

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

**“Estudo espectroscópico por FTIR da conversão de etanol
em catalisadores de Au suportados”**

Matheus Soares Costa*

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

**Orientador: Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo
Co-orientadora: Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques**

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2020**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Matheus Soares Costa, realizada em 25/06/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo (UFSCar)

Prof. Dr. Leandro Martins (UNESP)

Prof. Dr. Fillipe Vieira Rocha (UFSCar)

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

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

“O mínimo que pode acontecer, se o evento é duvidoso ou que tenha um sucesso pela metade, é ver a maior parte de suas esperanças frustradas e não alcançar seus objetivos”.

(Sun Tzu)

Dedico esse trabalho à minha vó, Ana Maria.
por todo amor e carinho cedido e
dos quais serei eternamente grato

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas e instituições que, de alguma forma, tornaram possível a realização desse trabalho.

Em primeiro lugar a meu orientador Jean, pelos inúmeros conselhos, oportunidades, confiança e amizade que tive o prazer de usufruir durante esses anos.

Aos professores José Maria e Clélia, pelas discussões e disponibilidade ao longo desse trabalho. Ao professor José Maria gostaria também de agradecer por disponibilizar o Laboratório de Infravermelho no DEQ-UFSCar para realização dos experimentos.

À UFSCar, DEQ, DQ e PPGQ, pela constante formação intelectual e pessoal que venho passando desde 2013, de forma acessível e gratuita.

Aos professores Sebastian, Adrian e Alejo, assim como a INTEC-UNL, pela recepção em Santa Fe e terem disponibilizado seus equipamentos e reagentes para a realização dos experimentos de c-MES presentes nesse trabalho.

Aos meus amigos de laboratório: Pedro, Zé Lucas, Juliana, Natália, Gustavo, Marcelo, Alef, Alan, Rafael e Martins, por todo companheirismo, ajuda, experiências memoráveis e por tornar a rotina de pesquisa em algo leve. Em especial gostaria de agradecer a Taynara e a Priscila Destro, por toda paciência em me ensinar a arte do infravermelho.

Aos amigos desde a infância: Chuck, Tatu, Mario, Fernando, Felipe, Murilo, Eike e Hiago, pelos inúmeros momentos de descontração, conversas e por estarem sempre presentes, independente do caminho seguido por cada um.

À Pamela, por todo companheirismo durante boa parte dessa etapa, sem você as coisas seriam mais nebulosas.

Aos meus primos que considero meus irmãos, Guilherme e João, e minha irmã Eloisa, por serem exatamente como são.

Aos meus pais, Vinicius e Carina. Independente das diferenças, são minha base de valor e inspiração para buscar ser sempre melhor.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

LISTA DE ABREVIATURAS

A – Absorbância

b – Caminho ótico

B3-LYP – Becke, 3-*parameter*, Lee-Yang-Parr (funcional de densidade híbrido)

c-MES – Espectroscopia de excitação modulada por concentração

Def-SVP – Polarização de valência dividida

DFT – Teoria do funcional da densidade

DRIFTS – Espectroscopia no infravermelho de refletância difusa com Transformada de Fourier

DRIFTS-CO – DRIFTS da adsorção de monóxido de carbono

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

I - Intensidade

K – Coeficiente de absorção

NP(s) – Nanopartícula(s)

OH_(t)/OH_(b) – Espécies OH terminais / OH interagindo por ligações de hidrogênio

PSD – Método de detecção da fase sensitiva

$S(t)$ – Resposta do sistema

UV-Vis – Região do ultravioleta-visível do espectro eletromagnético

X^* - Átomo X ativado no catalisador

$X_{(s)}$ – Átomo X da superfície do catalisador

ϕ_k^{PSD} – Ângulo de demodulação

$\delta (M^{\delta+})$ – Modo de vibração de deformação (Metal com densidade de carga positiva)

φ – Retardo de fase

λ – Comprimento de onda

ε – Absortividade molar

ω – Modo de vibração de abanar (*wagging*) / velocidade angular

ρ – Modo de vibração de balanço (*rocking*)

ν – Modo de vibração de estiramento

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Relação das observações de FTIR para as espécies de etanol adsorvido em m-ZrO ₂ presente na literatura. Nomenclatura: estiramento (ν) e <i>rocking</i> (ρ).....	20
TABELA 4.1: Reagentes e gases utilizados em experimentos.....	23
TABELA 5.1: Relação dos dados obtidos neste trabalho com outros disponíveis na literatura, das bandas observadas na Figura 5.3 da adsorção de etanol em m-ZrO ₂ em temperatura ambiente.....	38
TABELA 5.2. Velocidade de formação das espécies etóxido monodentado e acetil durante a adsorção a 100 °C de etanol em Au/m-ZrO ₂ pré-tratado em He a 200 e 500 °C.....	51
TABELA 5.3: Comparação dos modos vibracionais calculados por DFT com os obtidos experimentalmente via DRIFT de etanol em Au/m-ZrO ₂	58

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Produção de bioetanol por país ou região em 2013. Adaptado de GALLO et al. (2014).....	1
FIGURA 1.2: Proposta do mecanismo na superfície dos catalisadores Cu/SiO ₂ e Cu/ZrO ₂ para conversão de etanol. Adaptado de FREITAS et al. (2012).....	4
FIGURA 3.1: Porcentagem das principais técnicas de superfície utilizadas em artigos publicados nas revistas <i>Applied Catalysis A e B</i> , <i>Catalysis Letters</i> e <i>Journal of Catalysis</i> entre 2002 e 2006. Adaptado de DORMANS et al (2006).....	6
FIGURA 3.2: Regiões do espectro eletromagnético.....	7
FIGURA 3.3: Esquema do interferômetro de Michelson.....	8
FIGURA 3.4: Esquema da interação radiação-matéria por refletância difusa.....	10
FIGURA 3.5: Efeito do número de vizinhos metálicos no estiramento da ligação C-O.....	12
FIGURA 3.6: Representação esquemática de MES. (A) Sistema perturbado por um estímulo. (B) Intensidade do estímulo e a resposta em função do tempo e (C) Detalhe do retardo de fase entre o estímulo e a resposta.....	15
FIGURA 3.7: Exemplo de aplicação MES-PSD mediante espectros simulados. (A) Espectros no domínio do tempo para um período completo de oscilação e (B) espectros no domínio da fase após aplicar a demodulação por PSD. Adaptado de AGUIRRE (2016).....	18
FIGURA 3.8: Mecanismo proposto após experimentos c-MES-PSD para a reação de <i>water gas shift</i> reversa em catalisadores de Pd/ λ -Ga ₂ O ₃ in operando. Adaptado de AGUIRRE e COLLINS (2012).....	19
FIGURA 3.9: Espectros de DRIFT resolvidos no tempo, tomados após 5 ciclos de MES-PSD. Adaptado de AGUIRRE (2016).....	19
FIGURA 3.10: Possíveis estruturas cristalinas de ZrO ₂ e temperatura de maior estabilidade: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica. Azul: átomos de Zr e vermelho: átomos de O. Adaptado de HAN e ZHU (2013).....	20

FIGURA 3.11: Correlação linear entre o TOF e a distância de ligação Au-Au para catalisadores Au/ZrO ₂ tratados em diferentes temperaturas sob fluxo de He. Adaptado de RIBEIRO (2018) ¹⁰	23
FIGURA 3.12: (Esq.) DRIFTS de adsorção de CO a -60 °C (linha tracejada) e a 30°C (linha contínua) em Au/m-ZrO ₂ ativados em 200, 300 e 600 °C. (Dir.) Histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de Au/ZrO ₂ ativados a 200 e 600 °C. Adaptado de RIBEIRO (2018) ¹⁰	24
FIGURA 4.1: Representação dos dois tipos de tratamento para ativação das amostras analisadas.....	26
FIGURA 4.2: Cella de DRIFT Harrick de alta temperatura.....	27
FIGURA 4.3: (esq.) Válvula eletrônica de 10 vias acoplada no FTIR e (dir.) sistema montado para arraste de etanol.....	29
FIGURA 5.1: Espectros DRIFT ao longo do tempo de dessorção em He do CO adsorvido no catalisador Au/m-ZrO ₂ , tratado em He a 200 °C (acima) e 500 °C (abaixo).....	32
FIGURA 5.2: Representação dos modos com que o CO se adsorve em um modelo de <i>cluster</i> de Au ₂₀ (A) adsorção linear e (B) em ponte com dois Au. Esfera cinza: átomo de C; esfera vermelha: átomo de O; esfera amarela: átomos de Au ⁰	33
FIGURA 5.3: Esquema para a forma com que o CO se adsorve nos diferentes sítios ativos das NPs de Au tratadas em He a 200 °C (A) e 500 °C (B).....	34
FIGURA 5.4: Espectros DRIFT de m-ZrO ₂ em (acima) adsorção de etanol ao longo do tempo em 20 °C de análise e (abaixo) dessorção sob fluxo de He em diferentes temperaturas de análise.....	36
FIGURA 5.5: Evolução temporal dos sinais IV durante a adsorção de etanol (0,2 mL min ⁻¹) em m-ZrO ₂ logo para as bandas referentes as espécies etóxido monodentado e bidentado (1157 e 1101 cm ⁻¹ respectivamente), hidroxilas terminais e interagidas por ligações de hidrogênio (3688 e 3535 cm ⁻¹ respectivamente) e espécies acetil (1762 cm ⁻¹).....	40
FIGURA 5.6: (A) Espectros DRIFT no domínio do tempo para um ciclo completo (10 minutos) de c-MES de etanol em m-ZrO ₂ a 200 °C e (B) espectros no domínio da fase após aplicar a demodulação PSD.....	42

FIGURA 5.7: Retardo de fase (ϕ) para as espécies observadas na superfície da zircônia: $ZrOH_t$ (3688 cm^{-1}), etanol molecular (1244 cm^{-1}), etóxi monodentado (1075 cm^{-1}) e etóxi bidentado (1055 cm^{-1}).....44

FIGURA 5.8: Esquema do mecanismo proposto para a ativação do etanol na superfície da zircônia, e os números de onda característicos. (1) Sistema inicial contendo zircônia em atmosfera de etanol; condensação do etanol nos sítios ácidos Zr^{4+} de superfície para formação de espécies etóxidos: (2) monodentados com interação por ligações de hidrogênio com as hidroxilas terminais da superfície e (3) bidentados, sem interações intermoleculares por ligações de hidrogênio.....45

FIGURA 5.9: Espectros DRIFT tomados ao longo do tempo de adsorção de etanol no catalisador Au/ZrO_2 tratado em He a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (acima) e $500\text{ }^\circ\text{C}$ (abaixo).....48

FIGURA 5.10: Espectros DRIFT da dessorção de etanol em temperatura programada no catalisador $Au/m-ZrO_2$ pré-tratado em He a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (esq.) e $500\text{ }^\circ\text{C}$ (dir.).....51

FIGURA 5.11: Evolução temporal dos sinais IV durante a adsorção de etanol ($0,2\text{ mL min}^{-1}$) em $Au/m-ZrO_2$ para as bandas referentes as espécies etóxido monodentado e bidentado (1157 e 1101 cm^{-1} respectivamente), hidroxilas terminais e interagidas por ligações de hidrogênio (3688 e 3535 cm^{-1} respectivamente) e espécies acetil (1762 cm^{-1}) no catalisador pré-tratado em He a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (A) e $500\text{ }^\circ\text{C}$ (B).....52

FIGURA 5.12: Espectros DRIFT no domínio do tempo para um ciclo de c-MES de etanol em $Au/m-ZrO_2$ a 200 (A) e $500\text{ }^\circ\text{C}$ (B); Espectros no domínio da fase após aplicar a demodulação PSD para o catalisador tratado a 200 (C) e $500\text{ }^\circ\text{C}$ (D); (E) e (F): Ampliação dos espectros (C) e (D) respectivamente, para a faixa de 1800 a 1000 cm^{-1}54

FIGURA 5.13: Retardo de fase (ϕ) para as espécies $ZrOH_t$ (3688 cm^{-1}), acetil (1760 cm^{-1}), etóxi monodentado (1075 cm^{-1}) e etóxi bidentado (1055 cm^{-1}) observadas na superfície do catalisador $Au/m-ZrO_2$ tratado em He a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (esq.) e $500\text{ }^\circ\text{C}$ (dir.).....57

FIGURA 5.14: Espectro FTIR da adsorção de etanol deuterado em $Au/m-ZrO_2$ antes (linha preta) e depois (linha vermelha) da troca dos grupos OH de superfície por OD.....59

- FIGURA 5.15: Esquema proposto para a adsorção de etanol deuterado em Au/m-ZrO₂ com base nas bandas observadas experimentalmente.....60
- FIGURA 5.16: Espectro de dessorção em temperatura programada de etanol deuterado sob vácuo de 10⁻³ torr no catalisador com hidrogênios de superfície trocados por deutério (linha vermelha) e sem troca (linha preta).....61
- FIGURA 5.17: (A) Espectros da adição de acetaldeído em Au/m-ZrO₂, coletados durante rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 300 °C e (B) atribuição das bandas observadas.....63
- FIGURA 5.18: Espectro DRIFT da adsorção ao longo do tempo de acetato de etila em Au/ZrO₂ (A) e espectro FTIR do acetato de etila em fase gás (B). Disponível em webbook.nist.gov (acessado dia 28/03/2020).....65
- FIGURA 5.19: Dessorção de acetato de etila sob fluxo de He em temperatura programada em Au/m-ZrO₂ (linha vermelha) e m-ZrO₂ (linha azul).....66
- FIGURA 5.20: Gradiente de otimização de geometria para espécies etóxido (A) monodentado e (B) bidentado em ZrO₂. Representação dos átomos: O (vermelho), C (verde), H (branco), Zr (azul claro).....67
- FIGURA 5.21: Gradiente de otimização de geometria para espécies acetil adsorvido em modelos de (A) sítios ácidos Zr⁺ de superfície e (B) NP com 20 átomos de ouro, Au₂₀. Representação dos átomos: O (vermelho), C (verde), H (branco), Zr (azul claro) e Au (amarelo).....69
- FIGURA 5.22: Espectros FTIR simulados das espécies (A) etóxido monodentado, (B) etóxido bidentado, (C) acetil em ZrO₂ e (D) acetil em Au₂₀.....70
- FIGURA 5.23: Mecanismo proposto para a reação de desidrogenação de etanol a acetato de etila na superfície de catalisadores Au/m-ZrO₂: (1) Adsorção do etanol na zircônia na forma de etóxido; (2) Ativação do etóxido pela NP de ouro, abstraindo um H⁻; (3) Formação da espécie acetil na superfície da NP e liberação de gás H₂; (4) Ataque nucleofílico do etóxido no acetil para formação de acetato de etila em fase gasosa e (5) Formação de gás H₂ pela reação dos H na superfície da NP de ouro e restauração do catalisador.....73

RESUMO

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO POR FTIR DA CONVERSÃO DE ETANOL EM CATALISADORES DE Au SUPORTADOS. Nesse trabalho foi realizado um estudo espectroscópico na região do infravermelho de catalisadores de ouro (com teor nominal de 2,5% m/m) suportado em zircônia monoclinica, Au/m-ZrO₂, a fim de elucidar a química de superfície desse catalisador durante a reação de desidrogenação de etanol a acetato de etila. Para isso, realizou-se experimentos de adsorção de CO no modo refletância difusa (DRIFTS-CO) e etanol para sondar a nanopartícula de ouro. Os espectros obtidos mostraram uma variação nos sítios ativos do catalisador quando alterada a temperatura de pré-tratamento em He de 200 para 500 °C. Essa informação, somada com resultados anteriores do grupo, indicam uma possível reconstrução da nanopartícula de ouro induzida pela temperatura de tratamento do catalisador. Estudos utilizando espectroscopia de excitação modulada por concentração (c-MES) da adsorção de etanol em zircônia pura e no catalisador possibilitaram, por meio da elucidação das espécies ativas, propor um mecanismo para a reação de desidrogenação do etanol a acetato de etila na superfície do catalisador: (i) Ativação do etanol como etóxido nos sítios ácidos de Lewis da superfície da zircônia, Zr^{δ+}, e formação de grupos hidroxila pelo O²⁻ da rede; (ii) interação do etóxido monodentado, ativado na interface ouro-zirconia, com a NP de ouro; (iii) formação da espécie acetil pela abstração de um H β do etóxido pela NP de ouro; (iv) formação do acetato de etila pela condensação do acetil com outro etóxido monodentado adsorvido na região de interface. Análise por DRIFTS da substituição isotópica do etanol foi de encontro com o mecanismo proposto. O efeito da temperatura de pré-tratamento na atividade catalisador ficou claro na análise das espécies formadas na adsorção de etanol, e também quando avaliado o retardo de fase das espécies OH de superfície da zircônia, que se mostraram menos reativas a 500 °C e estão relacionadas com a desprotonação do etanol a etóxido, primeira etapa da reação. Vibrações moleculares do sistema modelado foram obtidas via DFT, e forneceram espectros FTIR teóricos para comparação com os sinais obtidos experimentalmente.

ABSTRACT

SPECTROSCOPIC STUDY OF ETHANOL CONVERSION IN SUPPORTED GOLD CATALYSTS BY FTIR. In this work, an FTIR spectroscopic study of gold catalysts supported on monoclinic zirconia (with Au content of 2,5% w/w), was carried out in order to elucidate the surface nature of this catalyst in the dehydrogenation reaction from ethanol to ethyl acetate. In this way, DRIFTS-CO experiments were carried out to probe the gold nanoparticle, which proved to be sensitive to the temperature used in the pretreatment when new species rises when compared to the spectrum of the sample treated at 200 and 500 °C. This result, added to the group's previous results, indicates a possible reconstruction of the gold nanoparticle induced by the catalyst treatment temperature. DRIFTS and c-MES studies of ethanol adsorption in pure zirconium oxide and in the catalyst made it possible, by elucidating the active species, to propose a mechanism for the reaction of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate on the catalyst surface: (i) Ethanol activation as ethoxide on the zirconia surface; (ii) Activated at the Au-ZrO₂ interface, the ethoxide species interact with the gold nanoparticle; (iii) Acethyl species formation by the gold nanoparticle H β abstraction from ethoxide adsorbed in the interface region; (iv) ethyl acetate formation by condensation of acethyl with another ethoxide adsorbed in the interface region. DRIFTS analysis of ethanol was in agreement with the proposed mechanism. The effect of catalysts pretreatment temperature was clear in the FTIR spectra by analyzing the species formed in the ethanol adsorption. Furthermore, the phase delay of zirconia surface OH was less reactive at 500 °C and are related to the ethoxide formation, first stage of ethanol conversion. DFT data of molecular vibrations on the modeled system provided theoretical FTIR spectra for comparison with the experimental signals obtained experimentally.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS	5
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 – Espectroscopia em catálise	5
3.2 – Espectroscopia na região do infravermelho	7
3.2.1 – Espectroscopia infravermelha de refletância difusa.....	10
3.2.2 – Moléculas sonda aplicadas em FTIR.....	10
3.3 – Espectroscopia de excitação modulada (MES).....	13
3.3.1 – Método de detecção sensível da fase (PSD)	16
3.4 – O papel de ZrO ₂ como suporte de catalisadores	20
3.5 – Contexto atual da conversão de etanol em Au/ZrO ₂	22
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 – Reagentes e gases utilizados	24
4.2 – Preparo dos catalisadores de Au/ZrO ₂	25
4.3 – Análises e sistema experimental	25
4.3.1 – Tratamento empregado para ativação dos catalisadores	25
4.3.2 – Adsorção de CO monitorada via DRIFT	26
4.3.2 – Adsorção de etanol monitorada via DRIFT.....	27
4.3.2 – Análises de c-MES da reação do etanol	27
4.4 – Simulações teóricas e cálculos computacionais	29
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 – Caracterizações de superfície por FTIR	30
5.1.1 - Adsorção e dessorção de CO em Au/m-ZrO ₂ monitorado via DRIFT	30
5.1.2 – Estudos DRIFT <i>in situ</i> da adsorção e dessorção de etanol.....	35
5.1.2.1 – Efeito do suporte m-ZrO ₂	35
a) c-MES de etanol em m-ZrO ₂	39
5.1.2.2 – Adsorção de etanol em Au/m-ZrO ₂	46
a) c-MES de etanol em Au/m-ZrO ₂	51

5.1.3 – Adsorção de $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ em Au/m-ZrO_2	58
5.1.4 – Adsorção de outras moléculas orgânicas de interesse em Au/m-ZrO_2	62
5.1.4.1 – Acetaldeído.....	62
5.1.4.2 – Acetato de etila.....	64
5.2 – Estudos teóricos por DFT.....	66
5.2.1 – Otimização de geometrias.....	67
5.2.2 – Frequências vibracionais FTIR.....	69
5.3 – Proposta do mecanismo envolvido na desidrogenação do etanol a acetato de etila na superfície do catalisador Au/m-ZrO_2	71
6 – CONCLUSÕES.....	73
7 – BIBLIOGRAFIA.....	75

1 - INTRODUÇÃO

O Brasil ostenta uma posição de destaque mundial na produção do bioetanol (Figura 1.1). Atrás apenas dos EUA em sua produção, o álcool obtido através da biomassa – como a cana-de-açúcar – tem papel fundamental na economia nacional visto sua principal aplicação como combustível, uma alternativa sustentável frente ao consumo de matéria prima não-renovável como o petróleo. Devido ao baixo custo da cana-de-açúcar e incentivos públicos para a produção do etanol, há também um interesse crescente no seu uso como precursor de moléculas maiores em biorefinarias, nas quais se destaca a produção direta de olefinas, acetato de etila, acetaldeído, 1-butanol, ácido acético e acetato de etila¹. Entre esses diversos produtos gerados a partir do etanol, destaca-se o acetato de etila, um éster simples, que é amplamente empregado na indústria de cosméticos, alimentícia e farmacêutica, além de aplicações como solvente de tintas, adesivos e revestimentos devido sua baixa toxicidade.

