8738947	-0.0561906	1.7065035
Cu	2.2334606	0.5710263	-0.7227449
Cu	-1.7751569	1.8505770	0.3089705
Cu	0.6501475	2.4673864	-0.1601021
Cu	0.1365877	0.9603026	-2.1472374
Cu	0.0094139	1.6062517	2.1355611
Cu	-0.1503098	0.0241549	0.1024946



Output da Base def2-TZVPP para 13CuO sem etanol

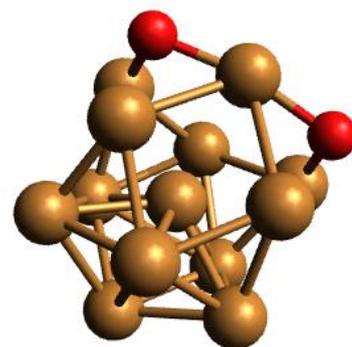
14			
Cu	-1.0444449	-2.2975423	0.2298212
Cu	1.4174725	-1.9569045	-0.0022906
Cu	-0.0616272	-1.5714306	-1.9377480
Cu	-0.3089625	-1.0725567	2.3208131
Cu	-2.4878586	-0.3515295	1.1016064
Cu	-2.2094267	-0.0575383	-1.3440326
Cu	1.8581487	0.1919073	1.5558259
Cu	2.1989456	0.4646122	-0.8893546
Cu	-1.7447047	1.9514603	0.1727851
Cu	0.7753258	2.3370407	-0.0154957
Cu	0.0969676	1.1290630	-2.1258887
Cu	-0.3116046	1.5369080	2.1402260
Cu	-0.1295691	0.0229294	0.1484932
O	-1.0448421	-0.2124690	-2.8407193



Output da Base def2-TZVPP para 13Cu2O sem etanol

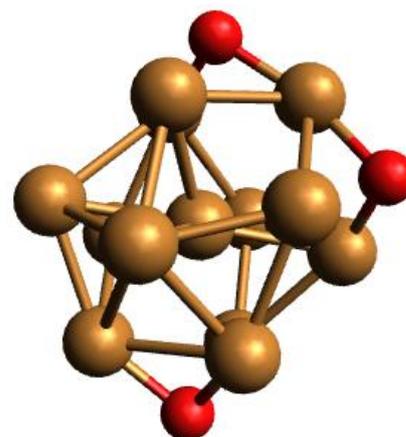
15			
Cu	-1.0170762	-2.3083880	0.2559461
Cu	1.4925376	-1.8851347	0.0219905

Cu	-0.0676824	-1.4942612	-1.9195934
Cu	-0.2962625	-1.1083766	2.3976066
Cu	-2.4098584	-0.3088712	1.1318628
Cu	-2.1745498	0.0552295	-1.3692913
Cu	1.8359813	0.0750130	1.6266539
Cu	2.1785236	0.3821350	-0.8397421
Cu	-1.8337431	1.9672914	0.2445611
Cu	0.6375558	2.4072101	-0.0172401
Cu	0.1974116	1.0566764	-2.4041874
Cu	-0.2818659	1.4692346	2.1540054
Cu	-0.1598828	0.0157329	0.1560416
O	-1.0918000	-0.2153522	-2.8975780
O	1.5925528	2.0279315	-1.6069659



Output da Base def2-TZVPP para 13Cu3O sem etanol

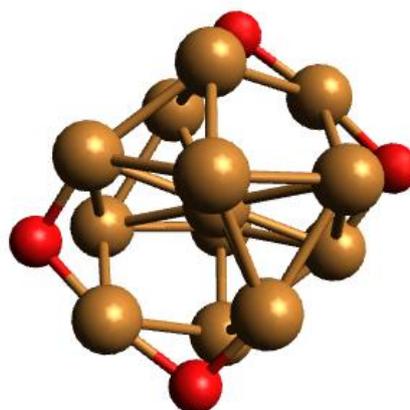
16			
Cu	-0.5141245	-2.1662543	0.3085835
Cu	1.7903281	-1.5102503	-0.4691510
Cu	-0.0812579	-1.4245138	-2.0912606
Cu	0.1854628	-0.6359687	2.4635305
Cu	-2.0386132	-0.1578091	1.3447709
Cu	-2.2787478	-0.3127447	-1.1908491
Cu	2.1583146	0.7136592	0.9394199
Cu	1.9462109	0.7327939	-1.5805721
Cu	-1.8888081	1.9279702	-0.0286887
Cu	0.5505426	2.6088331	-0.7394786
Cu	-0.5494364	1.2272789	-2.4797806
Cu	-0.1758120	1.7875264	1.8107343
Cu	-0.0144231	0.2431386	-0.1730204
O	1.3062420	0.8626976	2.6206788
O	-1.4621042	-0.3871098	-2.9088164
O	-1.2437520	-1.7707258	2.0065395