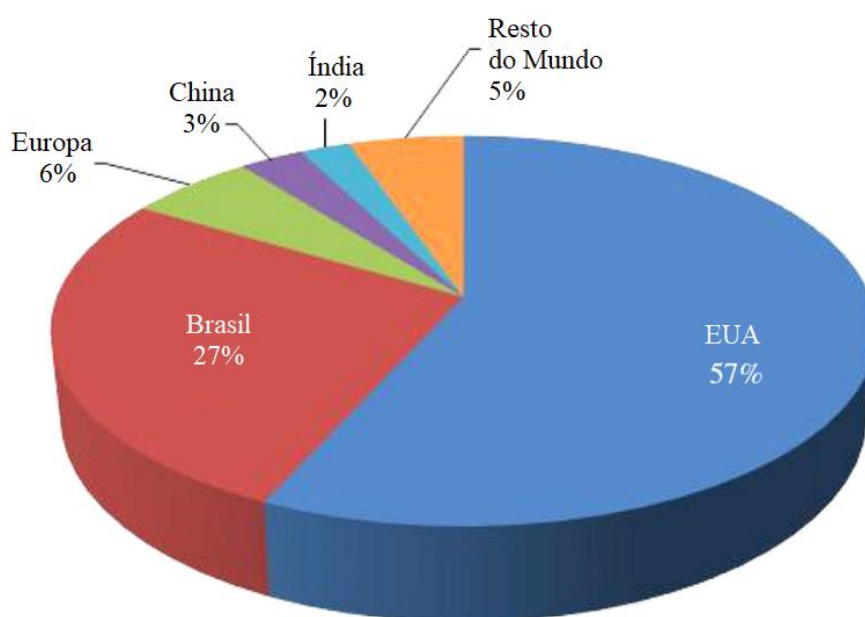
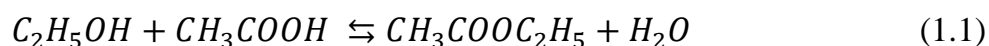


FIGURA 1.1: Produção de bioetanol por país ou região em 2013. Adaptado de GALLO et al. (2014).

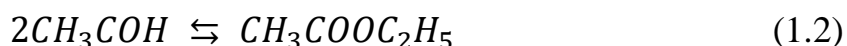
A produção majoritária do acetato de etila na indústria está intimamente relacionada com processos petroquímicos, uma vez que as matérias primas são provenientes de fontes não renováveis. Desses processos, se destaca a

esterificação de Fisher, utilizado majoritariamente para a produção de acetato de etila, onde etanol e ácido acético reagem no processo de esterificação, na presença de um catalisador ácido como o ácido sulfúrico concentrado (Equação 1.1). A Rhodia, com sede em Paulínia-SP é a indústria que se destaca no âmbito nacional, produzindo 3,7 milhões de toneladas de acetato de etila em 2017.²

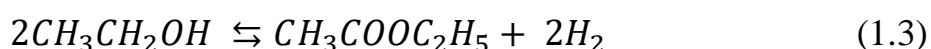


Esse processo tem como vantagem o baixo custo de produção e elevado rendimento, porém apresenta diversas desvantagens como: Ocorre em mais de uma etapa reacional, sendo necessário o uso de vários reatores no processo, corrosão dos reatores e tanques de alimentação devido a utilização de ácido como reagente e catalisador e dificuldade na purificação do produto final.

Outro processo válido de mencionar é o Tishchenko, onde se utiliza apenas acetaldeído na presença de Al_2O_3 ou alcóxido de sódio como catalisador. Esse processo é mais comumente empregado em países que possuem baixa disponibilidade de etanol, sendo necessário apenas o aldeído como precursor do acetato de etila (Equação 1.2).



Nesse contexto, se iniciou uma busca por processos mais eficientes na obtenção acetato de etila em uma única etapa a partir de matéria prima renovável e de baixo custo como o bioetanol. A Davy Process Technology LTDA foi o pioneiro nessa busca ao propor uma rota de síntese direta do acetato de etila utilizando catalisadores heterogêneos bifuncionais de cobre suportado em óxido de crômio (Cu/Cr_2O_3) na desidrogenação do etanol, conforme mostrado em sua forma global na Equação 1.3. O acetato de etila produzido é resultado da reação em série de oxidação do etanol a acetaldeído, seguido pela condensação do último ao produto de interesse.



A reação de desidrogenação ocorre em atmosfera inerte, em um processo de oxidação do etanol que gera gás hidrogênio como subproduto, que possui elevado valor agregado visto sua aplicação como combustível não fóssil e não nocivo à camada de ozônio, e pode ser vendido para minimizar os custos do processo. Também é interessante mencionar que o processo ocorre em apenas uma etapa, sendo necessário apenas um tanque de alimentação de etanol. A desvantagem desse processo vem na formação de butanona como subproduto, que forma uma mistura azeotrópica com o acetato de etila e dificulta a separação pelos métodos convencionais de destilação. Assim, trabalhos foram realizados nos últimos anos a fim de propor novos catalisadores que otimizem a conversão desidrogenativa do etanol a acetato de etila. VOLANTI et al. (1991) estudaram a desidrogenação de etanol em catalisadores de CuO suportados em SiO₂, onde observou-se elevada seletividade para acetaldeído (>90%), enquanto que para o acetato de etila a seletividade não passou de 5%. Nesse sentido, IWASA E TAKESAWA (2011) estudaram catalisadores de Cu suportados em diferentes óxidos metálicos como: SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ e MgO, a fim de avaliar o efeito dos mesmos nos produtos de desidrogenação do etanol, destacando-se os catalisadores de Cu/ZrO₂ e Cu/ZnO na seletividade para acetato de etila, enquanto que os catalisadores Cu/Al₂O₃ promoveram a formação de produtos C₄ e éter dietílico. Enquanto a sílica se mostra relativamente inerte em reação com etanol, a zircônia é capaz de ativar essa molécula na forma de etóxi em sua superfície. FREITAS et al. (2012) propuseram um comparativo desses dois suportes no mecanismo da reação em catalisadores de cobre suportado (Figura 1.2). Em ambos os catalisadores, a desidrogenação do etanol a acetaldeído ocorre na superfície da nanopartícula de Cu, enquanto que a formação de acetato de etila pela condensação do acetaldeído e etanol ocorre na interface nanopartícula-suporte. Uma vez que a sílica não ativa o etanol, não ocorre a formação do acetato de etila.

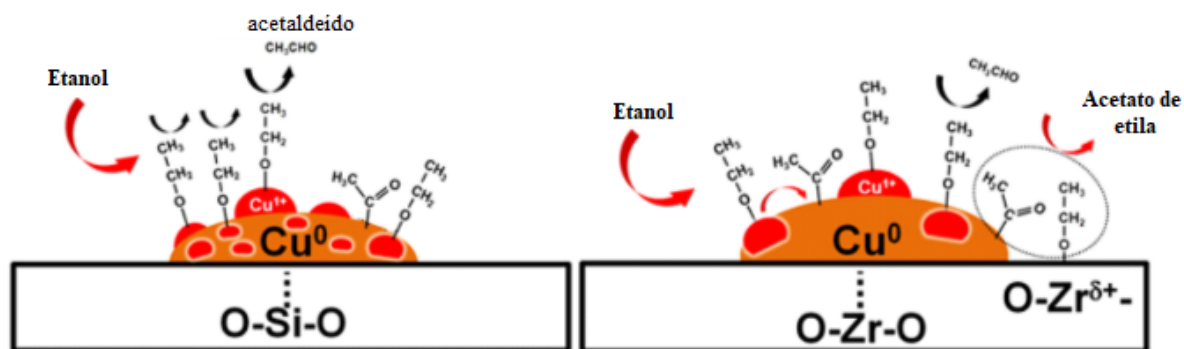


FIGURA 1.2: Proposta do mecanismo na superfície dos catalisadores Cu/SiO₂ e Cu/ZrO₂ para conversão de etanol. Adaptado de FREITAS et al. (2012).

Com um trabalho pioneiro na área da catálise, HARUTA et al. (1987) mostraram elevada atividade catalítica do ouro suportado em óxidos de Fe, Ni e Co na oxidação de CO a baixas temperaturas, quebrando o – até então – paradigma da inércia desse metal frente a reações catalisadas. Desde então, o ouro quando altamente disperso em um suporte tem se mostrado altamente ativo e seletivo para reações de interesse industrial e ambiental, tais como: redução do NO, epoxidação do propeno, hidrocloreção do etino e conversão do etanol a acetaldeído^{6,7,8,9}.

Em recente trabalho, RIBEIRO et al. (2018) estudaram o efeito do teor de ouro em zircônia monoclinica na reação de conversão direta de etanol a acetato de etila pela rota desidrogenativa, onde os catalisadores com teor 5,01% de Au apresentaram rendimento de 63,0%, superior ao alcançado pelos catalisadores a base de cobre utilizados no processo industrial. Ao variar a temperatura de ativação do catalisador entre 200 e 600 °C, observou-se que a atividade catalítica é inversamente proporcional à temperatura de pré-tratamento empregada. É conhecido que as nanopartículas metálicas tendem a coalescer em altas temperaturas, se tornando maiores e com menores atividades. Porém Estudos por microscopia eletrônica de varredura, mostraram que não havia mudança significativa no tamanho das partículas com o aumento da temperatura de ativação.

A fim de entender a razão da variação da atividade catalítica em função da temperatura de ativação, RIBEIRO et al. (2018) realizou estudos de absorção de CO monitorado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Observou-se que as nanopartículas de Au das amostras tratadas

em temperaturas acima de 400 °C sofre um processo de reconstrução ao adsorver o CO, sugerindo uma menor interação com o suporte.

Dados os resultados promissores, porém inconclusivos, obtidos por RIBEIRO et al. (2018), se faz necessário um estudo espectroscópico que elucide as espécies ativas e o mecanismo envolvido na superfície de catalisadores de Au/m-ZrO₂ na reação de conversão do etanol a acetato de etila. O entendimento desse processo em escala molecular se faz essencial para possíveis otimizações das condições de reação e também do próprio catalisador.

2 - OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é um estudo conciso da superfície de catalisadores Au/m-ZrO₂ por meio de FTIR no modo DRIFTS e transmissão, para determinação das espécies ativas e o mecanismo das mesmas na reação de desidrogenação de etanol a acetato de etila, e correlacionar essas informações com os resultados já obtidos pelo grupo do Prof. Jean Marcel R. Gallo e do Prof. José Maria C. Bueno em reação.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Espectroscopia em catálise

A catálise apresenta um papel essencial na sociedade moderna, visto que a maioria dos produtos químicos e combustíveis produzidos na indústria são obtidos via reações catalisadas. O controle ambiental tampouco dispensa o uso de catalisadores, onde reações estequiométricas são comumente substituídas por rotas catalíticas seletivas que minimizam a geração de resíduos, uso de gases poluentes como CO₂ e CO como fonte de carbono para formação de produtos com maior valor agregado¹³ e também o uso de catalisadores para produção de moléculas de interesse industrial como acetato de etila e acetaldeído, que outrora eram obtidas via fontes não renováveis como o petróleo¹. Logo, o entendimento da química de superfície dos catalisadores é fundamental para novas propostas e

aplicações vantajosas para a sociedade e o meio ambiente. A utilização da interação radiação-matéria é o principal recurso utilizado a fim de se obter dados das propriedades de catalisadores (Figura 3.1).

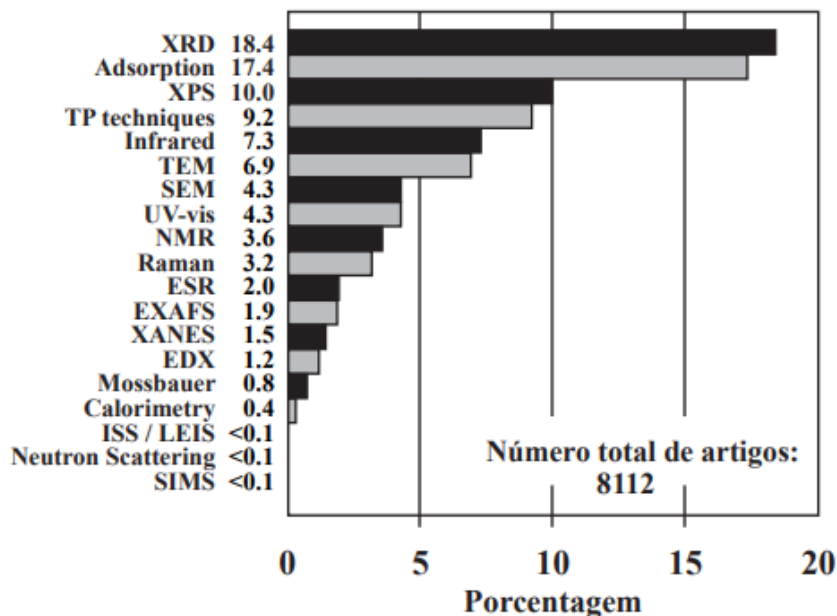


FIGURA 3.1: Porcentagem das principais técnicas de superfície utilizadas em artigos publicados nas revistas *Applied Catalysis A e B*, *Catalysis Letters* e *Journal of Catalysis* entre 2002 e 2006. Adaptado de DORMANS et al (2006).

No 11º Congresso Internacional de Catálise¹⁵, cerca de 80% das 143 apresentações orais apresentaram pelo menos uma técnica de caracterização de superfície, o que reflete a crescente busca e necessidade da comunidade científica por definir as propriedades superficiais de catalisadores.

3.2 - Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas espectroscópicas mais difundidas e utilizadas, sendo a primeira técnica completamente aceita na catálise devido as suas vantagens de (i) ser uma técnica não destrutiva e relativamente fácil de utilizar; (ii) ampla possibilidade de estudar amostras em fase gasosa, líquida e sólida, além de suas interfaces; (iii) alta sensibilidade e seletividade; (iv) alta resolução temporal, sendo possível coletar

espectros na escala de nanosegundos e (v) custo baixo dos instrumentos, quando comparado com as demais técnicas de estudo de superfície.

A região do infravermelho no espectro eletromagnético é extensa, e cobre a faixa de número de onda de 12800 a 10 cm^{-1} . Dessa forma, essa região é dividida em três sub-regiões, relativas à luz visível e nomeadas como infravermelho distante, médio e próximo (Figura 3.2).

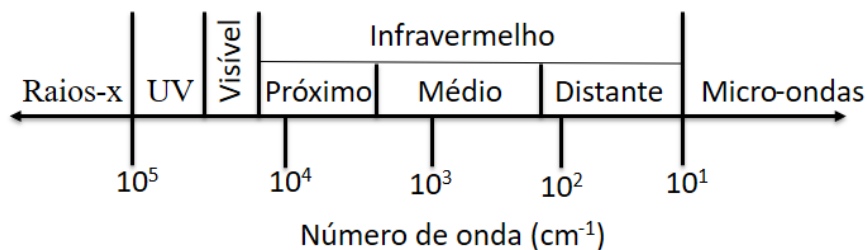


FIGURA 3.2: Regiões do espectro eletromagnético.

A espectroscopia IV se baseia na vibração dos átomos e moléculas, que possuem níveis discretos de energia vibracionais e rotacionais. Quando são irradiadas com radiação IV média (4000 a 200 cm^{-1}) de frequência igual a de sua vibração fundamental, essas moléculas absorvem essa energia, e essa absorção é responsável por excitar os níveis vibracionais (e rotacionais) fundamentais a níveis excitados e característicos de cada espécie. Porém, é necessária uma variação do momento de dipolo da molécula no momento da vibração para que essa absorva radiação. Dessa forma, moléculas diatômicas homonucleares como N_2 e H_2 não absorvem radiação IV.

O primeiro trabalho utilizando a radiação IV foi no estudo de água em minerais por Coblentz (1908). Porém somente no início da década de 40 que surgiram a primeira geração de espectrômetros de infravermelho comerciais, com energia do tipo dispersiva utilizando monocromadores de prisma. Na década de 60 surgiram os primeiros espectrômetros por transformada de Fourier, operando com o princípio do interferômetro de Michelson¹⁶. Os antigos equipamentos dispersivos foram sendo então aos poucos substituídos, uma vez que as frequências são medidas sequencialmente, enquanto que nos equipamentos com interferômetro as frequências são medidas ao mesmo tempo, garantindo maior velocidade no experimento. Somente em 1970 que o FTIR se tornou uma técnica popular, devido ao desenvolvimento de microprocessadores e miniaturização dos

componentes óticos e lasers, diminuindo consideravelmente o preço e o tempo de processamento na análise. A Figura 3.3 mostra o esquema de funcionamento do interferômetro de Michelson, base da técnica de FTIR:

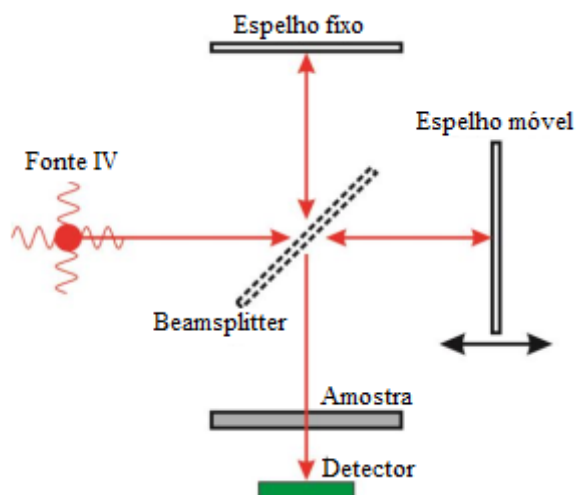


FIGURA 3.3: Esquema do interferômetro de Michelson.

A radiação IV é emitida da fonte até o divisor de feixe (*beamsplitter*), onde aproximadamente metade do feixe é refletida até o espelho fixo, enquanto a outra metade é transmitida ao espelho móvel. Os feixes refletidos pelo espelho voltam até o divisor, onde são recombinados depois de percorrer diferentes distâncias. Esses feixes interferem construtivamente ou destrutivamente dependendo do retardo de fase entre ambos, e o feixe final é interagido com a amostra e chega ao detector, onde se produz o interferograma¹⁹. O interferograma é uma representação do padrão de interferência criado no interferômetro no domínio do espaço. Mediante a transformada de Fourier, esse interferograma é decodificado gerando um espectro, o qual tem sua representação no domínio da frequência.

Um espectro IV é obtido irradiando uma amostra com radiação e medindo a frequência absorvida pela amostra da radiação incidente, essa frequência é característica da vibração de uma parte da molécula. A área da banda de absorção é proporcional a quantidade de espécies referentes a essa vibração na amostra. A equação de Lambert-Beer¹⁸ é a lei que relaciona a concentração C das espécies da banda de absorvidade molar ϵ com a radiação IV de intensidade I e comprimento de onda λ , em um sistema de caminho ótico b (equação 3.1).

$$\frac{dI}{db} = -IC\varepsilon(\lambda) \quad (3.1)$$

Integrando a equação 3.1 se obtém a absorvância A em função da concentração C :

$$A = -\ln \frac{I}{I_0} = b C \varepsilon(\lambda) \quad (3.2)$$

Onde I_0 é a intensidade da radiação incidente na amostra.

Uma das principais vantagens do uso da espectroscopia FTIR no estudo de catalisadores é a possibilidade de análise dos mesmos *in situ* e *in operando*, onde as condições reacionais são simuladas na cela do espectrômetro enquanto são coletados os espectros FTIR. Esse tipo de análise é fundamental para o entendimento do mecanismo de ação de catalisadores, uma vez que é possível rastrear espécies consumidas e formadas durante a reação pelas bandas de vibração características das mesmas. Ao se pesquisar na plataforma digital Google Scholar as palavras-chave “*infrared spectroscopy catalysis*” e limitar a busca para apenas artigos publicados em 2020, aproximadamente 11.500 resultados são obtidos em apenas 35 dias, o que demonstra a importância e a versatilidade da técnica de FTIR.

No cenário atual de pandemia global por COVID-19, a identificação de pessoas febris que possivelmente estejam infectadas com o vírus se faz com termômetros que utilizam radiação infravermelha, desenvolvidos conforme a patente de FRADEN et al. (1998). A superfície a ter a temperatura mensurada é exposta a radiação IV e produz uma resposta eletrônica analisada pelos sensores internos do equipamento que fornecem a temperatura a partir de uma superfície referencial. Além da alta velocidade de análise, uma vantagem desse processo é que o termômetro IV não entra em contato com a superfície, evitando possíveis contaminações.

3.2.1 - Espectroscopia infravermelha de Refletância Difusa

O modo de interação radiação-matéria por refletância difusa é comumente aplicado nas regiões UV-Vis, IV próximo e IV médio onde o feixe de radiação penetra a amostra e, devido a superfície irregular, se dispersa em todas

as direções (Figura 3.4). O padrão da radiação difusa é coletado por um espelho elipsoidal e focado no detector. Quando aplicado na faixa do IV médio, é conhecida como espectroscopia infravermelha de refletância difusa por transformada de Fourier (DRIFTS). Em comparação com a clássica transmitância, a técnica de DRIFTS apresenta certas vantagens como: análise das amostras em pó, sem a necessidade de estarem na forma de pastilhas e a possibilidade de análises com amostras de alta absortividade, uma vez que a radiação detectada é a parcela refletida, que atenua a intensidade do sinal^{16,18}.

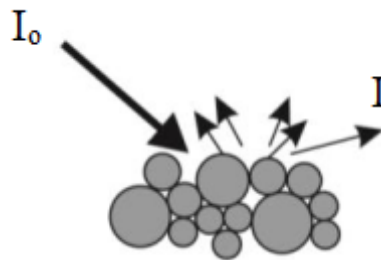


FIGURA 3.4: Esquema da interação radiação-matéria por refletância difusa.

O espectro de refletância difusa é descrito pela função de Kubelka-Munk (equação 3.3), tal qual relaciona a fração de luz refletida pela amostra (R_{∞}) com o coeficiente de absorção (K) e o coeficiente de dispersão (S')¹⁶:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S'} \quad (3.3)$$

A técnica de DRIFTS é uma escolha comum de análise da superfície catalítica, uma vez que a radiação é refletida apenas pelos átomos da superfície. O *bulk* do catalisador não interfere no espectro final, visto que a profundidade de penetração da radiação infravermelha nos materiais é geralmente menor que 0,2 μm ²⁰.

3.2.2 - Moléculas sonda aplicadas em FTIR

As superfícies de catalisadores heterogêneos contêm sítios ativos, que são os responsáveis por promover reações químicas. Esses sítios ativos podem possuir natureza redox, ácida ou básica, e seu entendimento e quantificação é

fundamental para determinar o mecanismo de ação do catalisador. Porém, técnicas espectroscópicas para o estudo direto da atividade na superfície de catalisadores heterogêneos apresentam problemas como (i) as análises provêm informações sobre o todo e não somente da superfície e (ii) as frequências de vibrações metal-metal e metal-OH aparecem em frequências e/ou intensidades muito baixas para detecção em espectrômetros de FTIR comerciais. A utilização de moléculas sonda é a alternativa mais viável encontrada a fim de sanar esses problemas.

Moléculas sonda são espécies que vão interagir com os sítios ativos do catalisador. Somado à técnica de DRIFTS, é possível monitorar os modos de vibração característicos da molécula sonda ligada a superfície do material. Ao se conhecer o tipo de ligação entre o adsorbato e o substrato, pode-se obter informações de propriedades eletrônicas do metal em superfície, como coordenação e dispersão^{16,22} e também torna possível a diferenciação entre os vários tipos de sítios ácidos/básicos²¹.