Output da Base def2-TZVPP para 13Cu4O sem etanol

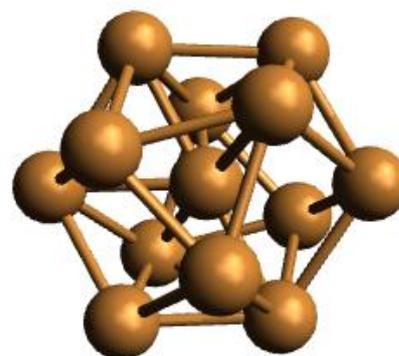
17			
Cu	-0.5694641	-2.1561287	0.3025423
Cu	1.8013585	-1.4737869	-0.4687023

Cu	-0.0877667	-1.4082840	-2.0979166
Cu	0.1829770	-0.5974696	2.4862849
Cu	-2.0970198	-0.2646585	1.3260121
Cu	-2.2675829	-0.2015042	-1.2275054
Cu	2.1182668	0.6721348	0.9340451
Cu	1.9491410	0.7368617	-1.6193846
Cu	-1.9503885	1.9453327	0.1743473
Cu	0.4208080	2.6279029	-0.5959878
Cu	-0.3318811	1.0686634	-2.7795900
Cu	-0.0619408	1.8785274	1.8039898
Cu	-0.0743732	0.2358534	-0.1479107
O	1.3349342	0.8619025	2.6446587
O	-1.4842381	-0.3905908	-2.9382340
O	-1.1840633	-1.7910644	2.0535442
O	1.0351333	2.2626962	-2.3471131



Output da Base def2-TZVPP para ¹³Cu com etanol

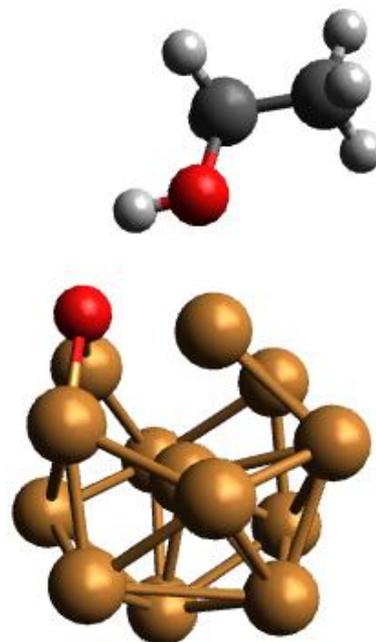
22			
Cu	-1.6294837	-1.6856025	0.4554778
Cu	1.3366702	1.4302475	1.6646261
Cu	0.6351730	-2.1277668	-0.6496680
Cu	-0.1969572	1.2661352	-2.2786041
Cu	1.8802265	-0.1803054	-1.8204112
Cu	0.2115568	-0.9188522	2.0564634
Cu	-1.3220512	-1.0197876	-1.9448955
Cu	-0.0007862	0.1993121	-0.0956389
Cu	-1.8993238	0.5846350	1.5360854
Cu	2.2985464	-0.6541655	0.6070269
Cu	-0.6383290	2.5431617	0.3559676
Cu	1.6163702	2.1008989	-0.7454506
Cu	-2.2927524	1.0745199	-0.8983352
H	2.8629337	-4.3141014	4.0260641
C	1.9379335	-3.9178016	3.6036364
H	2.0998775	-3.7258310	2.5424140
H	1.1697404	-4.6876151	3.7063854
C	1.5458015	-2.6455907	4.3255821
H	1.3903842	-2.8200174	5.3926594
H	2.3051224	-1.8746690	4.2113240
O	0.3401064	-2.0512627	3.7855475
H	-0.4020829	-2.6555920	3.8865929