O monóxido de carbono (CO) é um gás tóxico, incolor e inodoro e é amplamente empregado como molécula sonda. A frequência de estiramento C-O fornece informações dos arredores do átomo metálico em que o CO está adsorvido, sendo assim um indicativo da densidade eletrônica das partículas de superfície do catalisador. Adsorvido de forma linear, o CO absorve radiação IV em frequências entre 2000 e 2130 cm^{-1} , em ponte com dois átomos metálicos entre 1880 e 2000 cm^{-1} e em ponte com três átomos metálicos, entre 1800 e 1880 cm^{-1} (Figura 3.5)¹⁶. Com o aumento do número de átomos metálicos ligados ao CO, eleva-se o efeito de retrodoação dos mesmos aos orbitais π antiligantes da molécula sonda, tornando observável via FTIR o enfraquecimento da ligação C-O.

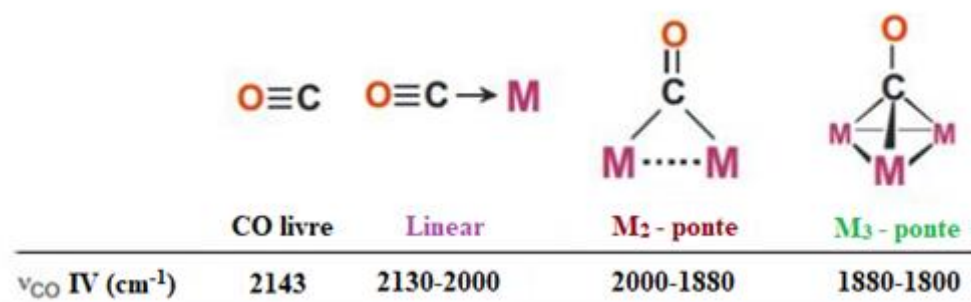


FIGURA 3.5: Efeito do número de vizinhos metálicos no estiramento da ligação C-O.

A forma com que o CO se adsorve também é um indicativo da morfologia da superfície. As regiões de cantos, bordas e no meio da superfície vão influenciar a forma de adsorção da molécula sonda. Uma superfície com muitos defeitos como regiões de cantos e bordas favorece a adsorção do CO linear, enquanto que superfície sem muitos defeitos favorece a adsorção em ponte.

Após a descoberta²³ da atividade de catalisadores de ouro na oxidação do CO, vários estudos utilizando a técnica DRIFTS com adsorção de molécula sonda foram propostos a fim de compreender a natureza da atividade desses catalisadores. BOLLINGER et al. fizeram adsorção de CO em catalisadores de Au/TiO₂ com teor de ouro variando de 0,1 a 2,4% e Au sem suporte via DRIFTS *in situ*. A amostra de Au sem suporte se mostrou inerte à adsorção de CO, enquanto que as amostras de Au/TiO₂ se mostraram ativas a adsorção e oxidação da molécula sonda, enfatizando a importância da interface Au-suporte. GRUNWALDT et al. (1999) compararam catalisadores de ouro com teor de 1,7% suportados em ZrO₂ e TiO₂ na oxidação de CO. Para a amostra de Au/TiO₂ observou-se sítios de CO coordenado linear em Au⁺ nos comprimentos de onda 2128-2125 cm⁻¹, não observado na zircônia como suporte. Para ambos os catalisadores, observou-se bandas em 2113 e 2064 cm⁻¹ atribuída ao CO linear e em ponte a dois átomos de ouro, respectivamente. Posteriormente, em um trabalho estudando adsorção de CO em Au/CeO₂, BOCUZZI et al. (2006) atribuíram a banda em 2064 cm⁻¹ como CO adsorvido linear em pequenos *clusters* de ouro, negativamente carregados (Au^{δ-}). Na contramão dessas atribuições, ROSE et al. (2009) propuseram que catalisadores 1% Au/Al₂O₃ sofrem reconstrução na superfície das nanopartículas de ouro, quando variado o recobrimento da superfície com CO. A banda obtida em 2070 cm⁻¹ foi então atribuída como CO linearmente adsorvido em novos sítios de Au⁰ de diferente densidade eletrônica, causado pela reconstrução da superfície.

Como pôde ser visto, ainda há pouco consenso na comunidade científica a respeito da natureza dos sítios ativos em catalisadores de ouro suportado, especificamente na região entre as espécies já bem atribuídas: CO-Au⁰ linear ($\nu_{\text{C-O}}$: 2100 cm⁻¹) e CO-Au⁰ em ponte ($\nu_{\text{C-O}}$: 1995 cm⁻¹).

Em um trabalho recente, FINGER et al (2020) utilizaram CO e etanol como moléculas sonda via DRIFTS em catalisadores de Cu suportado em MCM-41, em interface com diferentes óxidos como: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO e ZrO_2 , a fim de compreender o papel da interface Cu-suporte na reação de desidrogenação do etanol. Os sítios de Cu^0 e $\text{Cu}^{\delta+}$ foram observados na adsorção de CO pelas bandas nos comprimentos de onda de 2122 e 2132 cm^{-1} respectivamente, para os 4 suportes utilizados. O par Cu^0/Cu^+ presente na superfície das nanopartículas de Cu são as espécies ativas na desidrogenação do etanol^{4,5}. Etanol foi utilizado como sonda das espécies ativas presentes na superfície durante a reação, onde observou-se as espécies etóxi $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$ (ν C-O: 1055 cm^{-1}), adsorvidas nos sítios metálicos $\text{M}^{\delta+}$ dos diferentes óxidos e espécies acetil $\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}$ (ν C=O: 1760 cm^{-1}), presente na nanopartícula de Cu e produto da conversão do etóxi na interface Cu-óxidos.

3.3 - Espectroscopia de excitação modulada (MES)

Ao se realizar estudos de FTIR *in situ*, os espectros obtidos contem geralmente sinais dos reagentes, espécies adsorvidas ativas e espectadores, produtos, solventes e o próprio catalisador, o que pode gerar grande sobreposição dos sinais e dificulta a identificação e monitoramento das espécies de fato ativas em reação. Técnicas de troca isotópica foram amplamente empregadas para sanar essa dificuldade, porém são limitadas a reações relativamente simples (reagentes e produtos com poucos átomos) já que em reações mais complexas as possíveis combinações de troca isotópica (*scrambling*) complicam extremamente a análise dos resultados. Além disso, o custo de reagentes marcados isotopicamente é consideravelmente alto, o que inviabiliza ainda mais a técnica.

Nesse contexto, se fez necessário o desenvolvimento de técnicas transitórias de espectroscopia IV para obtenção de dados cinéticos quali- e quantitativos. O método de relaxação é um exemplo dessas técnicas, que consiste na variação de algum parâmetro do sistema (*i.e.*, concentração de reagentes, pH do meio, temperatura ou pressão) e monitorar a evoluções dos sinais no tempo. Esta metodologia, formalizada por BAURECHT e FRINGELI (2001), é conhecida como espectroscopia de excitação modulada (MES) e consiste na perturbação de um sistema em estado estacionário pela variação periódica de um

parâmetro (estímulo) cuidadosamente elegido. A resposta do sistema a esse estímulo modulado também será periódica, de mesma frequência (ω), porém com retardo em sua fase (ϕ). Nem todas as espécies presentes serão afetadas pelo estímulo, apenas aquelas que são ativas na reação vão ser mensuradas, enquanto que as espécies espectadoras não serão sensíveis à perturbação imposta.

Quando um sistema é perturbado por um parâmetro externo, ele responde atingindo um estado quase-estacionário. A amplitude e o retardo de fase da resposta dependem da frequência do estímulo, e contém a informação cinética do sistema. A Figura 3.6A demonstra essa situação descrita, onde um sistema Σ é perturbado por um estímulo oscilante ao mesmo tempo que pode ser monitorado via FTIR. Apenas as espécies ativas do sistema, inicialmente em equilíbrio, transitam durante a variação do parâmetro modulatório a um sistema quase-estacionário, após aproximadamente 5 períodos. Na Figura 3.6B é mostrado a evolução temporal do estímulo, e a resposta de uma espécie ativa do sistema. Uma vez alcançado o estado quase-estacionário, a espécie ativa oscila com uma amplitude (ΔS) e com um retardo de fase (ϕ), conforme mostrado na Figura 3.6C.

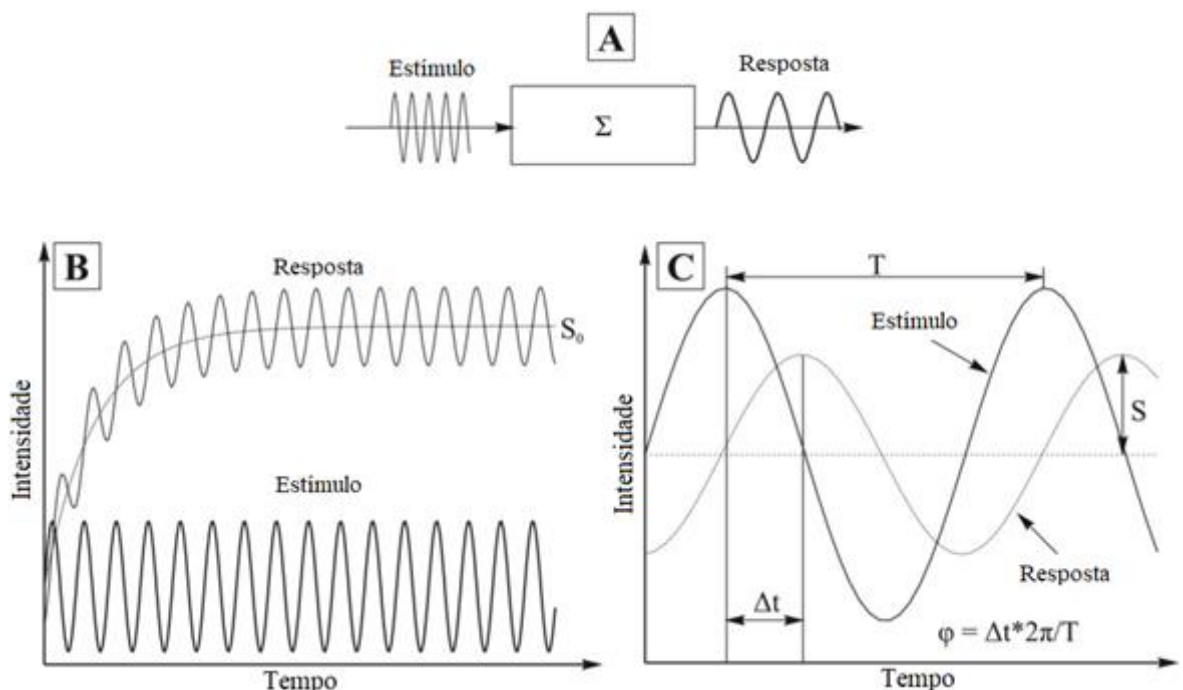


FIGURA 3.6: Representação esquemática de MES. (A) Sistema perturbado por um estímulo. (B) Intensidade do estímulo e a resposta em função do tempo e (C) Detalhe do retardo de fase entre o estímulo e a resposta.

Para sistemas lineares, *i.e.*, de primeira ordem, a resposta ($S(t)$) de uma espécie no estado quase-estacionário é descrita pela Equação 3.3 a seguir:

$$S(t) = S_0 + \Delta S \operatorname{sen}(\omega t - \varphi) \quad (3.3)$$

Onde S_0 é a constante resposta.

No caso de sistemas não-lineares, como a maioria das reações químicas que envolvem duas ou mais espécies, a resposta do sistema envolverá frequências harmônicas de ordem superior²⁸. Para esse caso, a resposta de uma função periódica e contínua pode ser representada por uma série de Fourier, que envolve a somatória de todos os sinais de frequências na resposta final $S(t)$:

$$S(t) = S_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \Delta S_k \operatorname{sen}(k\omega t + \varphi_k) \quad (3.4)$$

Onde k é o múltiplo da frequência ($k = 1$ é a frequência fundamental e $k > 1$ são as frequências de ordem superior), ΔS_k é o coeficiente de Fourier e φ_k é o ângulo de fase para a k -ésima frequência.

Um problema envolvido na realização de experimentos de MES é a geração de estímulos sinusoidais. ORTELLI et al. (2001) propuseram uma solução a essa questão no estudo modulado da formação de metanol em catalisadores a base de CuZr, gerando variações graduais de concentração com forma sinusoidal empregando controladores de fluxo sincronizados com um PC e programas de controle como LabView©. URAKAWA et al. realizaram um estudo analítico empregando estímulos na forma de onda quadrada e demonstraram que é possível obter informações de ordens superiores ao descrever os sinais como uma série ímpar de funções seno. Essa metodologia fornece informações de frequências de ordem superior em um só experimento, enquanto que ao se utilizar ondas sinusoidais, necessariamente deve haver um experimento para cada frequência de estímulo.

3.3.1 - Método de detecção sensível da fase (PSD)

O método PSD foi um marco da teoria de controle de sistemas, visto que trouxe a possibilidade de analisar os sinais obtidos com elevada resolução. O tratamento matemático desenvolvido por BAURECHT e FRINGELI (2001) consiste na demodulação do sinal oscilante $S(t)$, conforme representado na Equação 3.5:

$$S_k(\lambda, \phi_k^{PSD}) = 2/T \int_0^T S(\lambda, t) \text{sen}(k\omega t + \phi_k^{PSD}) dt \quad (3.5)$$

Onde T é a duração do período, ω é a frequência de oscilação, k é o índice de demodulação, ϕ_k^{PSD} é o ângulo de demodulação para a frequência ωt , $S_k(\lambda, \phi_k^{PSD})$ e $S(t)$ são as respostas das espécies ativas no domínio da fase e do tempo, respectivamente.

A Equação 3.5 converte as espécies os espectros resolvidos no tempo, $S(t)$, em espectros resolvidos em fase, $S_k(\lambda, \phi_k^{PSD})$. O ângulo de demodulação ϕ_k^{PSD} é o novo parâmetro introduzido e é variado pelo operador de 0 a 2π . A resposta no domínio da fase para um estímulo harmônico pode ser obtida analiticamente pela Equação 3.6:

$$S_k(\lambda, \phi_k^{PSD}) = \Delta S_k \cos(\varphi_k - \phi_k^{PSD}) \quad (3.6)$$

Onde ΔS_k é a amplitude da modulação e φ_k o retardo de fase do sinal mensurado. Quando o ângulo de demodulação ϕ_k^{PSD} é igual ao retardo de fase φ_k , o cosseno da Equação 3.6 é igual a 1 e o sinal $S_k(\lambda, \phi_k^{PSD})$ assume o valor máximo possível. Assim, aplicando o método descrito pela Equação 3.5 em um sinal no qual se desconhece o retardo de fase, pode-se obter o mesmo e a amplitude quando a resposta assumir seu valor máximo²⁸.

O método PSD possui certas vantagens quando comparado com as técnicas espectroscópicas clássicas no domínio do tempo, onde se destacam (i) a possibilidade de distinguir sinais estáticos de sinais que variam quando no domínio da fase (espécies espectadoras e ativas, respectivamente), (ii) maior relação sinal/ruído e (iii) o surgimento de um novo parâmetro (retardo de fase φ) que amplia a possibilidade de entendimento da natureza do sistema e suas espécies ativas, que vão apresentar um retardo diferente entre si para uma mesma

perturbação. A Figura 3.7 exemplifica a metodologia MES-PSD, onde são simulados espectros no domínio do tempo durante um ciclo de modulação³².

Na Figura 3.7, observa-se uma banda larga centrada em 1600 cm^{-1} e um ombro próximo a 1700 cm^{-1} . Após a demodulação PSD fica explícito que são as espécies referente ao sinal de 1700 cm^{-1} as afetadas pelo estímulo e, conseqüentemente, as espécies ativas no sistema. O sinal em 1600 cm^{-1} , que não é afetado pelo estímulo, é filtrado após a demodulação (Figura 3.7B).

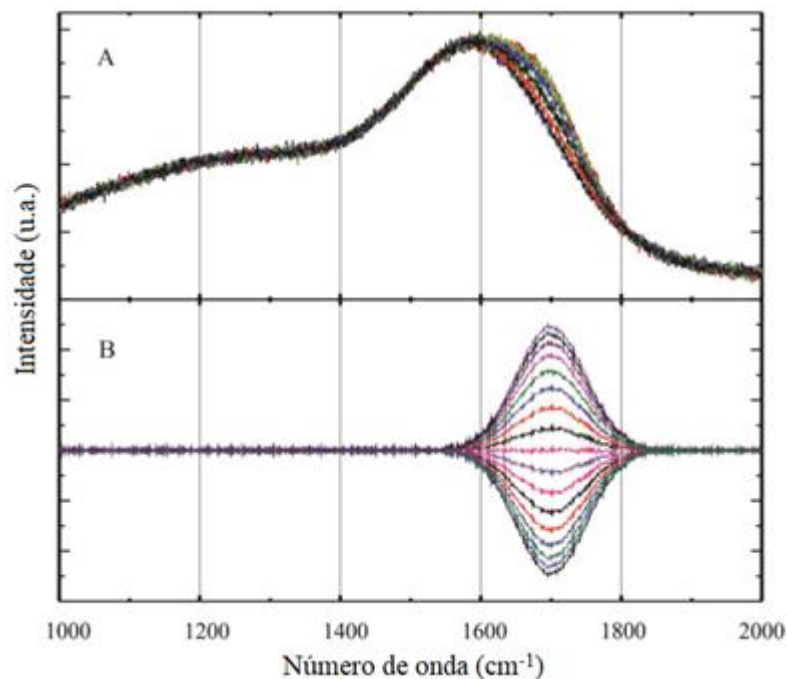


FIGURA 3.7: Exemplo de aplicação MES-PSD mediante espectros simulados. (A) Espectros no domínio do tempo para um período completo de oscilação e (B) espectros no domínio da fase após aplicar a demodulação por PSD. Adaptado de AGUIRRE (2016).

Em recente trabalho, AGUIRRE e COLLINS (2012) realizaram experimentos de c-MES para monitorar a interface gás-sólido e as espécies intermediárias na reação de *water gas shift* reversa em catalisadores de Pd(1%)/ λ -Ga₂O₃. As espécies ativas monitoradas via MES-PSD indicaram o mecanismo da reação na superfície durante a modulação: (i) H₂ tem a adsorção dissociativa na superfície do suporte, (ii) CO₂ é adsorvido formando carbonatos (iii) os carbonatos são hidrogenados na superfície do suporte produzindo espécies

formiato e (iv) o Pd aumenta a formação de formiatos via *spillover* de hidrogênio (Figura 3.8).

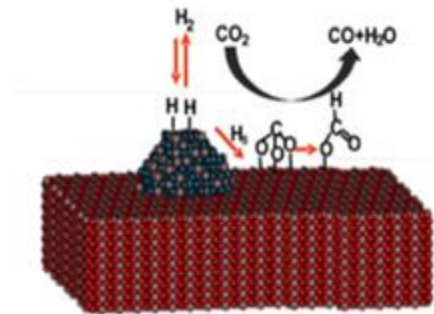


FIGURA 3.8: Mecanismo proposto após experimentos c-MES-PSD para a reação de *water gas shift* reversa em catalisadores de Pd/ λ -Ga₂O₃ *in operando*. Adaptado de AGUIRRE e COLLINS (2012).

AGUIRRE (2016) realizou experimentos de MES-PSD em catalisadores de Au/CeO₂ para a reação de oxidação de CO. O catalisador foi tratado sob fluxo de H₂ à 400°C por 2 horas e a reação foi realizada variando a entrada dos gases reagentes de CO(1%)/He a O₂(1%)/He em períodos de 1,7 a 33 mHz, para gerar a perturbação. O espectro obtido no domínio do tempo é mostrado na Figura 3.9.

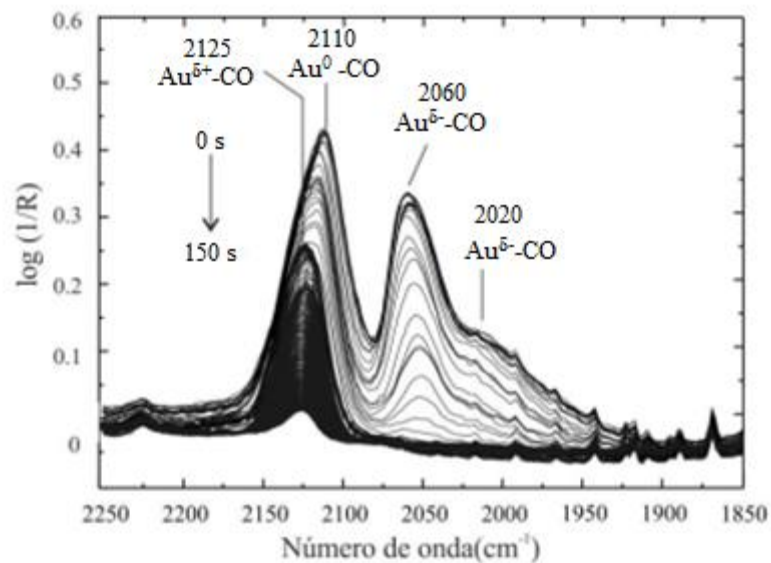


FIGURA 3.9: Espectros de DRIFT resolvidos no tempo, tomados após 5 ciclos de MES-PSD. Adaptado de AGUIRRE (2016).

Nota-se na Figura 3.9 a presença de várias bandas referentes ao estiramento C-O adsorvido em átomos de ouro em 2125, 2110, 2060 e 2020 cm^{-1} . Em maiores energias, se observa CO ligado a átomos de Au com carga parcial positiva (2125 cm^{-1}), e em Au metálico (2110 cm^{-1}). Na região abaixo de 2100 cm^{-1} , as bandas observadas foram atribuídas como CO adsorvido em *clusters* de ouro negativamente carregado, $\text{Au}^{\delta-}$. As espécies de 2060 e 2020 cm^{-1} se mostraram mais reativas na modulação, enquanto que as espécies de $\text{Au}^{\delta+}$ reagem lentamente, decaindo a intensidade da banda em cerca de 100 s.

3.4 - O papel de ZrO_2 como suporte de catalisadores

O dióxido de zircônio é um pó branco, cristalino e possui elevado ponto de fusão (2715 $^{\circ}\text{C}$). A utilização da zircônia vem desde como pedra preciosa (simulando o diamante) até na confecção de cerâmicas como próteses dentárias, devido sua alta estabilidade³⁴. O ZrO_2 pode existir em três estruturas cristalinas: monoclínica, tetragonal e cúbica, sendo a temperatura o principal parâmetro para estabilidade de cada fase (Figura 3.10)³³.