Output da Base def2-TZVPP para ¹³CuO com etanol

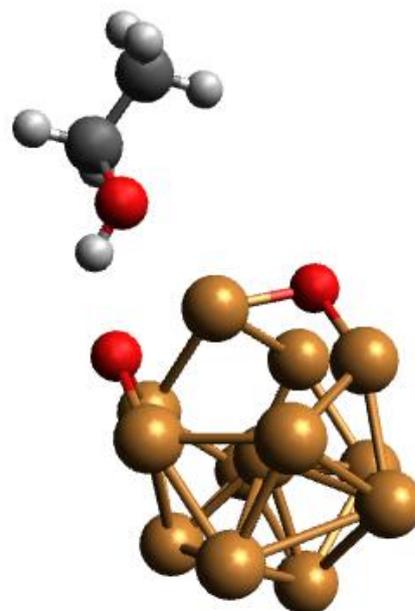
23			
Cu	-0.0482723	0.1572167	0.0129788
Cu	0.0335514	1.6287818	2.0894563

Cu	-0.4326885	1.2193447	-2.1507369
Cu	0.5795200	2.5328345	-0.1455159
Cu	-1.9473737	1.7697447	0.2991627
Cu	1.9860904	0.6739922	-1.3596367
Cu	2.1185074	0.5282599	1.1669239
Cu	-2.2311323	-0.2368229	-1.1654419
Cu	-2.2122498	-0.4692069	1.3129285
Cu	0.3585350	-0.9160703	2.2539873
Cu	-0.0985944	-1.3766120	-2.0666797
Cu	1.7554695	-1.5486313	-0.2812387
Cu	-0.6538298	-2.3327375	0.1364209
O	0.3733463	-2.3314770	3.9181703
O	-1.2993765	-2.0258048	1.8957123
C	0.1727516	-2.1040816	5.3190990
C	1.4611082	-1.5877138	5.9233516
H	-0.4631709	-2.5941637	3.4748346
H	-0.6397828	-1.3860570	5.4686051
H	-0.1205495	-3.0465095	5.7913339
H	2.2684785	-2.3063146	5.7793943
H	1.7551179	-0.6443620	5.4605181
H	1.3354533	-1.4194347	6.9940771



Output da Base def2-TZVPP para 13Cu2O com etanol

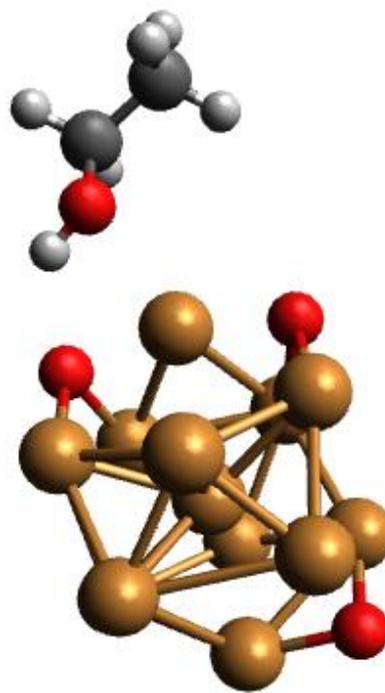
24			
Cu	-0.0489318	0.2279970	-0.2258544
Cu	0.1007822	1.8865236	1.7065198
Cu	-0.6771676	1.1517102	-2.4666062
Cu	0.4068641	2.6235492	-0.6738155
Cu	-1.8945127	1.8930627	0.1715640
Cu	1.7998241	0.7425629	-1.7841069
Cu	2.2517118	0.6510625	0.7066307
Cu	-2.3093750	-0.2831015	-1.1068411
Cu	-1.9662904	-0.3107309	1.3817285
Cu	0.4301374	-0.6125196	2.4086991
Cu	-0.1982394	-1.3712206	-2.1064246
Cu	1.8062000	-1.4740610	-0.5899486
Cu	-0.4650191	-2.2128578	0.2625906
O	0.5477657	-2.4492786	4.1474087
O	-1.0211866	-1.8359118	2.0359347
O	1.5547867	0.9076802	2.4415951
C	0.1463410	-2.2623013	5.5023849
C	1.3644765	-1.8914162	6.3236743
H	-0.2334813	-2.5631802	3.5733237
H	-0.6109633	-1.4723306	5.5706733
H	-0.3040639	-3.1845899	5.8880683
H	2.1184868	-2.6777863	6.2660400
H	1.8076163	-0.9659496	5.9544546
H	1.0915271	-1.7520776	7.3713722



Output da Base def2-TZVPP para 13Cu3O com etanol

25

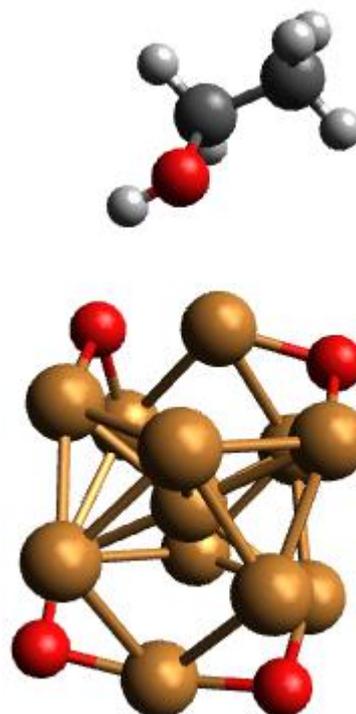
Cu	-0.0514091	0.1555252	-0.1444412
Cu	-0.1365078	1.7411969	1.8449215
Cu	-0.5833202	1.2460787	-2.4073266
Cu	0.5754230	2.6038071	-0.4482176
Cu	-1.8525616	1.9177601	0.0364877
Cu	1.9596270	0.6974476	-1.6045242
Cu	2.1600498	0.5757804	0.9345973
Cu	-2.2000473	-0.3011292	-1.3242657
Cu	-1.9845857	-0.1622915	1.4362269
Cu	0.2782050	-0.6907043	2.4887512
Cu	-0.0954820	-1.3900437	-2.0636823
Cu	1.8253370	-1.4976683	-0.4541172
Cu	-0.6820914	-2.2095730	0.2459968
O	0.4295992	-2.4407304	4.0799519
O	1.0346690	2.2364009	-2.2604101
O	-1.2365481	-1.8328610	2.0134920
O	1.3673770	0.8693183	2.6169468
C	0.1949447	-2.2855597	5.4834304
C	1.4658268	-1.7778601	6.1323766
H	-0.3990378	-2.6435043	3.6114470
H	-0.6276520	-1.5822402	5.6519741
H	-0.0968412	-3.2498321	5.9131241
H	2.2840086	-2.4815249	5.9743635
H	1.7548310	-0.8153038	5.7089801
H	1.3200441	-1.6548837	7.2069419



Output da Base def2-TZVPP para 13Cu4O com etanol

26

Cu	-0.5825942	-2.1533714	0.2936826
Cu	1.7947128	-1.4650125	-0.4820552
Cu	-0.113843	-1.4397738	-2.0997266
Cu	0.2174562	-0.6184976	2.5146530
Cu	-2.0384856	-0.2090962	1.3519324
Cu	-2.2690403	-0.2301170	-1.2129306
Cu	2.1161452	0.6920607	0.9271419
Cu	1.9812321	0.7613023	-1.6165712
Cu	-1.9477640	1.9485467	0.1221213
Cu	0.4630472	2.6234295	-0.5663961
Cu	-0.3384192	1.0688832	-2.7565863
Cu	-0.1245658	1.8154727	1.8047733
Cu	-0.0552289	0.2253430	-0.1719260
O	1.3336122	0.9055065	2.6280336
O	-1.4932571	-0.3845412	-2.9301930
O	-1.2324163	-1.8034945	2.0348999