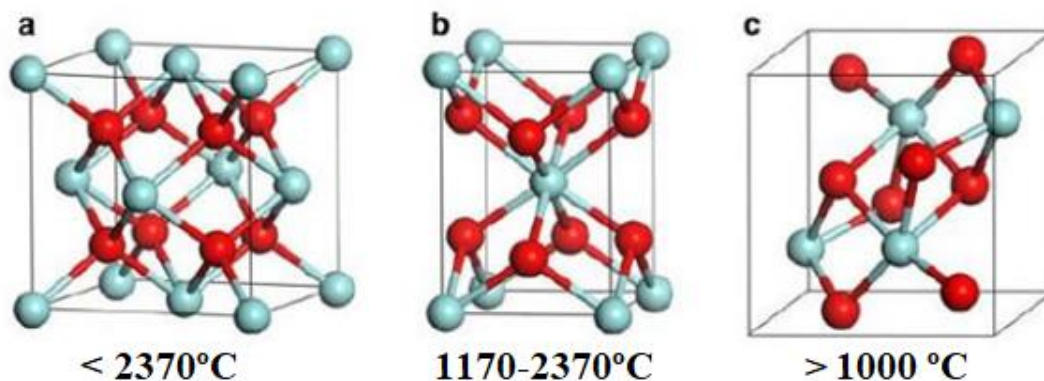


FIGURA 3.10: Possíveis estruturas cristalinas de ZrO_2 e temperatura de maior estabilidade: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclínica. Azul: átomos de Zr e vermelho: átomos de O. Adaptado de HAN e ZHU (2013).

Enquanto as fases cúbica e tetragonal apresentam o cátion Zr^{4+} coordenado a oito átomos de oxigênio, a monoclínica possui uma estrutura mais complexa, na qual o cátion está heptacoordenado e os ânions O^{2-} tri ou tetracoordenados, dispostos de maneira pouco simétrica na cela unitária. Essa

diferença entre as estruturas cristalinas acarreta em distintas propriedades ácido/base e disposição dos grupos hidroxila na superfície da zircônia³³.

BUENO et al. (2003) depositaram uma patente para síntese de catalisadores de Cu/m-ZrO₂ na conversão direta do etanol a acetato de etila com elevada seletividade. Posteriormente, Sato et al. (2013) publicaram um estudo comparando catalisadores de cobre suportado em zircônia em fase tetragonal, amorfa e monoclinica, sendo essa última com melhores seletividades para o acetato de etila, chegando até 80,5%⁴. Essa elevada seletividade foi justificada pelo par Cu⁰/Cu⁺ disponíveis em uma razão ótima, e pela elevada densidade de sítios básicos O²⁻ na superfície do suporte, devido a mobilidade de oxigênios do *bulk* para a superfície do suporte m-ZrO₂. Seguindo esse caminho, FREITAS et al. (2014) avaliaram o efeito do teor de cobre (5-30% em massa) na superfície de catalisadores de Cu/m-ZrO₂ para a reação conversão do etanol. Os melhores valores de seletividade foram obtidos para o teor de 10% de cobre, devido a melhor distribuição dos pares ativos Cu⁰/Cu⁺ na superfície do suporte óxido de zircônio⁵.

Em um estudo para avaliar o desempenho das fases amorfa, tetragonal e monoclinica da zircônia como suporte de catalisadores de Cu na reação de conversão de etanol a acetato de etila, SATO et al. (2013) obtiveram melhor seletividade para o acetato de etila nos catalisadores Cu/m-ZrO₂. O efeito positivo da fase monoclinica nesse trabalho também foi atribuído à alta concentração de sítios básicos O²⁻ na superfície, que mobilizam da superfície da zircônia para a nanopartícula de Cu, formando os sítios ativos Cu⁺/Cu⁰ responsáveis pela conversão do etanol a acetato de etila. Essa elevada presença de sítios básicos O²⁻ móveis foi a justificativa empregada por BI et al. no estudo da conversão de ácido fórmico em polimorfos de Au/m-ZrO₂, Au/a-ZrO₂ e Au/t-ZrO₂ para geração de gás hidrogênio em meio aquoso. O catalisador de ouro suportado em zircônia monoclinica foi o que apresentou maior atividade na reação.

BENSITEL et al. (1987) realizaram adsorção de metanol, CD₃OH e etanol em zircônia monoclinica a fim de compreender e atribuir via FTIR as espécies adsorvidas na superfície desse óxido, e os produtos de reação dessas espécies em atmosfera contendo CO₂. Observou-se, na adsorção de etanol, que a superfície da m-ZrO₂ induz a formação de espécies similares com diferentes

coordenações e – consequentemente – diferentes reatividades (Tabela 3.1). O etanol se adsorve em sítios Zr^{4+} de superfície na forma de etóxi monodentado e bidentado, observados nos comprimentos de onda $\nu_{as}(CCO)$ 1075 e 1055 cm^{-1} , respectivamente. Também foram caracterizados dois tipos de hidroxilas na superfície, em 3775 e 3670 cm^{-1} , sendo que apenas a última se mostrou reativa na formação de hidrogenocarbonatos, pela diminuição da banda $\nu(OH)$ durante a formação do produto.

HUSSEIN et al. (1991) monitoraram via FTIR o produto de desidratação do etanol em ZrO_2 (500) e TiO_2 (800). As espécies ativadas na superfície da zircônia após a adsorção de etanol foram identificadas e atribuídas conforme mostrado na Tabela 3.1.

Tendo em vista os trabalhos discutidos, a zircônia apresenta um papel fundamental como suporte em catalisadores heterogêneos. Seu uso se faz promissor na reação de conversão direta do etanol a acetato de etila, tanto em catalisadores a base de Cu quanto de Au, como será discutido na seção de Resultados.

TABELA 3.1: Relação das observações de FTIR para as espécies de etanol adsorvido em m- ZrO_2 presente na literatura. Nomenclatura: estiramento (ν) e *rocking* (ρ).

Número de onda (cm^{-1})		Modos de vibração
BENSITEL et al. ³⁶	HUSSEIN et al. ³⁷	
-	2965	$\nu(CH_3)_{as}$
-	2925	$\nu(CH_2)_{as}$
-	2860	$\nu(CH_3)_s$
1160/1100	1160/1120	$\rho(CH_3)$
1075/1055	1070	$\nu(CCO)_{as}$

3.5 - Contexto atual da conversão de etanol em Au/ ZrO_2

Em recente trabalho, RIBEIRO et al. (2018) estudaram catalisadores de Au/ ZrO_2 aplicados na conversão direta do etanol a acetato de etila, a fim de compreender o efeito do grau de recobrimento do suporte nas propriedades catalíticas. O catalisador com teor nominal de 5,01% de Au foi o

que proporcionou melhores resultados, alcançando rendimento próximo de 63% para acetato de etila a 200 °C, valor superior ao catalisador de Cu-Zn-Zr-Al-O classicamente empregado para essa reação. Além disso, observou-se elevada dependência da temperatura de tratamento na atividade do catalisador em reação. Com o aumento de temperatura de 200 até 600 °C, uma progressiva diminuição na atividade catalítica foi relatada.

Em experimentos de EXAFS, observou-se maior distância de ligação Au-Au quanto maior a temperatura do tratamento. Uma relação inversa foi obtida ao comparar a distância Au-Au com o TOF da reação, conforme mostra a Figura 3.11.

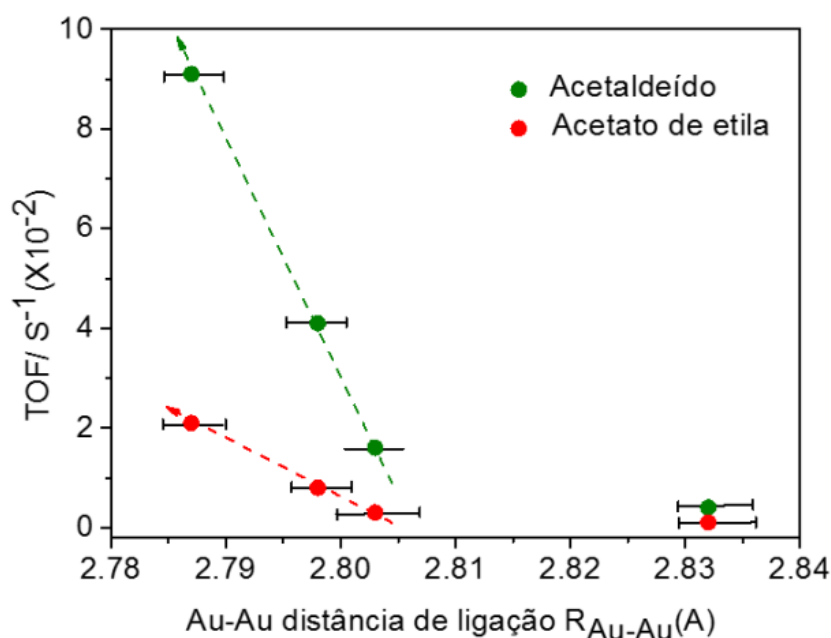


FIGURA 3.11: Correlação linear entre o TOF e a distância de ligação Au-Au para catalisadores Au/ZrO₂ tratados em diferentes temperaturas sob fluxo de He. Adaptado de RIBEIRO et al. (2018)¹⁰.

Experimentos de adsorção de CO monitorado por FTIR a 30 °C também indicaram mudanças na superfície do ouro quando variada a temperatura do tratamento. Em 200 °C observou-se apenas uma banda em 2106 cm⁻¹, atribuída ao CO adsorvido linear em sítios de Au⁰, enquanto que novas bandas em 2060 e 2010 cm⁻¹ surgem no espectro quando os catalisadores são tratados em temperaturas acima de 300 °C (Figura 3.12 esq.). Essas bandas novas são um indicativo de reconstrução da nanopartícula de ouro, promovidas pelo tratamento térmico, e serão discutidas

com mais ênfase na seção de resultados. Os dados de TEM mostraram que o tamanho médio das nanopartículas de ouro aumentou de 1,7 a 2,0 nm quando aumentado a temperatura de 200 e 600 °C (Figura 3.12 dir.).

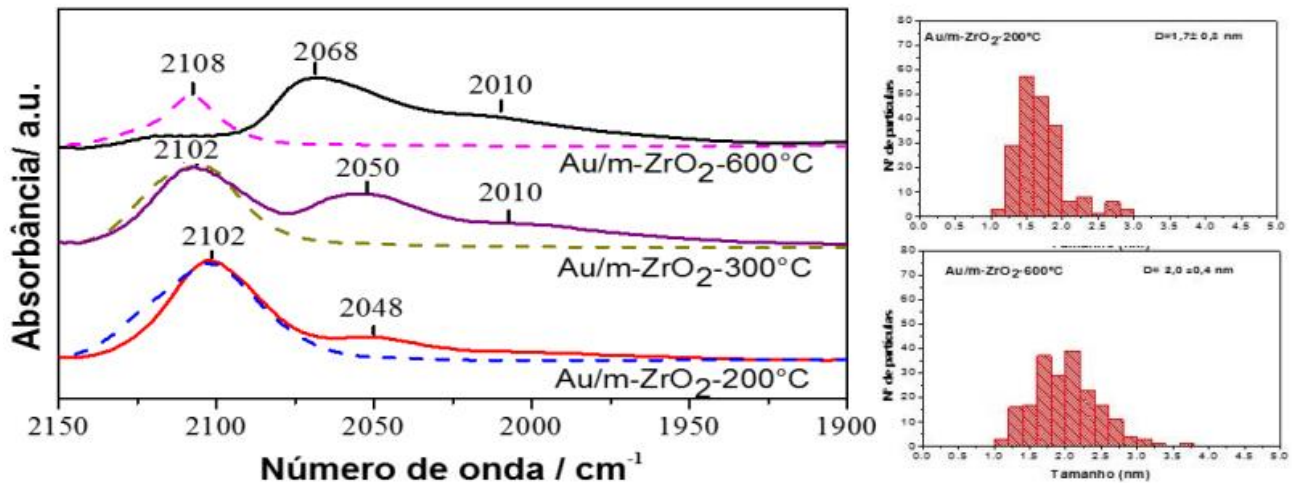


FIGURA 3.12: (Esq.) DRIFTS de adsorção de CO a -60 °C (linha tracejada) e a 30°C (linha contínua) em Au/m-ZrO₂ ativados em 200, 300 e 600 °C. (Dir.) Histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de Au/ZrO₂ ativados a 200 e 600 °C. Adaptado de RIBEIRO et al. (2018).¹⁰

No presente trabalho de mestrado, busca-se incorporar novas informações às anteriormente obtidas no nosso grupo por RIBEIRO et al. (2018) acerca das propriedades de superfície dos catalisadores de Au/m-ZrO₂ na reação de conversão direta de etanol a acetato de etila e propor, via espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectroscopia de excitação modulada (MES), o mecanismo envolvido na reação partindo da elucidação dos sítios e espécies ativas na superfície do catalisador.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Reagentes e gases utilizados

TABELA 4.1: Reagentes e gases utilizados em experimentos

Reagente/Gás	Fórmula	Marca
Ácido tetracloroaurico triidratado	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Audrich
Hidróxido de sódio	NaOH	Sigma-Audrich
Zircônia monoclinica	$m\text{-ZrO}_2$	Saint-Gobain NorPro
Etanol absoluto	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	J. T. Baker
Hélio (99,9%)	He	White Martins
Hidrogênio (99,9%)	H_2	White Martins
Argônio (99,9%)	Ar	White Martins
Acetato de etila	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Sigma-Audrich
Monóxido de carbono (99%)	CO	AGA
Água deuterada (99,9%)	D_2O	Sigma-Audrich
Acetaldeído (99,5%)	CH_3CHO	Sigma-Audrich

4.2 - Preparo dos catalisadores de Au/ZrO₂

Os catalisadores de ouro suportados em zircônia monoclinica com teor nominal de Au de 2,5% m/m foram preparados pelo método de deposição-precipitação³⁹. Foi adicionado em um balão solução de 0,216 g de ácido tetracloroáurico triidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em 400 mL de água deionizada. O pH da solução foi ajustado em 6 adicionando solução 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio. Em seguida, adicionou-se 4,875 g de zircônia monoclinica, causando queda no pH do meio, que foi ajustado novamente com a solução de NaOH. O sistema foi agitado por 4h em temperatura ambiente e filtrado com sucessivas lavagens de água deionizada. O sólido obtido foi então seco por 24h em temperatura ambiente.

4.3 - Análises e sistema experimental

4.3.1 - Tratamento empregado para ativação dos catalisadores

Para cada análise, as amostras de Au/m-ZrO₂ e m-ZrO₂ pura foram submetidas a um tratamento térmico para ativação, no qual consiste em uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 1 hora sob fluxo de gás hélio, com vazão volumétrica de 40 mL min⁻¹, seguido por uma etapa de redução em gás hidrogênio (20 mL min⁻¹) por 1 hora. Foram empregados dois tipos de tratamento para cada análise, com diferença na temperatura final da rampa de aquecimento (200 e 500 °C) em He. As análises com zircônia pura foram feitas apenas em tratamento a 200 °C (Figura 4.1A).

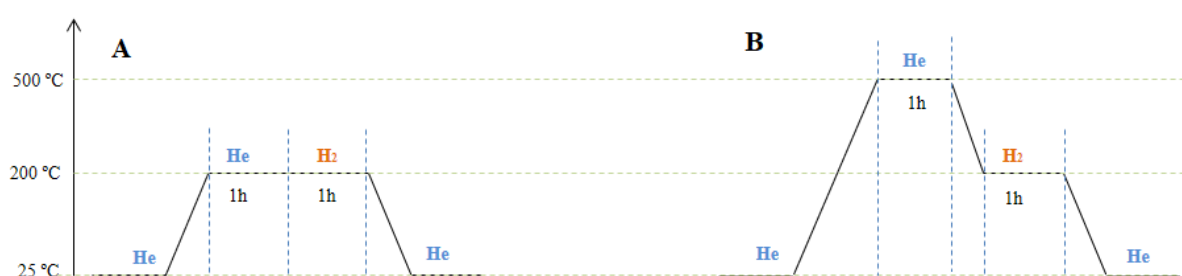


FIGURA 4.1: Representação dos dois tipos de tratamento para ativação das amostras analisadas.

Ao longo do texto, a nomenclatura para as amostras de Au/m-ZrO₂ ativadas em 200 e 500 °C serão representadas como 200Au/ZrO₂ e 500Au/ZrO₂, respectivamente.

4.3.2 - Adsorção de CO monitorado via DRIFT

As medidas de adsorção de CO foram efetuadas no laboratório de infravermelho no Departamento de Engenharia Química (DEQ) – UFSCar, em um espectrofotômetro Nicolet 4700 Nexus FT-IR da Thermo Fischer Scientific com detector MCT criogênico e uma cela comercial Harrick de DRIFTS de alta temperatura (Figura 4.2). Os espectros foram obtidos em intervalos de tempo pré-estabelecidos, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, em uma janela de CaF₂ com extensão de 4000 a 1000 cm⁻¹.



FIGURA 4.2: Cella de DRIFT Harrick de alta temperatura.

A adsorção de CO foi realizada em temperatura ambiente de 20 °C, com vazão volumétrica de CO de 2 mL min⁻¹ nas amostras previamente tratadas. Os espectros foram coletados até atingido o equilíbrio na cela, onde não se observou mais variação na intensidade dos sinais. Em seguida, cessou a entrada de CO e iniciou a dessorção sob vazão de 40 mL min⁻¹ de gás hélio na temperatura de adsorção. Os espectros foram coletados em intervalos de tempo pré-estabelecidos. O *background* da análise foi tomado com o catalisador.

4.3.3 - Adsorção de etanol monitorada via DRIFT

As condições instrumentais seguiram conforme descrito no experimento de adsorção de CO. Para a adsorção de etanol, um saturador contendo etanol absoluto foi borbulhado sob vazão volumétrica de 40 mL min⁻¹ de hélio como gás de arraste, e foram coletados espectros DRIFT do perfil de adsorção em intervalos de tempo pré-estabelecidos nas amostras previamente tratadas, até atingido o equilíbrio na cela. Em seguida iniciou-se a dessorção, com seu perfil monitorado após submeter as amostras em vazão de 40 mL min⁻¹ de He em diferentes temperaturas, variando de 20 até 400 °C. O *background* foi realizado usando o catalisador, de forma a descontar as bandas estruturais.

4.3.4 - Análises de c-MES da reação do etanol

As análises de espectroscopia de excitação modulada foram realizadas em conjunto com o Instituto de Desarrollo Tecnológico para la

Industria Química (INTEC) da Universidad Nacional del Litoral (UNL), onde uma cela de DRIFT comercial Harrick (Figura 4.2) foi montada dentro de um espectrofotômetro Thermo Nicolet 8700 com detector MCT criogênico. Os espectros DRIFT resolvidos no tempo foram obtidos no modo cinético e *rapid scan* com resolução de 4 cm^{-1} , com velocidade de aquisição de até 1 espectro/0,39 s. Um espectrômetro de massas (Pfeiffer, QMS 200 Prisma Plus) foi conectado na saída da cela a fim de monitorar os reagentes e produtos na fase gás. O sistema para geração de etanol foi montado onde He (1 mL min^{-1}) é borbulhado em um saturador contendo etanol absoluto em temperatura de $36,8\text{ °C}$ controlada por um banho termostático, gerando uma vazão volumétrica de $0,2\text{ mL min}^{-1}$ de etanol. Essa corrente é alimentada com Ar ($18,8\text{ mL min}^{-1}$) e direcionada para a cela de DRIFT, contendo o catalisador previamente tratado *in situ*, por uma válvula eletrônica de 10 vias (Figura 4.3). A pressão parcial de $7,39\text{ kPa}$ de etanol nesse sistema foi calculada através da equação de Antonie abaixo.

$$\ln P_{EtOH} = A - \frac{B}{(T + C)} \quad (4.1)$$

Sendo T a temperatura no saturador, P_{EtOH} a pressão parcial de etanol e A, B e C os coeficientes para o etanol na equação de Antonie, que na faixa de 3 a 96 °C assumem os valores segundo RIBEIRO et al. (2018): 16,895; 3795,170 e 230,918 respectivamente.

Após o pré-tratamento para ativação, a amostra foi submetida a vazão constante de etanol ($0,2\text{ mL min}^{-1}$) a 100 °C por 30 minutos até atingir o estado estacionário das espécies na superfície do catalisador, necessário para aplicar a metodologia c-MES. O estímulo para realizar a modulação em concentração foi em fluxo de Ar com vazão volumétrica de 20 mL min^{-1} . A troca da entrada dos gases na cela, EtOH(1%)/He/Ar a Ar puro, ocorreu via válvula monitorada eletronicamente (Vici-Valco instruments) de fluxo contínuo, que evita queda de pressão durante as trocas. Essa válvula foi sincronizada com o espectrômetro mediante um PC.

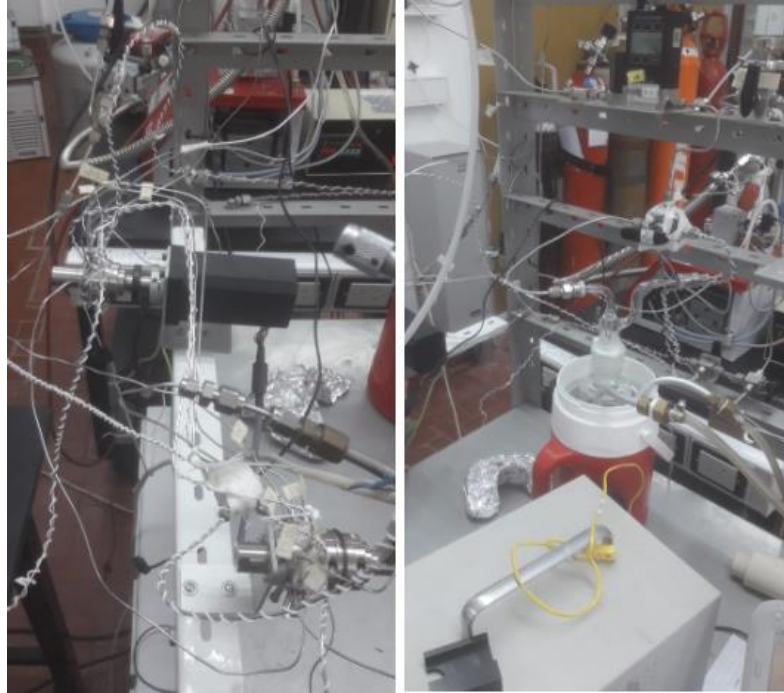


FIGURA 4.3: (esq.) Válvula eletrônica de 10 vias acoplada no FTIR e (dir.) sistema montado para arraste de etanol.