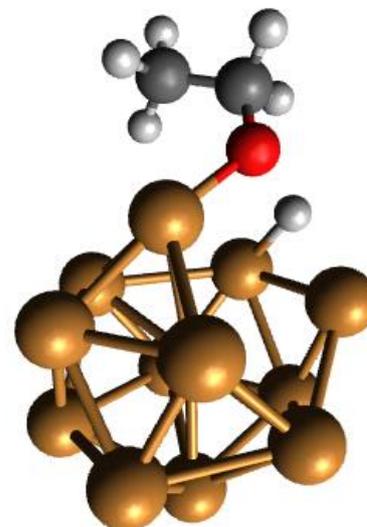
O	1.0233095	2.2697504	-2.3377416
H	1.3581178	-1.7882371	7.2723604
C	1.4916294	-1.8612933	6.1917145
H	1.7904014	-0.8834574	5.8126534
H	2.2981119	-2.5676477	5.9913615
C	0.2074706	-2.3194084	5.5321403
H	-0.0929204	-3.2992259	5.9183972
H	-0.6036225	-1.6142201	5.7443517
O	0.4269136	-2.4083608	4.1209621
H	-0.3994049	-2.6214677	3.6558351

Coordenadas para os estados de transição

13Cu - TS

22

Cu	-1.7154290000	-1.3109130000	0.9377510000
Cu	0.3751420000	1.0251520000	-2.2883320000
Cu	-0.8462660000	1.2865220000	1.6967100000
Cu	2.3584400000	-0.8955170000	0.6755760000
Cu	1.6437290000	1.3907630000	1.5123620000
Cu	-1.8039430000	1.2237790000	-0.7549060000
Cu	0.2862090000	-0.8464450000	2.2942760000
Cu	0.2152220000	-0.0173470000	-0.0625300000
Cu	-1.1227140000	-1.9531600000	-1.3285110000
Cu	0.2525270000	2.4461090000	-0.2367800000
Cu	1.2824350000	-1.3251800000	-1.7698870000
Cu	2.3427260000	1.0853260000	-0.8652560000
Cu	0.5024690000	-2.4474150000	0.3814610000
H	-5.7365410000	1.1772060000	1.0803260000
C	-4.7251220000	1.1577490000	0.6407720000
H	-4.5224370000	2.1532200000	0.2091770000
H	-3.9981030000	0.9859740000	1.4542810000
C	-4.5921360000	0.0707580000	-0.4204220000
H	-4.8501480000	-0.9118070000	0.0292940000
H	-5.3330150000	0.2465060000	-1.2263580000
O	-3.3028390000	0.0009400000	-0.9775460000
H	-2.5793600000	-1.2182510000	-0.6145910000

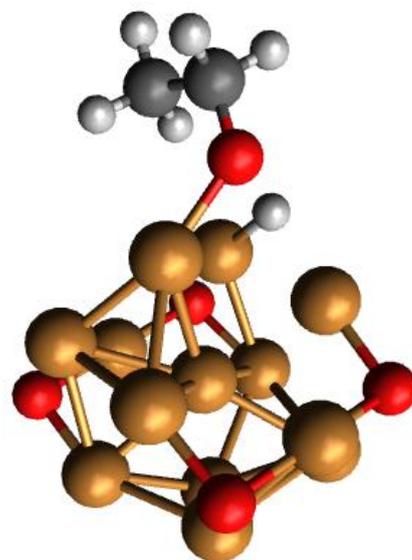


13Cu4O - TS

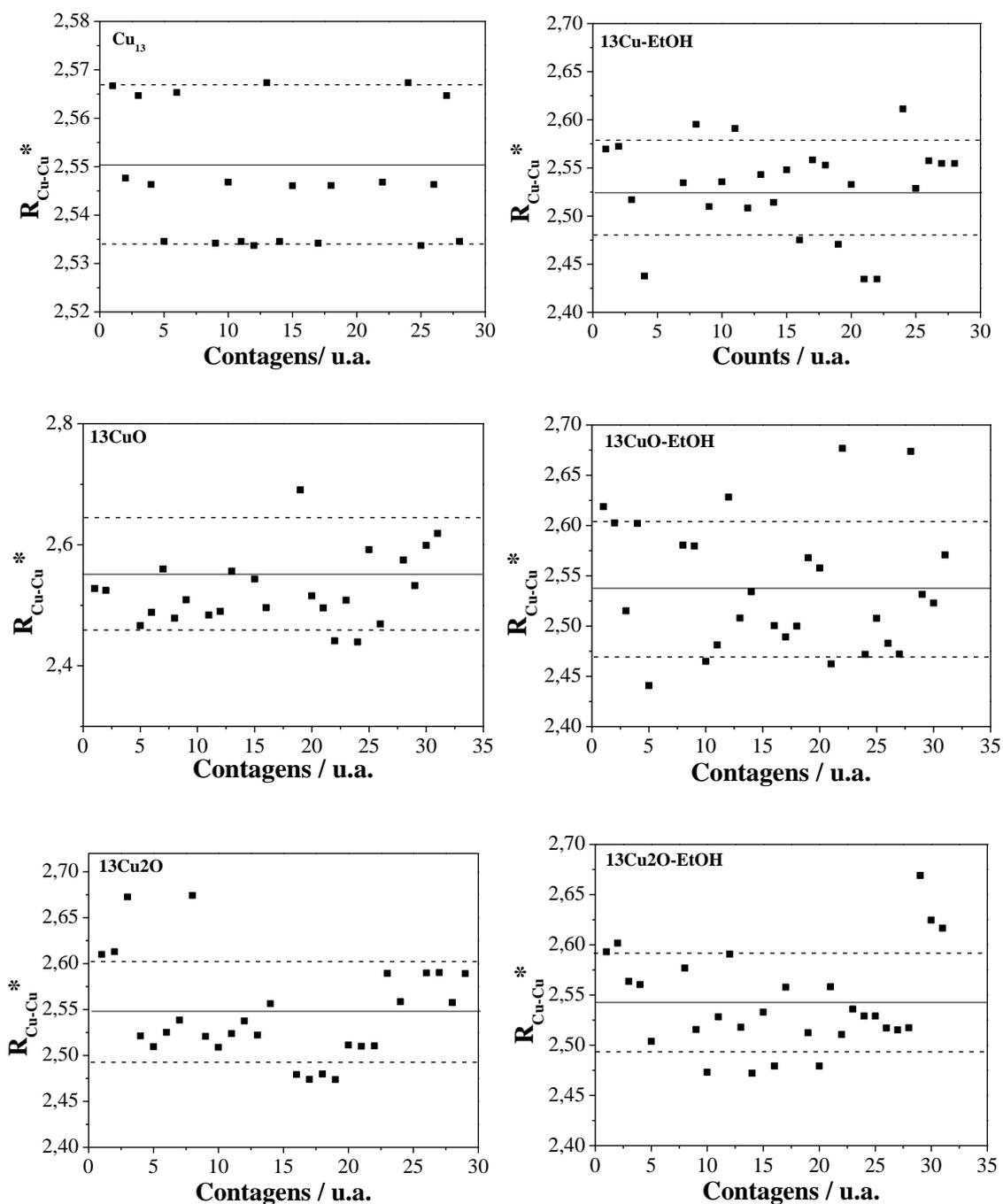
26

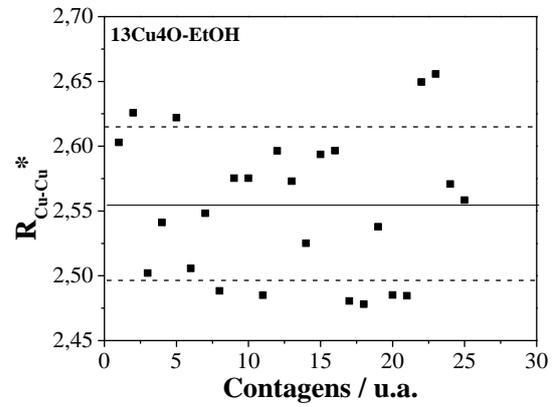
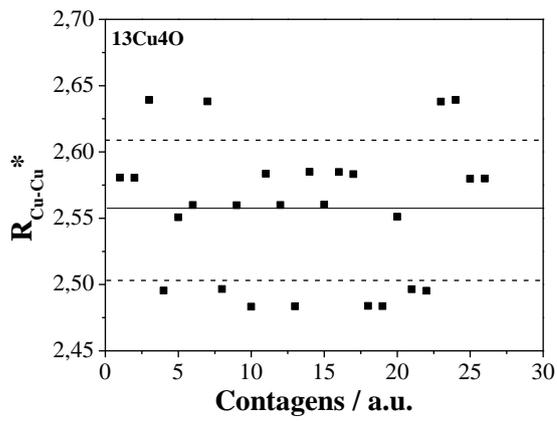
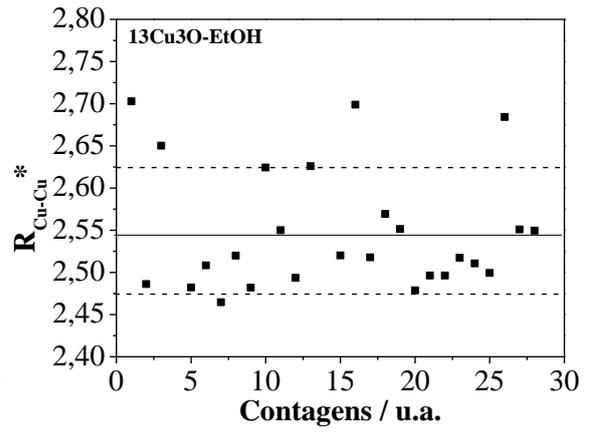
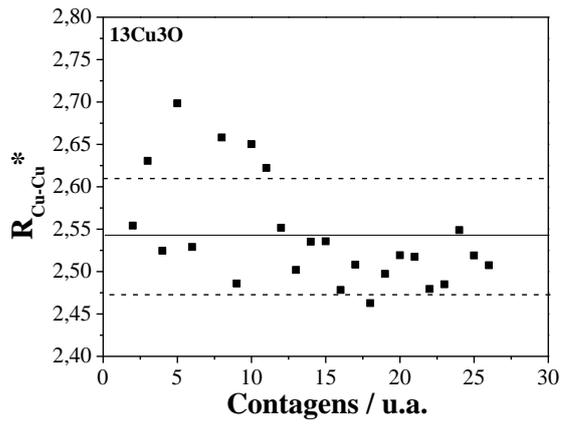
Cu	-0.8874400000	-1.9408500000	1.0704920000
Cu	-1.8797420000	-0.6031610000	-1.4397720000

Cu	-2.1369780000	0.1385270000	1.2283650000
Cu	1.3237470000	-2.4156530000	-0.6244500000
Cu	1.6934730000	-1.2433520000	1.5471450000
Cu	0.0840220000	0.4619910000	2.4237130000
Cu	0.4295880000	-0.5192750000	-2.3494560000
Cu	-0.8296820000	1.5329110000	-1.8258450000
Cu	2.1807160000	1.1372690000	1.2499060000
Cu	1.5000560000	1.9622260000	-0.9717070000
Cu	-0.6916400000	2.4450420000	0.6731590000
Cu	2.5986090000	-0.2765180000	-0.7311910000
Cu	0.1353750000	0.0679130000	-0.0202210000
O	2.0470320000	-1.4907760000	-2.0993080000
O	-1.4034740000	1.6184430000	2.1899930000
O	0.7560230000	-2.8542490000	1.1174550000
O	-0.0369730000	3.0682250000	-0.9581630000
H	-6.0879720000	0.2717510000	-0.0226510000
C	-5.0045140000	0.0980800000	-0.1274530000
H	-4.6249060000	0.7574980000	-0.9252300000
H	-4.5307490000	0.4068830000	0.8252970000
C	-4.7024530000	-1.3643050000	-0.4338000000
H	-5.1176770000	-2.0139470000	0.3600130000
H	-5.2114070000	-1.6604840000	-1.3723160000
O	-3.3308890000	-1.6427470000	-0.5985410000
H	-2.5222380000	-1.4205340000	0.6168890000