O *background* foi tomado com a cela de análise vazia (sem catalisador), a fim de se eliminar apenas a influência da atmosfera da cela na análise. Os espectros de c-MES foram obtidos a cada 3 segundos, logo após 5 períodos de modulação, em temperaturas de 200, 225 e 250 °C, com períodos de troca de gases de 2, 3 e 5 minutos para cada temperatura.

A metodologia PSD para demodulação dos espectros obtidos foi implementada utilizando o programa livre Octave GLP³⁸. A partir dos resultados de c-MES, se obtém a absorvância em função do número de onda e do tempo: $A(\lambda, t)$, que pode ser representada por uma matriz $A_{(m \times n)}$, onde o elemento $A_{i,j}$ é o valor de absorvância para o número de onda na posição i e o tempo na posição j . Posteriormente, é construído a função seno, representada por um vetor de tamanho n :

$$f = \text{sen}(k\omega t + \phi_k^{PSD}) \quad (4.2)$$

Onde o tempo t pode ser escrito como o produto do elemento j pelo passo de tempo Δt :

$$t = (j - 1)\Delta t; j = 1, 2 \dots n \quad (4.3)$$

Assumindo a frequência angular $\omega = 2\pi/T$, a Equação 4.1 assume a forma após substituir os termos ω e t :

$$f = \text{sen}\left(\frac{2\pi k(j-1)}{n} + \phi_k^{PSD}\right) \quad (4.4)$$

Ao adotar $k = 1$ (frequência fundamental), se elege um ângulo de fase ϕ_k^{PSD} e se multiplica a função por cada fila da matriz $A(\lambda, t)$:

$$P(\lambda, t) = \bar{P}_{m \times n} = \bar{A}_{m \times n} * f_{n \times 1} \quad (4.5)$$

Integrando o produto obtido na Equação 4.4 no tempo:

$$A_1(\lambda, \phi_1^{PSD}) = \int_0^T P(\lambda, t) dt \quad (4.6)$$

O cálculo representado pela Equação 4.5 se repete para os ângulos de fase de 0 até 360°, obtendo uma matriz $A(\lambda, \phi_1^{PSD})$, que representa os espectros em função do ângulo de fase. Dessa forma, os espectros obtidos no domínio do tempo são convertidos ao domínio da fase.

4.4 – Simulações teóricas e cálculos computacionais

Os modelos para o catalisador Au/m-ZrO₂ e as possíveis espécies presentes em sua superfície foram criados e pré-otimizados em geometria utilizando o *software* livre Avogadro®⁵⁷, utilizando como base UFF. As coordenadas geométricas obtidas na primeira etapa foram adicionadas no arquivo de entrada (*input*) do programa TmoleX para a segunda otimização em geometria por DFT, sendo def-SVP utilizado como base e B3-LYP como funcional. O sistema com coordenadas otimizadas foi então aplicado no *input* para cálculo de frequências. Os parâmetros utilizados foram os mesmos da etapa de otimização de geometria. As frequências vibracionais obtidas na região de 4000 a 400 cm⁻¹ foram, então, utilizadas para simular o espectro FTIR teórico e comparadas com as frequências obtidas experimentalmente.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção são apresentados os resultados e discussões referentes às caracterizações por FTIR adsorção/dessorção de moléculas sonda no catalisador Au/m-ZrO₂, bem como o mecanismo proposto, com base nas informações obtidas, para a reação de desidrogenação de etanol a acetato de etila na superfície do mesmo.

5.1 - Caracterizações de superfície por FTIR

5.1.1 - Adsorção e dessorção de CO em Au/m-ZrO₂ monitorado via DRIFT

Conforme visto, o espectro FTIR da adsorção de CO provém informações sobre a densidade eletrônica do átomo metálico - e os arredores - em que essa molécula está ligada a partir da frequência e deslocamento em que a banda de estiramento C-O se encontra, sendo uma técnica amplamente empregada para caracterizar superfícies nanoestruturadas. Para o caso de superfícies contendo nanopartículas de ouro, diversos trabalhos publicados já identificaram e atribuíram espécies de ouro iônico e metálico por meio da adsorção de CO, onde se destacam Au³⁺, Au⁺, Au⁰ e Au⁻. Segundo GRUNWALDT et al. (1999) e MEYER et al. (2007), as espécies catiônicas de ouro, quando interagidas com monóxido de carbono (Au^{x+}-CO; x = 1 ou 3), são observáveis nos comprimentos de onda de 2210 até 2120 cm⁻¹ para a vibração ν C-O. Quando adsorvido linearmente em Au⁰, a banda referente ao ν C-O sofre um deslocamento para menores energias devido ao efeito de retrodoação dos orbitais 5p do ouro aos orbitais 2 π^* do CO, sendo observada na faixa de 2120-2090 cm⁻¹. Devido a essa tendência observada na retrodoação ouro-CO, as bandas presentes na região de 2090-2000 cm⁻¹ são comumente atribuídas a espécies aniônicas, Au ^{δ^-} , na superfície do catalisador^{32,40}. Essa atribuição vem de modo *a priori*, ou seja, uma prova fundada unicamente na razão, carecendo de comprovações experimentais. Por esse motivo, ainda há pouco consenso acerca da natureza química dessas espécies^{42,43}. Por fim, abaixo de 2000 cm⁻¹ é a região onde mais comumente são

encontradas as espécies de CO ligado em ponte com dois, ou mais, átomos metálicos.

A Figura 5.1 mostra os espectros DRIFT do perfil de dessorção em He de CO no catalisador Au/m-ZrO₂ tratado em 200 e 500 °C, logo após 60 minutos de adsorção. Apenas bandas referentes ao modo de vibração de ν C-O aparecem na região selecionada de 2220 a 1900 cm⁻¹.

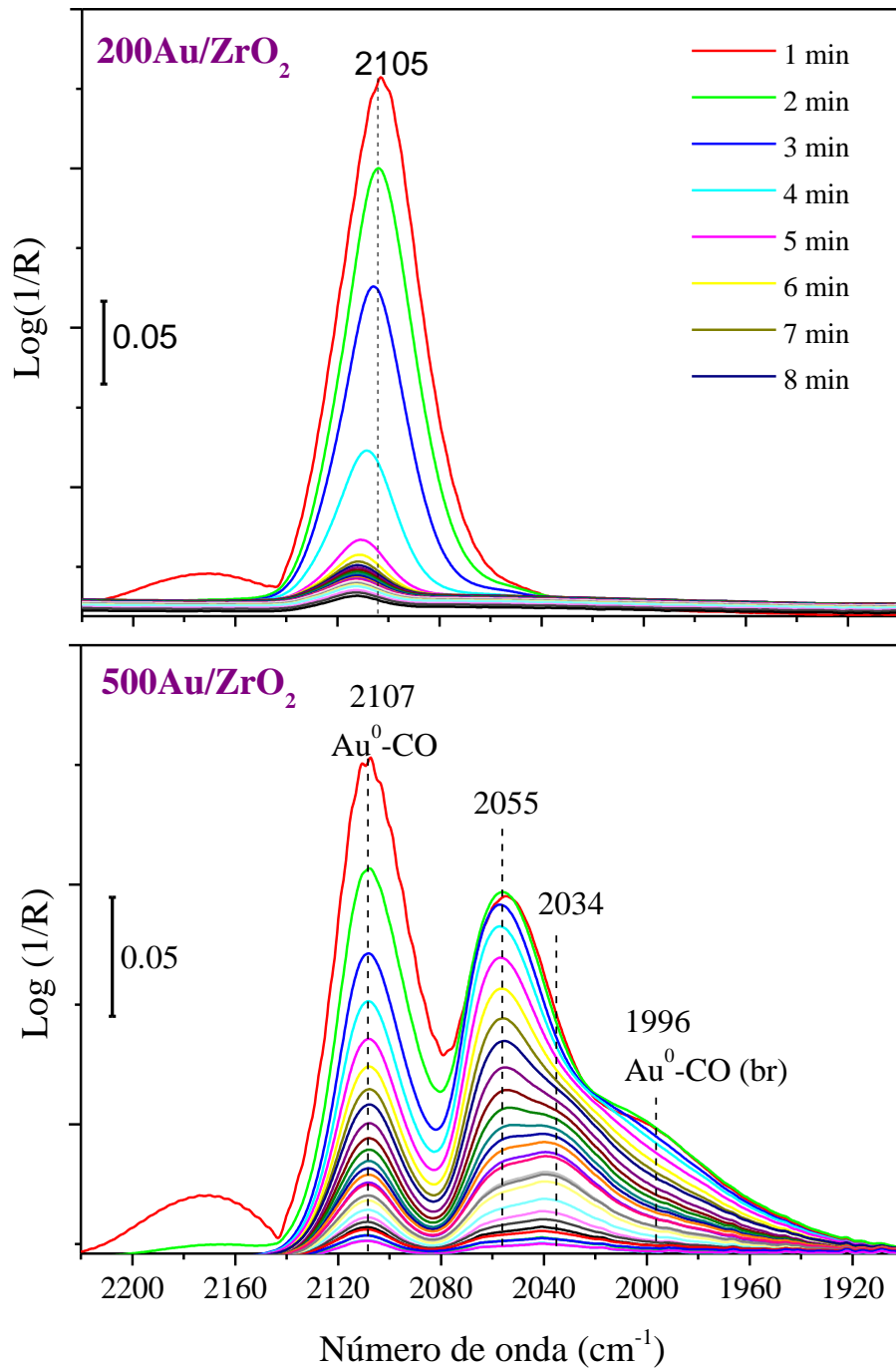


FIGURA 5.1: Espectros DRIFT ao longo do tempo de dessorção em He do CO adsorvido no catalisador Au/m-ZrO₂, tratado em He a 200 °C (acima) e 500 °C (abaixo).

Comparando os dois espectros da Figura 5.6, nota-se que não há átomos de ouro com densidade eletrônica positiva (Au^{δ+}) ligados ao CO, visto a inexistência de bandas na região de 2210-2120 cm⁻¹ do espectro de ambos os catalisadores. Porém, observa-se claramente uma mudança na natureza dos sítios ativos das nanopartículas de ouro, quando variada a temperatura do pré-tratamento nos catalisadores. Na amostra tratada a 200 °C, apenas uma banda, referente ao CO adsorvido linearmente nas partículas de ouro metálico, é observada em 2105 cm⁻¹. Essa banda é deslocada para maiores energias (2105-2112 cm⁻¹), devido ao rompimento das interações dipolo-dipolo das moléculas de CO próximas, ao longo do tempo de dessorção. Com 1 minuto de dessorção sob fluxo de He ainda se observa resquícios de CO gasoso na cela, devido ao ombro característico em 2170 cm⁻¹ e as contribuições do espectro rotacional, visto que moléculas adsorvidas não possuem liberdade de rotação. Um perfil mais complexo para o CO adsorvido é observado no espectro da amostra tratada a 500 °C (Figura 5.1, abaixo). Além da banda referente ao Au⁰-CO linear em 2107 cm⁻¹, surgem outras bandas em 2055, 2034 e 1996 cm⁻¹. Essa última atribuída ao CO adsorvido em ponte com dois átomos metálicos (Figura 5.2 B), conforme o trabalho realizado por GRAVEJAT et al. (2007).

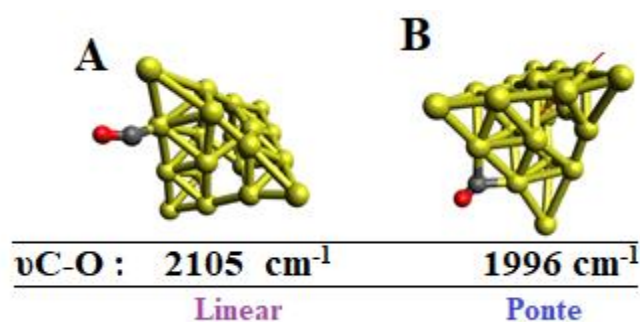


FIGURA 5.2: Representação dos modos com que o CO se adsorve em um modelo de *cluster* de Au₂₀ (A) adsorção linear e (B) em ponte com dois Au. Esfera cinza: átomo de C; esfera vermelha: átomo de O; esfera amarela: átomos de Au⁰.

O aparecimento de bandas referentes ao CO coordenado em ponte apenas no tratamento a 500 °C indica uma NP de ouro com superfície diferente da

sondada por CO no tratamento à 200 °C, uma vez que a coordenação em ponte é favorecida em superfície com menos defeitos, como regiões de bordas e quinas. Da mesma forma, a adsorção do CO linear é favorecida em superfícies ricas em defeitos, como aparenta ser o caso da NP no catalisador tratado à 200 °C onde apenas essas espécies são observadas no espectro, conforme esquematizado na Figura 5.3. A modificação das superfícies de NPs metálicas ou reconstrução, como também é chamada, é um processo bem conhecido em NPs de Pd. No trabalho pioneiro publicado por HARRISON et al. (1990) na adsorção de CO em Pd (110), é mostrado via FTIR a formação de CO em ponte após a reconstrução da NP, assim como o observado para os catalisadores Au/m-ZrO₂ nesse trabalho. RIBEIRO et al. (2018) mostrou que, nas temperaturas de tratamento de 200 a 600 °C dos catalisadores Au/m-ZrO₂, há um grande aumento no número de coordenação do Au, de 4,857 a 5,871 respectivamente, porém os dados de microscopia não indicaram uma grande mudança do tamanho das NPs, variando de 1,7 a 2,0 nm, respectivamente. Esses resultados corroboram com a ideia inicial de que a temperatura de pré-tratamento induz a reconstrução das NPs de ouro na superfície dos catalisadores. Nesse sentido, cálculos estatísticos pelo método de Monte Carlo para modelos de Au/MgO também mostraram variações no número de coordenação do ouro quando variada a temperatura de pré-tratamento⁴⁵.

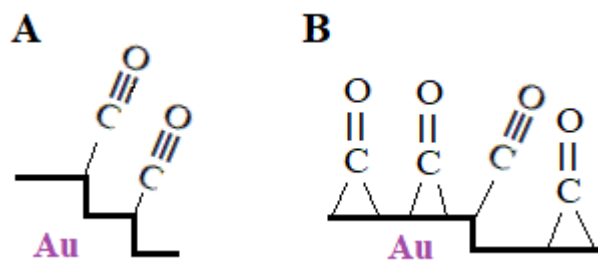


FIGURA 5.3: Esquema para a forma com que o CO se adsorve nos diferentes sítios ativos das NPs de Au tratadas em He a 200 °C (A) e 500 °C (B).

As bandas observadas em 2055 e 2034 cm⁻¹, presentes na Figura 5.1 (acima) são constantemente atribuídas ao CO adsorvido linearmente em sítios de ouro com densidade de carga negativa, Au^{δ-} 32,42,44. Porém, visto que os catalisadores menos ativos para a conversão do etanol são os tratados em maiores temperaturas¹⁰, essa atribuição não corresponde aos resultados do catalisador em

reação. Logo, se essas espécies realmente fossem $\text{Au}^{\delta-}$, seria esperado um efeito contrário ao observado em reação, devido alta densidade eletrônica das NPs de ouro. Levando em consideração os estudos feitos por HARRISON et al (1990), IWASAWA et al. (1997) e RIBEIRO et al. (2018), as espécies observadas em 2055 e 2034 cm^{-1} podem ser atribuídas ao CO adsorvido em ponte em sítios de Au^0 coordenativamente insaturados, enquanto que a banda em 1996 cm^{-1} é referente ao CO em ponte em Au^0 , com maior quantidade de átomos em sua vizinhança. Esses sítios são formados durante a reconstrução das NPs dos catalisadores Au/ZrO_2 tratados em temperaturas superiores a 300 °C.

5.1.2 - Estudos DRIFT *in situ* da adsorção e dessorção de etanol

Nessa seção será apresentado os resultados de DRIFTS e c-MES usando etanol como molécula sonda da superfície da zircônia pura, para compreender como o etanol é ativado nesse suporte, e no catalisador Au/m-ZrO_2 , a fim de elucidar as espécies ativas envolvidas na reação de conversão direta de etanol a acetato de etila. Com base nessas informações será proposto o mecanismo para a reação na superfície dos catalisadores Au/m-ZrO_2 .

5.1.2.1 - Efeito do suporte m- ZrO_2

A zircônia monoclinica pura não possui atividade catalítica para desidrogenação do etanol a acetato de etila, porém seu uso como suporte de nanopartículas metálicas, como cobre e ouro, vem ganhando destaque devido aos altos rendimentos obtidos para acetaldeído e acetato de etila para essa reação, quando comparado a outros suportes. Assim, foi monitorado via DRIFTS a adsorção/dessorção de etanol como molécula sonda na superfície da zircônia monoclinica pura (Figura 5.4), a fim de compreender o papel desse suporte na reação de desidrogenação do etanol. A relação completa das bandas observadas e suas atribuições estão disponíveis na Tabela 5.1.

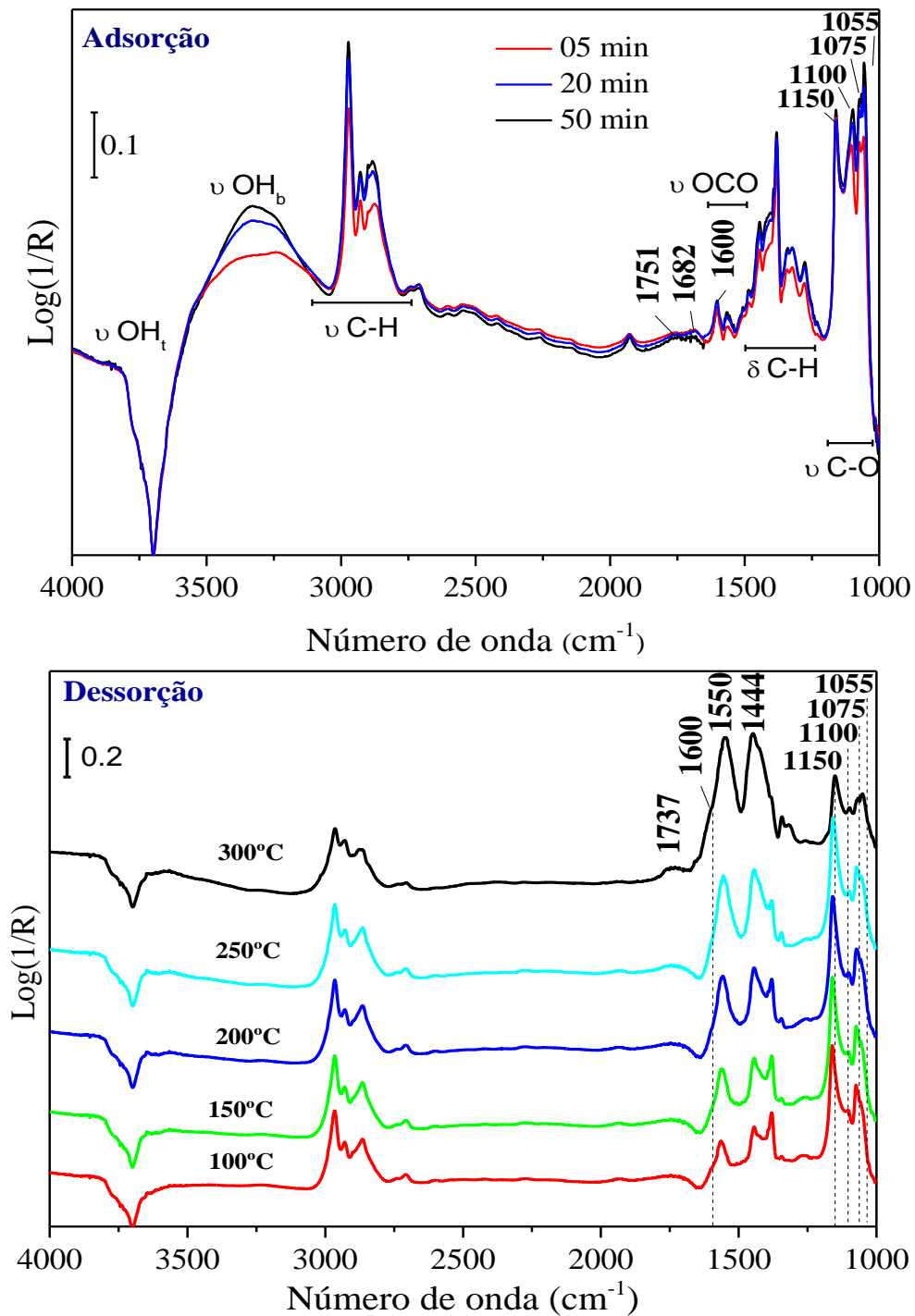
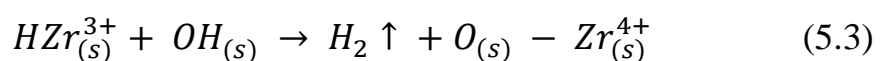
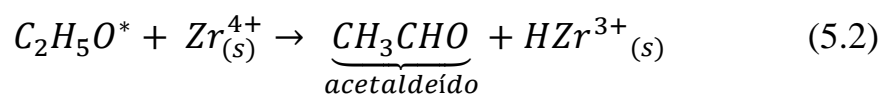
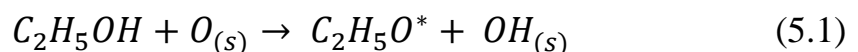


FIGURA 5.4: Espectros DRIFT de $m\text{-ZrO}_2$ em (acima) adsorção de etanol ao longo do tempo em 20 °C de análise e (abaixo) dessorção sob fluxo de He em diferentes temperaturas de análise.

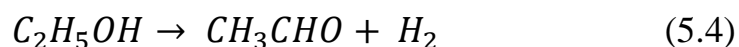
Os cátions $\text{Zr}^{\delta+}$ coordenativamente insaturados de superfície apresentam orbitais livres aceptores de elétrons (ácidos de Lewis) que vão acomodar o oxigênio do etanol, como pode ser observado no espectro de adsorção

em temperatura ambiente (Figura 5.4 acima), em que o etanol se adsorve na zircônia na forma de etóxido, nos sítios ativos $Zr^{\delta+}$ de superfície, conforme mostrado nas intensas bandas características em 1050 e 1070 cm^{-1} , referentes ao modo ν CCO das espécies etóxido adsorvidas em um sítio $Zr^{\delta+}$ (monodentado) e em dois sítios $Zr^{\delta+}$ adjacentes (bidentado) respectivamente, conforme atribuído por HUSSEIN et al. (1991). Também pode ser visto, em menor intensidade, o etanol molecular fisissorvido em 1276 cm^{-1} , referente à deformação O-H (δ OH) da hidroxila no álcool. Visto que o *background* da análise foi feito com o catalisador, observa-se o consumo das hidroxilas terminais da superfície da zircônia pela banda negativa em 3700 cm^{-1} (ν OH_t), em detrimento da formação de hidroxilas interagindo por ligações de hidrogênio, devido ao aumento de intensidade da banda larga de 3550-3080 cm^{-1} (ν OH_b), ao longo da adsorção de etanol. Essas observações mostram que o etanol se adsorve nos sítios $Zr^{\delta+}$ de baixa coordenação da zircônia na forma de etóxido, e essas espécies interagem, por meio de ligações de hidrogênio, com os grupos hidroxila da superfície do suporte.

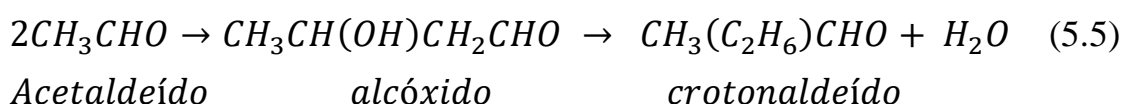
Nota-se também produtos fruto da competição dos processos de desidrogenação e desidratação, nas bandas em 1751, 1682 e 1600 cm^{-1} , referentes ao modo ν C=O de aldeídos, ν C=O do crotonaldeído e ν C=C de eteno e crotonaldeído, respectivamente, segundo atribuição de CHAGAS et al. (2018). O acetaldeído referente a banda em 1751 cm^{-1} é produto da desidrogenação do etanol, processo pouco favorecido frente a desidratação visto a baixa intensidade da banda, e segue o mecanismo proposto por HUSSEIN et al. (1991), onde o etanol se adsorve na forma de etóxido por eliminação do H- α do etanol pelo grupo básico O^{2-} de superfície (Equação 5.1), seguido por outro passo de eliminação H- α na forma de hidreto pelo sítio ácido Zr^{4+} de superfície, formando acetaldeído (Equação 5.2). Por fim, restauração da ligação Zr-O da rede da zircônia pela reação entre as espécies hidrogenadas OH^- e HZr^{3+} formando $H_{2(g)}$ (Equação 5.3):



A reação global fica, portanto:



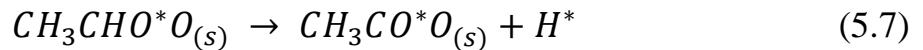
Também observa-se bandas atribuídas ao crotonaldeído em 1682 (ν C=O) e 1600 cm^{-1} (ν C=C). Sua formação ocorre pela condensação aldólica do acetaldeído (Equação 5.2), onde se observa tanto a desidrogenação para formação do aldeído quanto a desidratação para a condensação desse em crotonaldeído (Equação 5.5).



Para os espectros de dessorção, pode-se observar uma tendência nas espécies que são consumidas/geradas no aumento da temperatura. As bandas presentes na região de estiramentos C-O em 1050, 1070, 1100 cm^{-1} vão gradualmente sendo consumidas para a formação de duas novas bandas em 1550 e 1444 cm^{-1} , referentes ao modo ν OCO - assimétrico e simétrico de espécies acetato respectivamente, até atingido um equilíbrio entre essas espécies e os etóxidos na superfície da zircônia. Os grupos OH de superfície se mantêm negativos ao longo de toda a dessorção, indicando que os átomos de H formados na conversão do etóxido ao acetato são liberados na forma de gás hidrogênio e não ativados na superfície.

considerando a discussão feita por UENO et al. (1971) sobre a decomposição de metanol em ZnO e os resultados discutidos acima, pôde-se propor o mecanismo envolvido na formação do acetato a partir da desidrogenação dos etóxidos adsorvidos, conforme descrito nas Equações 5.6 – 5.8. O etóxido ativado nos sítios $Zr^{\delta+}$ reage com as hidroxilas adjacentes de superfície em um processo de desidrogenação, que é repetido para abstração do último hidrogênio α pelos sítios básicos da rede, O^{2-} , e consequente formação do íon acetato:





Por fim, a reação dos hidrogênios produzidos na etapa de formação do etóxido e do acetato, conforme as equações 5.1 e 5.8-9, respectivamente:



Assim como no espectro de adsorção de etanol da Figura 5.4, na dessorção se observa os produtos da rota desidrogenativa e de desidratação do etanol na zircônia, pela banda em baixa intensidade de acetaldeído em 1737 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$) e a banda de eteno em 1600 cm^{-1} ($\nu\text{ C=C}$), como um ombro da banda 1550 cm^{-1} de acetatos. Ambos os caminhos reacionais para a conversão do etanol são pouco favorecidos na superfície da zircônia pura, onde predominam sítios ácidos/básicos de Lewis, assim como ácidos de Brønsted nas hidroxilas superficiais. Portanto, se faz necessário a adição de nanopartículas metálicas com características redox, como as de cobre e ouro, para favorecer a desidrogenação do etanol a acetato de etila, justamente um processo de oxidação.

Devido à dominância de espécies acetatos na superfície da zircônia – e outros óxidos - em temperaturas ótimas para a reação de conversão de etanol, alguns trabalhos atribuem essas espécies como ativas e intermediárias para formação de produtos como acetaldeído, ácidos carboxílicos e metano/CO, conforme os trabalhos publicados por HUSSEIN et al. (1991), YEE et al. (1999), BENSITEL et al. (1987) e UENO et al. (1971). Porém, para confirmar essa atividade, se faz necessário de experimentos de excitação modulada por concentração (c-MES) conforme será abordado na próxima seção.

a) c-MES de etanol em m-ZrO₂

Conforme visto, para realizar o experimento de c-MES de etanol em m-ZrO₂, é necessário que o sistema esteja em estado estacionário para que apenas as pequenas variações na concentração das espécies na superfície da zircônia sejam sensíveis ao método. Para essa finalidade, realizou-se a adsorção de etanol ($0,2\text{ mL min}^{-1}$) em m-ZrO₂ por 30 minutos a $100\text{ }^\circ\text{C}$, com espectros

sendo coletados a cada 3,93 segundos. A Figura 5.5 mostra a evolução de intensidade, ao longo do tempo de adsorção, das bandas selecionadas em 3688 cm^{-1} (νOH terminal), 3535 cm^{-1} (νOH ligado por ligações de H), 1762 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$ de acetil), 1157 cm^{-1} ($\rho\text{C}-\text{C}/\nu\text{C}-\text{O}$ de etóxido monodentado) e 1101 cm^{-1} ($\rho\text{C}-\text{C}/\nu\text{C}-\text{O}$ de etóxido bidentado).

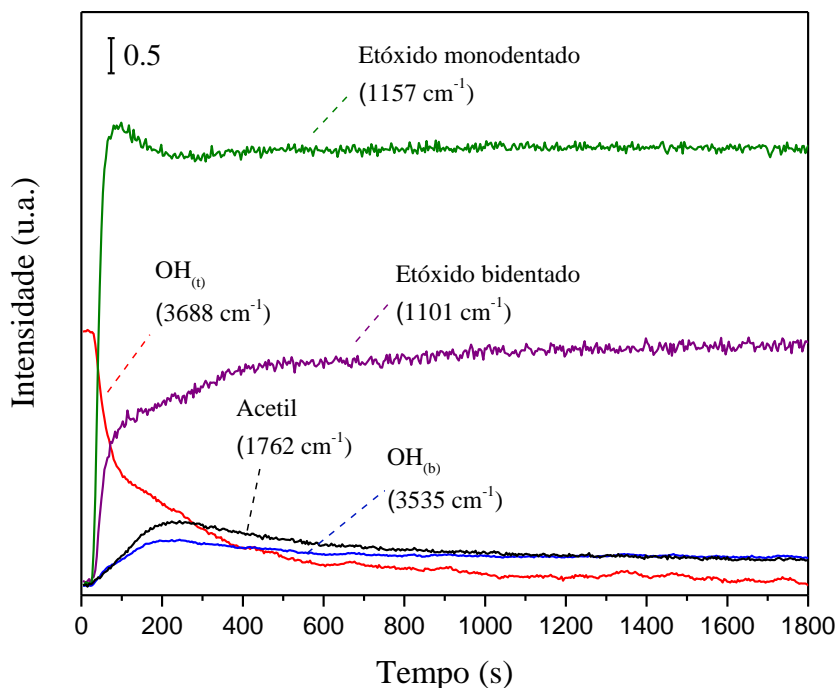


FIGURA 5.5: Evolução temporal dos sinais IV durante a adsorção de etanol ($0,2\text{ mL min}^{-1}$) em $m\text{-ZrO}_2$ logo para as bandas referentes as espécies etóxido monodentado e bidentado (1157 e 1101 cm^{-1} respectivamente), hidroxilas terminais e interagidas por ligações de hidrogênio (3688 e 3535 cm^{-1} respectivamente) e espécies acetil (1762 cm^{-1}).

Analisando a Figura 5.5, nota-se que o equilíbrio na cela é atingido por volta de 1200 segundos de adsorção, onde há pouca variação na intensidade dos sinais monitorados. No início da análise, até aproximadamente 600 segundos, nota-se um perfil de consumo das espécies presentes na superfície da zircônia, onde se destaca a rápida formação de espécies etóxido, que na forma monodentada atinge o máximo de intensidade em 100 segundos na mesma proporção que as hidroxilas terminais (3688 cm^{-1}) decaem de intensidade, indicando a saturação da superfície por essas espécies, visto também o aumento de interações por ligações de hidrogênio das hidroxilas com o etóxido monodentado adsorvido na superfície.

É interessante comparar o perfil dos sinais das duas espécies de etóxido, monodentado e bidentado, que apresentam diferenças na região inicial de 0-200 segundos de adsorção. Como pode ser visto, o etóxido bidentado apresenta evolução de sinal positiva ao longo do tempo até atingir o equilíbrio, enquanto a espécie monodentada é formada e uma parcela consumida em torno de 120 segundos até o equilíbrio. A formação das espécies acetil, assim como as hidroxilas ligadas (OH_b) já discutidas, se mostram relacionada justamente com o perfil da espécie monodentada. Conclusão semelhante foi obtida por Bensitel et al. (1987) ao estudar a adsorção de CO_2 e etanol em ZrO_2 via FTIR, onde observou que as espécies de etóxido monodentado, denominadas como espécies tipo I, são as responsáveis pela formação de hidrogenocarbonatos na superfície da zircônia, enquanto que as espécies bidentadas (espécies tipo II) não apresentam atividade para a reação.

Os espectros DRIFT discutidos no início dessa seção mostraram como ocorre a ativação do etanol na zircônia, porém é impossível distinguir entre espécies ativas e espectadoras na adsorção/dessorção. Essa informação é fundamental para proposta do mecanismo envolvido na superfície do suporte. Por essa razão, foi realizado experimentos de c-MES na temperatura de reação (200 °C), a fim de investigar a reatividade das espécies adsorvidas durante ciclos completos de 10 minutos de troca (1%) etanol/Ar a Ar puro, conforme mostrado na Figura 5.6. Os ciclos de 4 e 6 minutos estão disponíveis na Figura 1A dos Apêndices.

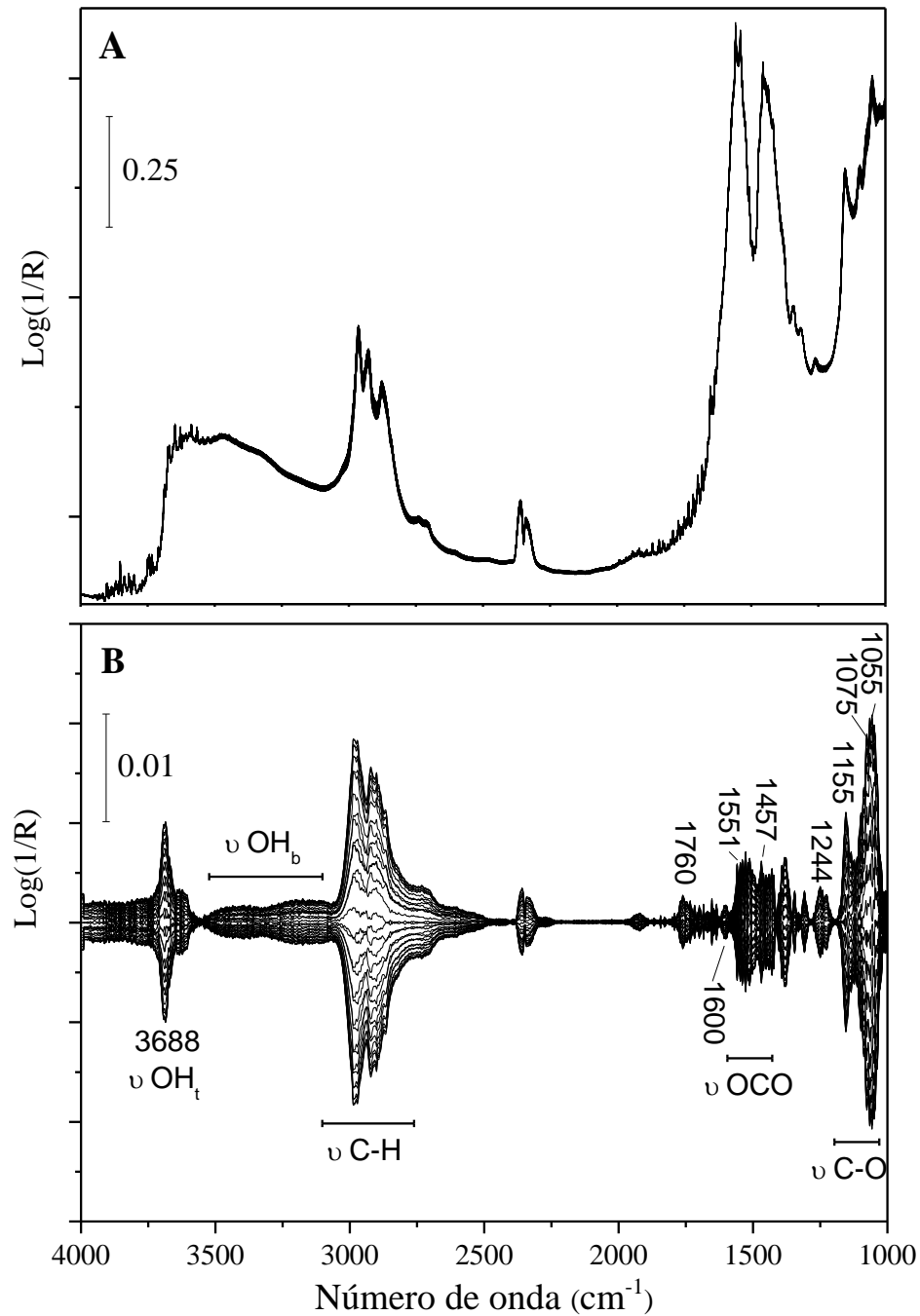


FIGURA 5.6: (A) Espectros DRIFT no domínio do tempo para um ciclo completo (10 minutos) de c-MES de etanol em m-ZrO₂ a 200 °C e (B) espectros no domínio da fase após aplicar a demodulação PSD.

Ao comparar os dois espectros da Figura 5.6 observa-se que as bandas em 1551 e 1457 cm⁻¹, referentes as espécies acetato, são as mais intensas no espectro com domínio no tempo, porém quase indetectáveis no espectro com domínio na fase. Logo que são formadas, as espécies acetato permanecem na

superfície da zircônia de forma pouco reativa, sendo classificadas como espécies espectadoras na ativação do etanol.

Também pode-se observar as 3 formas com que o etanol se adsorve na superfície da zircônia, nos comprimentos de onda 1244 (δOH), 1075 ($\nu\text{C-O}$) e 1055 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$), atribuídos conforme BENSITEL et al. (1987) e HUSSEIN et al. (1991) ao etanol molecular fisissorvido, etóxido monodentado a um cátion Zr^{4+} e etóxido bidentado a dois cátions Zr^{4+} adjacentes, sendo a primeira pouco ativa devido à baixa variação de sua intensidade no espectro modulados. A dificuldade da análise das bandas de etóxidos vem da alta sobreposição das bandas na região de estiramentos C-O de 1090 a 1000 cm^{-1} , porém é possível monitorar as espécies monodentada e bidentada pelo par, melhor resolvido, em 1155 e 1100 cm^{-1} , respectivamente. Conforme discutido para a Figura 5.5, nesse caso a banda atribuída a soma dos modos $\rho\text{C-C}/\nu\text{C-O}$ do etóxido monodentado em 1155 cm^{-1} se encontra em maior intensidade que a forma bidentada em 1100 cm^{-1} , o que corrobora com a ideia inicial de que a forma monodentada de fato é a espécie ativa no processo de ativação e conversão do etanol na superfície da zircônia. A região de estiramentos C-H em 3080 a 2660 cm^{-1} apresenta alta intensidade uma vez que está atribuída ao esqueleto das espécies etóxidos.

A banda em 3688 cm^{-1} , referente às hidroxilas terminais na superfície da zircônia, apresenta elevada variação após a demodulação e seu papel no mecanismo da ativação do etanol pode ser confirmado pelo gráfico de retardo de fase, mostrado na Figura 5.7. As bandas referentes ao acetaldeído e eteno, praticamente não visíveis no espectro DRIFT no domínio do tempo, passam a ser observadas no espectro resolvido em fase após a demodulação PSD (Figura 5.6 B), nos comprimentos de onda de 1760 ($\nu\text{C=O}$) e 1600 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$), respectivamente. A intensidade dessas bandas mostra que os processos de desidrogenação e desidratação do etanol são ativos na superfície, porém pouco favorecidos na zircônia pura.

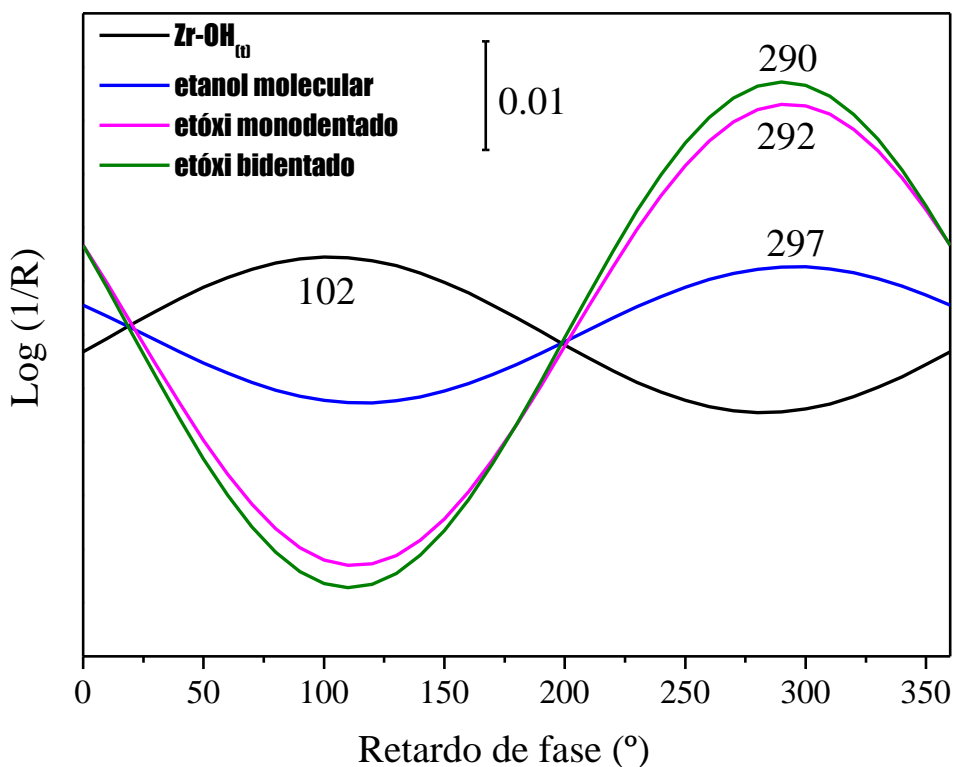


FIGURA 5.7: Retardo de fase (ϕ) para as espécies observadas na superfície da zircônia: ZrOH_t (3688 cm^{-1}), etanol molecular (1244 cm^{-1}), etóxi monodentado (1075 cm^{-1}) e etóxi bidentado (1055 cm^{-1}).

Os espectros resolvidos em fase permitem seguir, seletivamente, as diferentes reatividades das espécies em superfície. Na Figura 5.7, o eixo das ordenadas representa a intensidade no espectro PSD (Figura 5.6 B) das bandas selecionadas de espécies OH_t (3688 cm^{-1}), etanol molecular fisissorvido (1244 cm^{-1}), etóxido monodentado (1075 cm^{-1}) e etóxido bidentado (1055 cm^{-1}). O eixo das abscissas é referente ao retardo de fase, que carrega a informação acerca da cinética, *i.e.*, a reatividade dessas espécies. Os sinais estão fora de fase quando deslocados em $\pm 180^\circ$, indicando o consumo/formação das espécies referentes aos sinais. Dessa forma, observa-se que as hidroxilas terminais da superfície da zircônia estão fora de fase com as espécies formadas na adsorção de etanol, ou seja, as hidroxilas têm sua maior amplitude quando as demais espécies de etanol adsorvido estão no mínimo de amplitude, durante um ciclo de c-MES.

Essa informação comprova a ideia inicial de como ocorre a adsorção de etanol na superfície do suporte, onde os grupos OH terminais passam a formar ligações de hidrogênio com as espécies etóxido monodentadas nos sítios ácidos Zr^{4+} da zircônia, deslocando o número de onda de 3688 cm^{-1} para a banda

larga em $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.6 B). Não se observa grande diferença no retardo de fase entre as espécies de etóxido adsorvido e etanol fisissorvido na zircônia, sendo a diferença $\Delta\phi < 10^\circ$ pouco significativa, sendo $\Delta\phi$ a resolução da técnica. Assim, tanto as espécies etóxido monodentadas quanto as bidentadas respondem à modulação (e à reação, conseqüentemente) de forma similar, apresentando formação e atividade semelhante durante os ciclos de adsorção/dessorção de etanol na superfície da zircônia pura. Com base nessas informações, pode-se propor o mecanismo envolvido na ativação do etanol em $m\text{-ZrO}_2$, conforme mostrado na Figura 5.8.