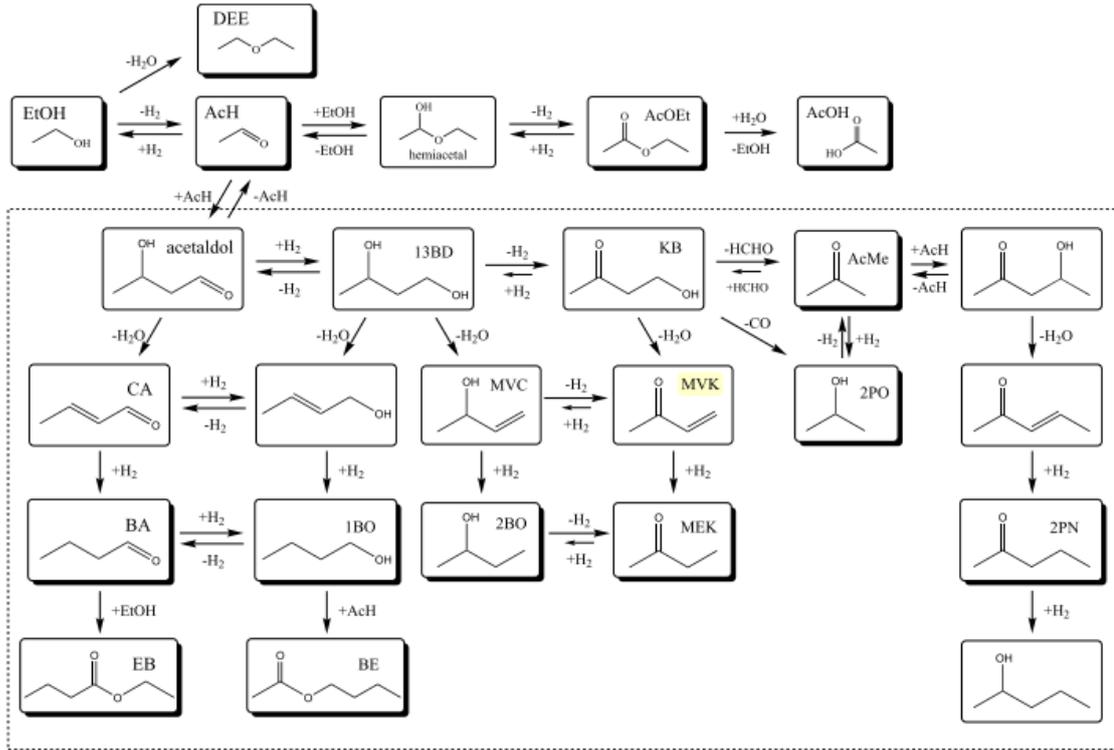
Apêndice G: Média (linha sólida) e desvios padrões (linhas pontilhadas) para as distâncias de ligação teórica Cu-Cu ($R_{\text{Cu-Cu}}^*$, Å) dos clusters simulados sem etanol (^{13}Cu , ^{13}CuO , $^{13}\text{Cu}_2\text{O}$, $^{13}\text{Cu}_3\text{O}$ e $^{13}\text{Cu}_4\text{O}$) e com etanol ($^{13}\text{Cu-EtOH}$, $^{13}\text{CuO-EtOH}$, $^{13}\text{Cu}_2\text{O-EtOH}$, $^{13}\text{Cu}_3\text{O-EtOH}$ e $^{13}\text{Cu}_4\text{O-EtOH}$) pelo método DFT e base def2-TZVPP.





ANEXOS

ANEXO A: Esquema reacional proposto por Inui e colaboradores [42] para desidrogenação e condensação do etanol com respectiva legenda para as espécies abreviadas.



13BD	1,3-Butanediol
1BO	1-Butanol
1PO	1-Propanol
2BO	2-Butanol
2PN	2-Pentanone
2PO	2-Propanol
AcH	Acetaldehyde
AcMe	Propanone
AcOEt	Ethyl acetate
AcOH	Acetic acid
BA	Butanal
BE	Butyl acetate
CA	2-Butenal
DEE	Diethyl ether
EB	Ethyl butyrate
EtOH	Ethanol
KB	4-Hydroxy-2-butanone
MEK	Butanone
MVC	3-Buten-2-ol
MVK	3-Buten-2-one
PA	Propanal
PB	Propyl butyrate

ANEXO B : Esquema reacional proposto por Schmal e colaboradores [77] para oxidação parcial do etanol em catalisadores de Pt/Al₂O₃.