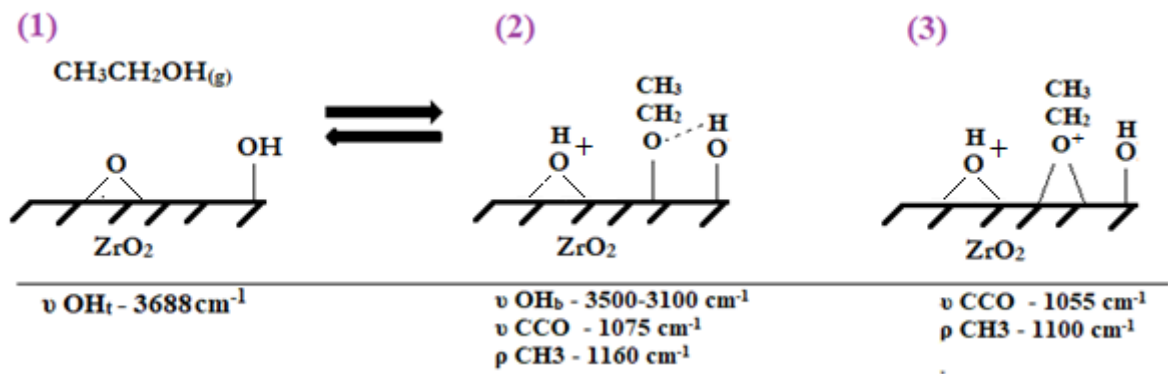


FIGURA 5.8: Esquema do mecanismo proposto para a ativação do etanol na superfície da zircônia, e os números de onda característicos. (1) Sistema inicial contendo zircônia em atmosfera de etanol; condensação do etanol nos sítios ácidos Zr^{4+} de superfície para formação de espécies etóxidos: (2) monodentados com interação por ligações de hidrogênio com as hidroxilas terminais da superfície e (3) bidentados, sem interações intermoleculares por ligações de hidrogênio.

TABELA 5.1: Relação dos dados obtidos neste trabalho com outros disponíveis na literatura, das bandas observadas na Figura 5.3 da adsorção de etanol em m-ZrO₂ em temperatura ambiente.

Modo de Vibração	Número de onda / cm ⁻¹		
	Este trabalho	HUSSEIN et al. (1991)	BENSITEL et al. (1987)
ν OH _t	3688	-	3670
ν OH _b	3500-3100	3600-3100	-
ν_{as} CH ₃	2981	2965	2970
ν_{as} CH ₂	2925	2925	2930
ν_s CH ₃	2870	2860	2870
ν_s CH ₂	2870	-	-
ν C=O (acetaldeído)	1751	-	-
ν C=O (crotonaldeído)	1682	-	-
ν C=C	1600	1600	-
δ CH ₂	1475	1450	-
δ CH ₃	1445	1440	1445
δ CH ₃ (etóxido)	1388	1380	1380
ω CH ₃	1341	-	-
ω CH ₂	1322	1320	-
δ OH (etanol)	1276	1270	-
ν CO/ ν CC	1160	1160	1160
+	1100	1120	1100
ρ CH ₃	1073	1070	1075
(etóxidos)	1055	-	1055

5.1.2.2 - Adsorção de etanol em Au/m-ZrO₂

Com base nos resultados apresentados por RIBEIRO (2018) para os catalisadores de Au/m-ZrO₂, sabe-se que a temperatura empregada no pré-

tratamento dos catalisadores resulta diretamente na atividade catalítica da reação de conversão direta do etanol a acetato de etila, obtendo os melhores resultados para o tratamento a 200 °C, com rendimentos próximos de 63% para os catalisadores com teor de 5,01%. Dessa forma, foram tomados espectros DRIFTS da adsorção em temperatura ambiente de etanol em Au/m-ZrO₂ pré-tratado em He a 200 e 500 °C, conforme mostrado na Figura 5.9.

Comparando o perfil de adsorção de etanol nos dois espectros da Figura 5.9 nota-se pouca influência da temperatura em que o catalisador foi tratado, nas espécies presentes. Os sítios ativos da nanopartícula de ouro, resultantes da reconstrução imposta pelo pré-tratamento a 500 °C do catalisador, não se mostraram ativos de forma qualitativa para a reação de desidrogenação do etanol, e serão alvo de maior discussão na Seção 5.1.2.2 (a).

Nos espectros apresentados na Figura 5.9, obtidos em temperatura ambiente, pode-se destacar as espécies adsorvidas na superfície do suporte m-ZrO₂ conforme já discutido na Seção 5.2.1: (i) etóxidos nos números de onda próximos de 1054, 1075, 1100 e 1160 cm⁻¹ (ν CCO + ρ CH₃), na forma mono e bidentada e (ii) formação de ligações de hidrogênio entre os grupos OH terminais e a espécie etóxido monodentada (1160 e 1075 cm⁻¹) ao longo da adsorção, devido ao consumo da banda em 3690 cm⁻¹ (ν OH_t), em detrimento do aumento de intensidade da banda larga ν OH_b em 3500-3100 cm⁻¹ e (iii) etanol fisissorvido na zircônia em 1248 cm⁻¹ (δ OH). Na região de estiramentos C-H do etanol, observam-se os modos de vibração assimétrico e simétrico das espécies: CH₃ em 2974 e 2881 cm⁻¹; CH₂ em 2925 e 2903 cm⁻¹ respectivamente e, por fim, CH do acetaldeído em 2710 cm⁻¹. Essa última, junto a presença da banda em 1758 cm⁻¹ (ν C=O de espécies acetil), são o principal indicativo da conversão do etanol na superfície do catalisador. Analisando o perfil da banda referente à carbonila de espécies acetil em 1755 cm⁻¹, nota-se que está em maior intensidade no espectro do catalisador tratado à 200 °C (Figura 5.9 acima), e seu máximo de intensidade é atingido logo aos 5 minutos de adsorção. Esses fatores mostram que essa etapa de desidrogenação do etanol ocorre rapidamente na superfície do catalisador, e é favorecida pela temperatura de tratamento de 200 °C, onde não se observa indícios de reconstrução das NPs de ouro.

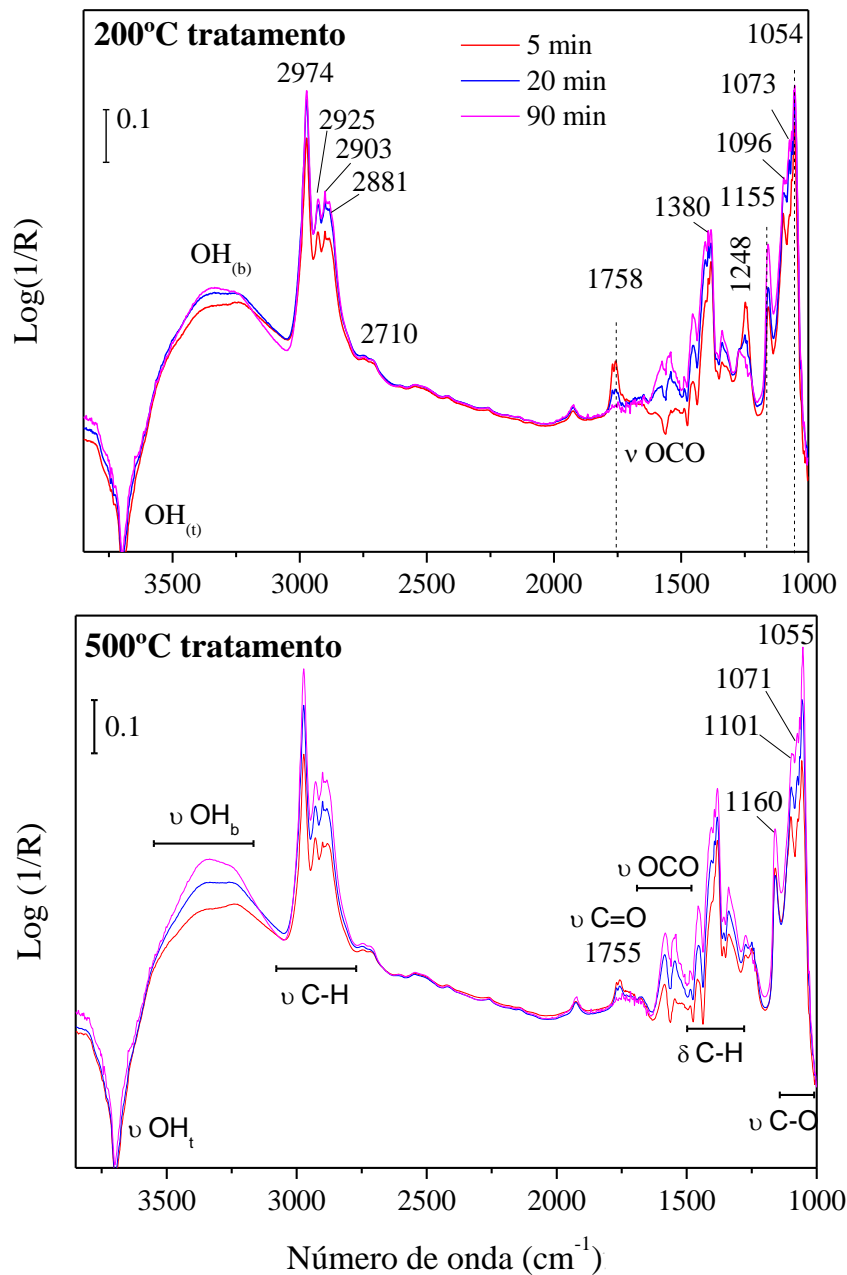


FIGURA 5.9: Espectros DRIFT tomados à 20 °C ao longo do tempo de adsorção de etanol no catalisador Au/ZrO₂ pré-tratado em He a 200 °C (acima) e 500 °C (abaixo).

A região de comprimento de onda de 1400 a 1250 cm⁻¹ da Figura 5.9 corresponde aos modos de deformação C-H do etanol e seus produtos na superfície do catalisador. Nota-se que próximo de 1380 cm⁻¹ (δ CH₃) há uma elevada sobreposição de bandas, visto que as espécies de etanol e etóxidos na superfície vão apresentar o mesmo modo de vibração, com um pequeno

deslocamento entre eles. Também pode ser identificadas bandas de baixa intensidade próximas de 1550 cm^{-1} correspondentes às espécies acetatos, que se formam na superfície do catalisador em baixas temperaturas.

Analisando o espectro de dessorção do etanol em temperatura programada para o catalisador Au/m-ZrO₂ (Figura 5.10), nota-se que os íons acetato (destacados nos espectros), presentes logo em temperatura ambiente de 23 °C se mostram muito estáveis termicamente, aumentando sua concentração na superfície dos catalisadores até a temperatura máxima analisada, de 250 °C. Conforme discutido na seção 5.1.2. essas espécies formadas pela reação dos etóxidos com grupos hidroxila da superfície da zircônia. Diferentemente do observado na Figura 5.4 para m-ZrO₂ pura, o espectro de dessorção do catalisador Au/m-ZrO₂ (Figura 5.10) apresenta 4 bandas referente a acetatos que crescem proporcionalmente com a temperatura: 1582, 1542, 1461 e 1415 cm^{-1} , sendo as duas primeiras atribuídas ao estiramento OCO assimétrico e as duas últimas ao estiramento OCO simétrico. Segundo os trabalhos de BUSCA e LORENZELLI (1982) e DEACON e PHILLIPS (1980), a atribuição das bandas de acetatos deve ser feita a partir da separação das bandas de estiramento OCO, i.e., $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$. Sendo assim, o par ν_1 das bandas 1542/1461 cm^{-1} , observado também no suporte puro, apresenta $\Delta\nu_1 = 81\text{ cm}^{-1}$, enquanto o par ν_2 1582/1415 cm^{-1} apresenta $\Delta\nu_2 = 167\text{ cm}^{-1}$. Sendo $\Delta\nu_1 < \Delta\nu_2$, pode-se classificar o par ν_1 como acetatos bidentados em dois sítios Zr^{δ+} e o par ν_2 como acetatos ligados em ponte a um sítio Zr^{δ+}, conforme indicado na Figura 5.10. Ao se comparar o efeito das duas temperaturas de tratamento nas bandas de acetatos do espectro, o catalisador ativado a 500 °C apresenta maior intensidade de acetatos em ponte, observável pelo par ν_2 bem resolvido, enquanto que as mesmas espécies no espectro do catalisador tratado a 200 °C são um ombro de baixa intensidade. O motivo do catalisador tratado a 500 °C apresentar a conformação em ponte dos acetatos favorecida está relacionado com a baixa atividade para conversão do etanol. A saturação dos sítios ácidos de superfície pelos etóxidos pouco reativos favorece, em altas temperaturas, a conversão para acetatos ativados em um único sítio Zr^{δ+}. Para o catalisador tratado a 200 °C, a constante formação de produtos para a fase homogênea diminui o recobrimento da superfície e favorece, majoritariamente, a conformação bidentada dos acetatos convertidos.

Além da análise da atividade do catalisador pela conformação dos acetatos de superfície, observa-se também o efeito da temperatura de pré tratamento do catalisador pelo perfil de formação das espécies acetil precursoras do acetaldeído e acetato de etila, indicadas nos espectros da Figura 5.10. Conforme mostrado nas Equações 5.1 e 5.2, a formação do acetil ocorre pela desidrogenação do etóxido adsorvido na zircônia, e esse processo se mostra mais ativo no catalisador tratado a 200 °C, visto a banda de acetil aumentar sua intensidade com o aumento da temperatura de dessorção, enquanto que a mesma banda no catalisador tratado a 500 °C se mantém com baixa intensidade em todas as temperaturas aplicadas. A análise dos etóxidos consumidos na dessorção vai de encontro com essas evidências, onde se destacam:

- (i) Dessorção de 23 a 100°: Os etóxidos presentes no catalisador tratado a 200 °C se encontram em menor intensidade visto sua maior atividade – e consumo - frente ao catalisador tratado a 500 °C. Observa-se a formação dos acetatos pelo consumo majoritário das bandas 1100 e 1050 cm^{-1} , referente aos etóxidos bidentados. Pouca variação na banda referente as espécies acetil é observada.
- (ii) Dessorção de 150 a 250 °C: Formação progressiva de acetil no catalisador 200Au/m-ZrO₂ em detrimento do consumo das bandas 1160 e 1075 cm^{-1} referente aos etóxidos monodentados. Para o catalisador 500Au/m-ZrO₂, as bandas de etóxidos monodentados apresentam baixo consumo, mantendo alta intensidade. A mesma análise pode ser feita nas bandas de νCH_3 e νCH_2 dos etóxidos na região de 3000 a 2800 cm^{-1} , onde se observa maior consumo e, conseqüentemente, atividade para o catalisador tratado a 200 °C em comparação com o tratamento a 500 °C.

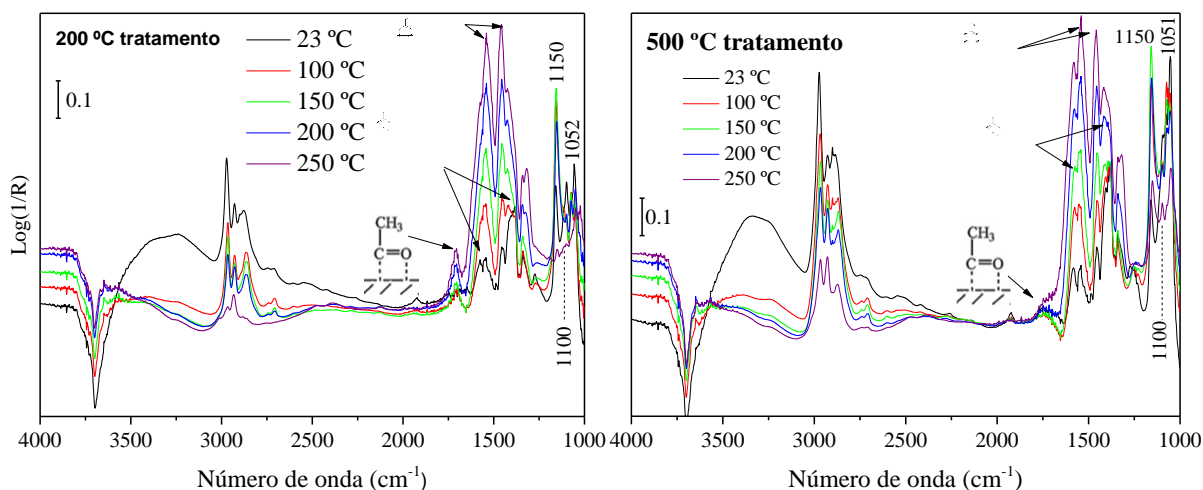


FIGURA 5.10: Espectros DRIFT da dessorção de etanol em temperatura programada no catalisador Au/m-ZrO₂ pré-tratado em He a 200 °C (esq.) e 500 °C (dir.).

Ao comparar os espectros DRIFT de etanol no suporte puro, m-ZrO₂ (Figura 5.4), com os obtidos para o catalisador Au/m-ZrO₂ (Figura 5.9), nota-se um perfil de bandas de etanol extremamente semelhante entre eles. Conforme já discutido, esse fato ocorre, pois, os sítios ativos para a adsorção do etanol são provenientes da zircônia, nos sítios ácidos de Lewis Zr^{δ+}. Porém, com a adição de nanopartículas metálicas de ouro, é possível observar com clareza e intensidade a banda em 1750 cm⁻¹, referente a espécies acetil (νC=O), precursoras do acetaldeído/acetato de etila, o que não foi possível na análise com a zircônia pura. Dessa forma, se torna claro a sinergia entre o metal e o suporte na reação de desidrogenação, onde a zircônia monoclinica é responsável pela ativação do etanol em etóxidos, e a NP de ouro pela oxidação dessas espécies.

a) c-MES de etanol em Au/m-ZrO₂

A fim de que o sistema esteja em estado estacionário para realização do experimento de c-MES de etanol no catalisador Au/m-ZrO₂, realizou-se a adsorção de etanol (0,2 mL min⁻¹) a 100 °C em Au/m-ZrO₂ pré-tratado a 200 e 500 °C por 30 minutos, com tempo de coleta de 1 espectro a cada 3,93 segundos. Dessa forma, apenas as pequenas variações na concentração das espécies na superfície do catalisador serão sensíveis à modulação. A Figura 5.11

mostra a evolução de intensidade, ao longo do tempo de adsorção, das bandas selecionadas em 3688 cm^{-1} (νOH terminal), 3535 cm^{-1} (νOH ligado por ligações de H), 1762 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$ de acetil), 1157 cm^{-1} ($\rho\text{C}-\text{C}/\nu\text{C}-\text{O}$ de etóxido monodentado) e 1101 cm^{-1} ($\rho\text{C}-\text{C}/\nu\text{C}-\text{O}$ de etóxido bidentado).

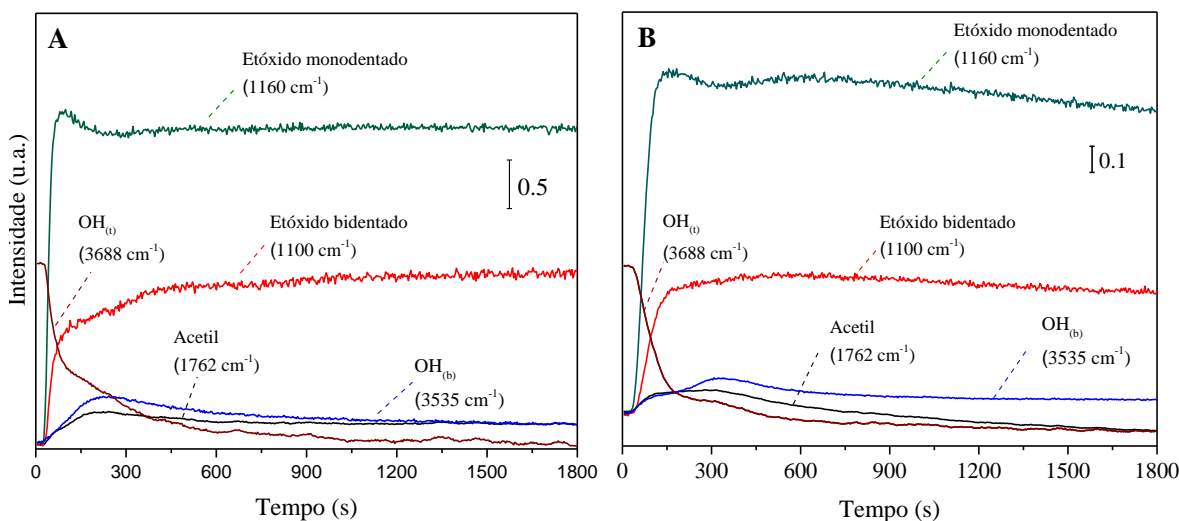


FIGURA 5.11: Evolução temporal dos sinais IV durante a adsorção de etanol ($0,2\text{ mL min}^{-1}$) em $\text{Au}/\text{m-ZrO}_2$ para as bandas referentes as espécies etóxido monodentado e bidentado (1157 e 1101 cm^{-1} respectivamente), hidroxilas terminais e interagidas por ligações de hidrogênio (3688 e 3535 cm^{-1} respectivamente) e espécies acetil (1762 cm^{-1}) no catalisador pré-tratado em He a 200 °C (A) e 500 °C (B).

A análise da Figura 5.11, que mostra a evolução temporal das bandas FTIR selecionadas durante a adsorção de etanol no catalisador $\text{Au}/\text{m-ZrO}_2$ tratado em 200 e 500 °C (A e B, respectivamente), permitindo avaliar sua atividade frente a reação de desidrogenação do etanol. Inicialmente destaca-se a formação das espécies etóxidos em detrimento do consumo da banda referente as hidroxilas terminais do suporte, $\text{OH}_{(t)}$. O perfil de evolução do etóxido monodentado (1160 cm^{-1}) fortalece a ideia de que é essa a espécie ativa na conversão do etanol a acetato de etila. Logo que atingido o máximo de intensidade próximo a 100 segundos, a banda de 1160 cm^{-1} é consumida na medida que as espécies acetil, precursoras do acetaldeído, passam a surgir. Ao comparar o efeito da temperatura de pré-tratamento nessas espécies, observa-se que o etóxido monodentado é formado mais rápido no catalisador tratado a 200 °C do que em

500 °C, no primeiro caso atingindo seu máximo de intensidade em 87 segundos enquanto que no segundo em somente 150 segundos a partir do início da adsorção do etanol. A TABELA 5.2 compara a velocidade de formação dessas espécies e do acetil, a partir do início da análise até o máximo de intensidade atingido por cada espécie na Figura 5.11 e, conforme pode ser observado, o catalisador tratado em He 200 °C se mostrou mais eficiente tanto para a ativação do etanol em espécies etóxidos quanto na conversão das mesmas a acetil. Por fim, a evolução do sinal referente ao etóxido bidentado (1100 cm^{-1}) mostra que essa espécie não é consumida ao longo da adsorção e, dessa forma, não é ativa na reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído/acetato de etila pois não está relacionada com a formação das espécies acetil.

TABELA 5.2. Velocidade de formação das espécies etóxido monodentado e acetil durante a adsorção a 100 °C de etanol em Au/m-ZrO₂ pré-tratado em He a 200 e 500 °C.

Espécies (número de onda/ cm^{-1})	Velocidade de formação/ $10^{-3}\text{ u.a. s}^{-1}$	
	200Au/m-ZrO ₂	500Au/m-ZrO ₂
Etóxido monodentado (1160)	6,90	4,64
Acetil (1762)	1,28	0,38

Visto a elevada complexidade e sobreposição de bandas nos espectros DRIFT para adsorção e dessorção de etanol em Au/m-ZrO₂, informações acerca do mecanismo envolvido na reação ficam limitadas. Para isso se faz necessário o uso da técnica de c-MES para filtrar somente as espécies ativas durante a reação. A Figura 5.12 apresenta espectros DRIFT modulados em ciclos de 10 minutos (1%) etanol/Ar a Ar puro na temperatura de 200 °C para o catalisador pré-tratado em He a 200 e 500 °C. Os ciclos de 4 e 6 minutos estão disponíveis nas Figuras 2A e 3A do Apêndice, respectivamente.

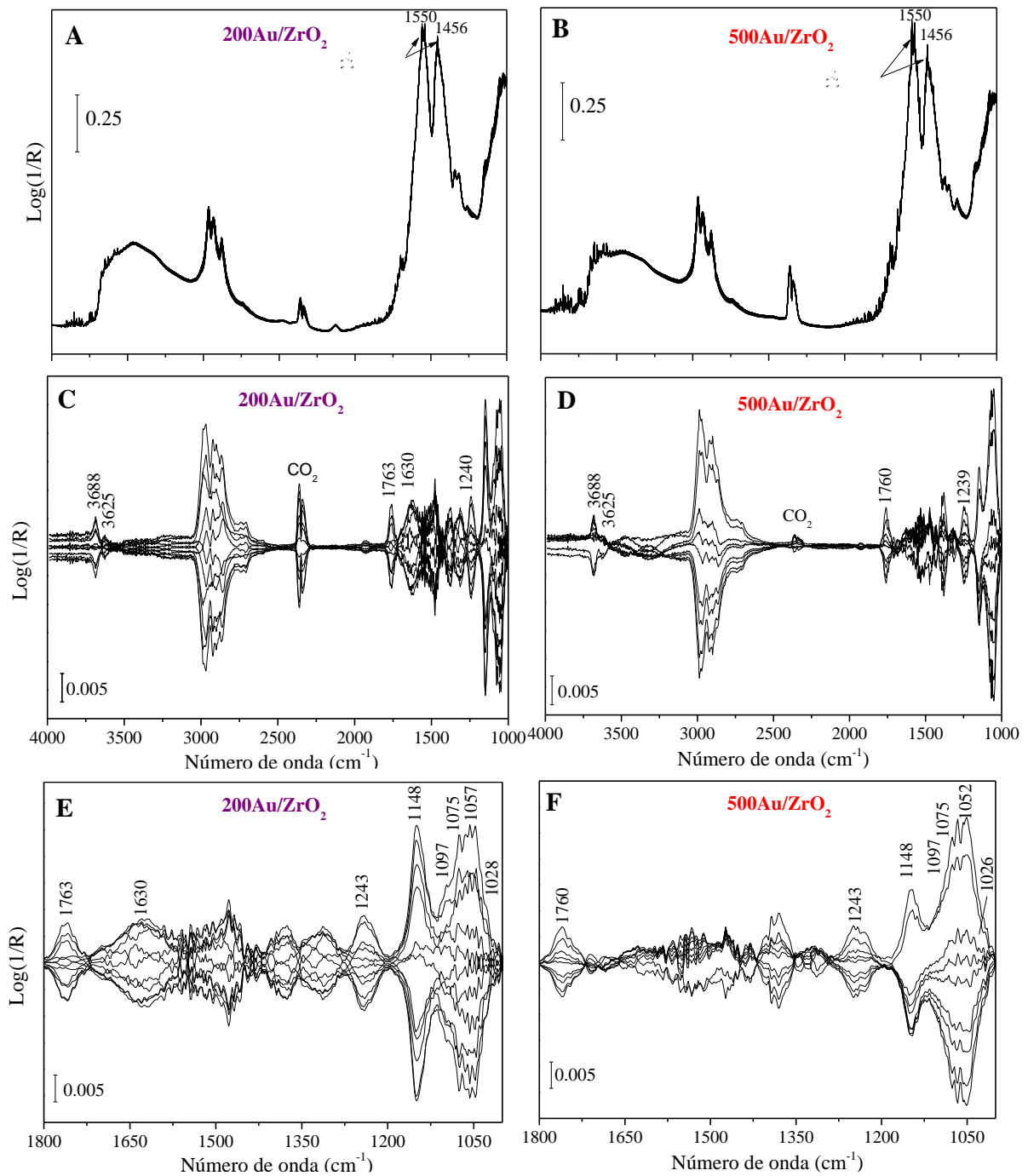


FIGURA 5.12: Espectros DRIFT no domínio do tempo para um ciclo de c-MES de etanol em Au/m-ZrO₂ a 200 (A) e 500 °C (B); Espectros no domínio da fase após aplicar a demodulação PSD para o catalisador tratado a 200 (C) e 500 °C (D); (E) e (F): Ampliação dos espectros (C) e (D) respectivamente, para a faixa de 1800 a 1000 cm⁻¹.

Devido à dificuldade em controlar a atmosfera na cela de DRIFT, pode-se notar a interferência de CO₂ e H₂O atmosférico nas bandas observadas na Figura 5.10, principalmente nos comprimentos de onda 1630 cm⁻¹ (δ HOH), 2355

cm^{-1} (νCO_2) e na região de 1560 a 1400 cm^{-1} , referente à carbonatos adsorvidos na superfície da zircônia. Os espectros no domínio da fase, que totalizam 44 espectros sobrepostos coletados ao longo do ciclo de c-MES, são mostrados na Figura 5.11 A e B. A baixa variação de intensidade nas bandas indica que o sistema está em equilíbrio, onde as pequenas variações de espécies ativas não podem ser observadas de forma sensível pela técnica FTIR clássica, porém se tornam evidentes após aplicar a metodologia PSD, resultando nos espectros C e D que se encontram no domínio da fase.

Analisando as bandas dos espectros A e B, nota-se que os acetatos são as espécies em maior concentração na superfície do catalisador devido à alta intensidade das bandas de estiramento OCO assimétrico e simétrico em 1550 e 1456 cm^{-1} , respectivamente. Essa informação pode fomentar a suposição de que os acetatos são espécies intermediárias na produção de acetato de etila, conforme proposto por YEE et al. (1999) no estudo FTIR da conversão de etanol em catalisadores de Pd/CeO₂ porém, após aplicada a demodulação PSD (espectros C e D), a variação na intensidade das bandas de acetato é praticamente nula. Isso implica que, no equilíbrio do sistema a 200 °C, os acetatos não são formados ou consumidos de tal forma que podem ser considerados pouco reativos, presentes na superfície do catalisador como espécies espectadoras no processo de desidrogenação do etanol a acetato de etila. Essa informação condiz com os experimentos apresentados na seção 5.2.1.2 para o c-MES da zircônia pura e com o estudo realizado por HUSSEIN et al. (1991), que classificam os acetatos adsorvidos em m-ZrO₂ como espécies estáveis termicamente e decompostos somente em temperaturas superiores a 400 °C. A banda de νOH das hidroxilas terminais em 3688 cm^{-1} se mostra ativa em ambos os espectros C e D devido sua amplitude, o que é esperado para a conversão do etóxido a acetil na superfície do suporte conforme descrito pelas Equações 5.1-5.3.

Nos espectros E e F da Figura 5.11 é mostrado a região de 1800 a 1000 cm^{-1} dos espectros C e D de forma ampliada, onde pode-se destacar a presença de espécies acetil ($\text{CH}_3\text{C}^*\text{O}$) pela banda em 1760 cm^{-1} ($\nu \text{C}=\text{O}$) e uma grande sobreposição de bandas na região de estiramentos assimétricos C-O de em 1100 a 1020 cm^{-1} , pertencente aos etóxidos adsorvidos na forma mono e bidentada no suporte em sítios com diferentes densidades eletrônicas, como na interface ouro-zircônia. As bandas em 1028 e 1026 presentes na Figura 5.11 E e F

respectivamente são referentes ao modo ν_{as} (CCO), e o deslocamento, para frequência menor que a observada para a espécie bidentada em dois sítios ácidos $Zr^{\delta+}$, indica a existência de etóxidos ativos na superfície com vizinhança doadora de densidade eletrônica, passíveis de ser atribuídos a espécies bidentadas pelo suporte e pela NP de ouro, e precursores do acetil. A partir dos dados para a reação de desidrogenação do etanol obtidos por Ribeiro et al. (2018) que mostram o catalisador 200Au/m-ZrO₂ sendo o mais efetivo, propõe-se que essas novas espécies de etóxido são ativadas nos sítios presentes nos defeitos da NP, os mesmos sítios atribuídos como ativos para a adsorção de CO linear, discutidos nos experimentos da Seção 5.1.1. Enquanto que os sítios provenientes da reconstrução da NP de ouro em 500 °C (ativos para a ativação de CO bidentado) não são ativos para a reação de desidrogenação. Dessa forma, quanto maior a dispersão das NPs de ouro no suporte, maior será as regiões de interface que promoverão a reação de desidrogenação do etóxido para acetil.

De forma contrária aos espectros A e B resolvidos por tempo, nos quais as bandas de acetatos são protagonistas, nos espectros C e D a atenção é voltada para os etóxidos pela alta intensidade das bandas na região de estiramentos C-H, que cobrem a faixa de 3050 a 2770 cm⁻¹, e também na região de 1160 a 1020 cm⁻¹ de estiramentos CCO. Essa intensidade está relacionada com os ciclos de modulação que alimentam a cela com etanol alternando com gás inerte, em uma sucessão de etapas de adsorção e dessorção até que, após aproximadamente 5 ciclos, um novo equilíbrio seja estabelecido. Ao comparar o retardo de fase da zircônia pura (Figura 5.7) com o apresentado na Figura 5.13 para o catalisador Au/m-ZrO₂, observa-se que nos dois casos os etóxidos apresentam ϕ próximos, *i.e.*, possuem uma cinética de formação semelhante. A consequência dessa constatação é que as NPs de ouro não exercem influência no processo de ativação do etanol a etóxido e que essa etapa depende, exclusivamente, dos sítios ácidos $Zr^{\delta+}$ da superfície da zircônia.

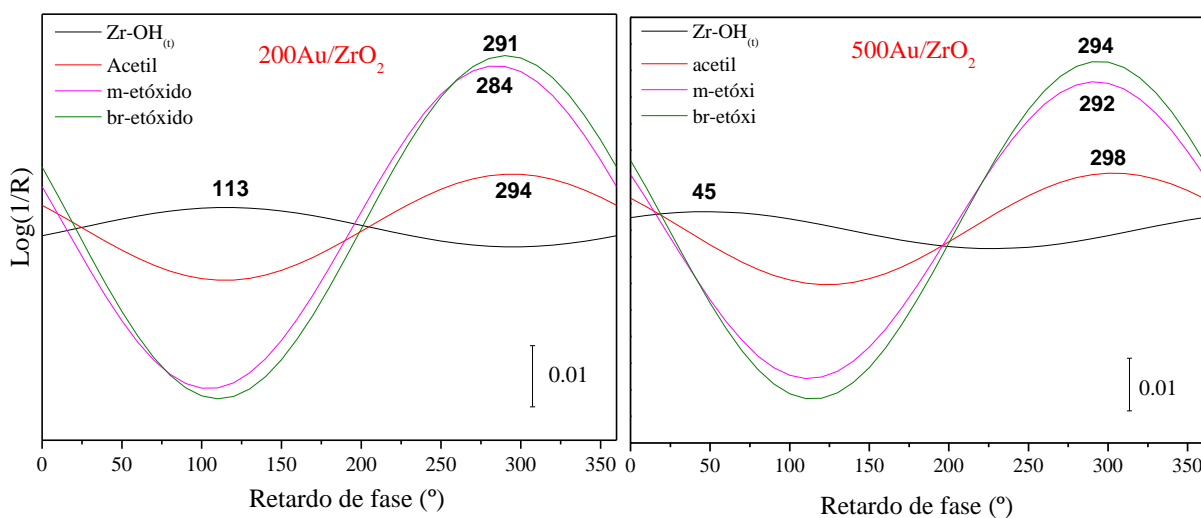


FIGURA 5.13: Retardo de fase (ϕ) para as espécies ZrOH_t (3688 cm^{-1}), acetil (1760 cm^{-1}), etóxi monodentado (1075 cm^{-1}) e etóxi bidentado (1055 cm^{-1}) observadas na superfície do catalisador $\text{Au}/m\text{-ZrO}_2$ tratado em He a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (esq.) e $500\text{ }^\circ\text{C}$ (dir.).

No gráfico de retardo de fase (Figura 5.13), observa-se que os etóxidos apresentam valores de ϕ muito próximos indicando, em um primeiro momento, que tanto a espécie mono quanto a bidentada apresentam cinéticas semelhantes, de forma contrária as conclusões obtidas na Figura 5.11 de que somente as espécies monodentadas são ativas na conversão do etanol a acetaldeído/acetato de etila. Porém, a elevada sobreposição de sinais na região de νCCO (Figura 5.11) gera interferência no retardo de fase, aumentando ou diminuindo o valor de ϕ proporcional ao nível de sobreposição de bandas de espécies diferentes. Esse fato justifica a semelhança de retardo de fase observado para o m-etóxido e br-etóxido e impossibilita conclusões precisas sobre a cinética individual de cada um.

Ao analisar o retardo de fase das hidroxilas terminais na superfície da zircônia se observa que estão fora de fase com os etóxidos e acetil, ou seja, o sinal dos grupos OH_t diminui conforme aumenta o sinal das demais espécies provenientes da conversão do etanol na superfície. Diferentemente dos etóxidos, nota-se que os grupos hidroxila da superfície destoam muito em seu retardo de fase quando variada a temperatura de pré-tratamento, $\phi = 113^\circ$ para o catalisador tratado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ versus $\phi = 45^\circ$ para o catalisador tratado a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Conforme

discutido na seção 5.1.2 para a zircônia pura, os grupos $\text{OH}_{(t)}$ tem seu número de onda deslocado ao estabelecer ligações de hidrogênio com o etóxido monodentado formado, que é a espécie ativa na conversão do etanol. Essa diferença no retardo de fase indica que os grupos OH da $200\text{Au}/\text{ZrO}_2$ são muito mais reativos que os do catalisador $500\text{Au}/\text{ZrO}_2$, mostrando que o etóxido monodentado é formado preferencialmente no catalisador tratado a $200\text{ }^\circ\text{C}$. A maior atividade dos catalisadores $200\text{Au}/\text{ZrO}_2$ em formar ligações de hidrogênio também pode favorecer um possível processo de *spillover* do hidrogênio, gerado na formação do etóxido no suporte, para a nanopartícula de ouro.

INUI et al. (2004) propuseram a formação de hemiacetal, como intermediário sucessor do acetaldeído, na reação de dimerização do etanol a acetato de etila em catalisadores de Cu suportado porém, nos catalisadores Au/m- ZrO_2 não se observa os modos de vibração dessa espécie nos experimentos de c-MES, como a ligação éster ν COC e δ OH durante os experimentos de c-MES.

5.1.3 - Adsorção de $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ em Au/m- ZrO_2

Conforme observado via DRIFT, na reação de conversão do etanol a acetato de etila em catalisadores Au/m- ZrO_2 , o etanol se adsorve no suporte na forma de etóxido, porém pouco foi discutido sobre a natureza dessa adsorção e o hidrogênio formado. Para isso, foi realizado a adsorção de etanol deuterado no catalisador Au/m- ZrO_2 antes e depois da troca do hidrogênio das hidroxilas superficiais por deutério, monitorado via FTIR no modo transmissão em temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, conforme mostrado na Figura 5.14. A troca H-D foi feita após adicionar D_2O na cela de transmissão contendo o catalisador, seguido por aquecimento a fim de criar uma atmosfera de deutério que favoreça a troca do hidrogênio dos grupos OH de superfície até o equilíbrio.

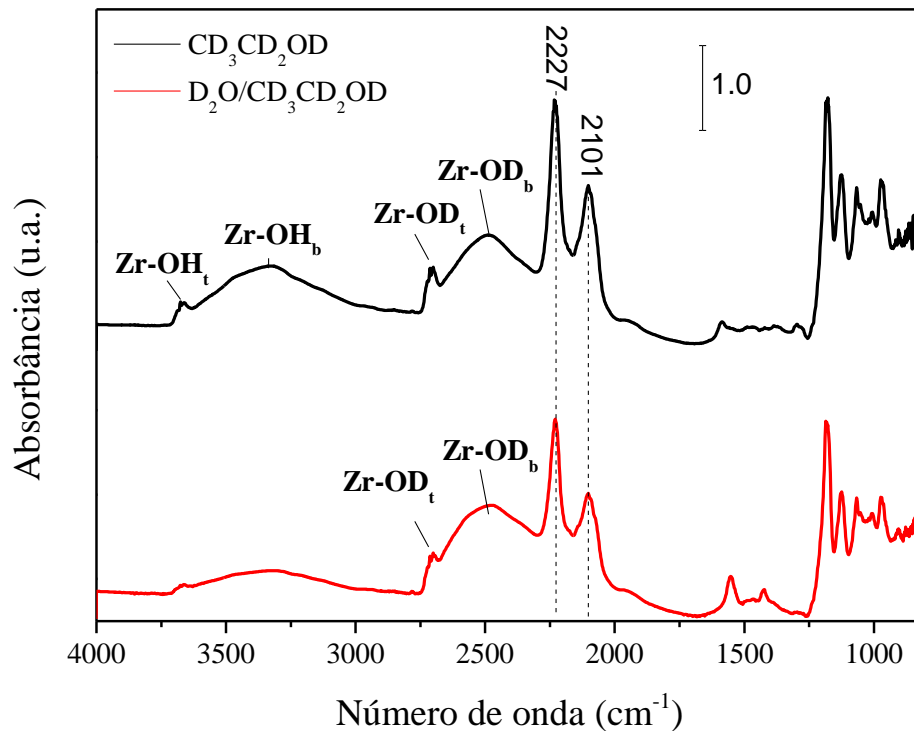


FIGURA 5.14: Espectro FTIR da adsorção de etanol deuterado em Au/m-ZrO₂ antes (linha preta) e depois (linha vermelha) da troca dos grupos OH de superfície por OD.

A linha vermelha da Figura 5.14 mostra a superfície do catalisador após a troca dos hidrogênios de superfície por deutério, deslocando a banda referente ao OH de hidroxilas para menores energias, na região de 2700 a 2370 cm⁻¹. Assim como bandas referentes ao etanol deuterado em 2227 e 2107 referentes aos modos ν C-D assimétrico e simétrico, respectivamente. Quando analisado a linha preta, correspondente ao catalisador Au/m-ZrO₂ sem troca na superfície, nota-se a presença tanto de grupos OH como de OD após a adição de CD₃CD₂OD. Como visto, o etanol se adsorve no suporte na forma de etóxido, porém nota-se que o deutério α se liga nos sítios O²⁻ ao quebrar as ligações Zr-O da rede da zircônia, formando grupos OD_t (2700 cm⁻¹) e OD_b (2645 a 2370 cm⁻¹) na superfície que continha apenas grupos OH, conforme representado na Figura 5.15.

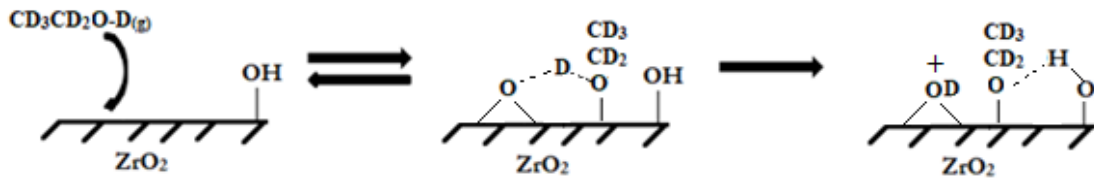


FIGURA 5.15: Esquema proposto para a adsorção de etanol deuterado em Au/m-ZrO₂ com base nas bandas observadas experimentalmente.

A Figura 5.16 mostra o espectro de dessorção em temperatura programada de etanol deuterado no catalisador Au/m-ZrO₂, que passou pelo tratamento análogo ao descrito na Figura 5.13 para troca dos hidrogênios de superfície por deutério. Como esperado, se observa a formação de acetatos na superfície com o aumento de temperatura, devido as bandas características de estiramento OCO assimétrico e simétrico. Quando atingido 250 °C, as bandas de OH terminais e com ligações de hidrogênio são praticamente extintas no catalisador que não teve seus hidrogênios de superfície trocados, enquanto que os grupos OD, provenientes da etapa de desidrogenação do etanol, se mantém presentes na superfície tanto na forma terminal quanto na forma com ligações de hidrogênio, sendo essa última parcialmente consumida devido a temperatura suficientemente alta para quebrar a ligação intermolecular. Não se observa a formação de produtos de reação do etóxido, especificamente em números de onda na região de estiramento C=O de espécies acetil próximos de 1750 cm⁻¹. Essa constatação vai de encontro com a proposta de reação do etanol em superfície mostrada na Equação 5.1, onde o etóxido é adsorvido nos sítios Zr^{δ+} devido à quebra da ligação Zr-O²⁻ da rede do suporte, e conseqüente abstração do deutério pelo sítio básico O²⁻ livre, para formação da espécie OD. Como a etapa seguinte para formação do acetil não ocorre no catalisador ao usar reagente deuterado, não há o consumo dos grupos OD, previsto pelas Equações 5.2 e 5.3.

Ao avaliar o efeito isotópico cinético (EIC) nas espécies formadas na superfície do catalisador Au/m-ZrO₂, nota-se baixo/nulo EIC para formação de etóxidos i.e., a formação dessas espécies ocorre tanto com CH₃CH₂OH quanto com o etanol na forma deuterada, CD₃CD₂OD. Porém, com a ausência das bandas de estiramento C=O mesmo em altas temperaturas, se conclui um elevado EIC para formação de espécies acetil. Segundo WIBERG e KENNETH (1955), um

elevado efeito isotópico, como observado para as espécies acetil, é característico em estados de transição concertados, em que a quebra da ligação C-H ao mesmo tempo que outra ligação é feita no carbono α é muito mais favorecida frente a quebra concertada da ligação C-D. Essa conclusão se enquadra perfeitamente com a proposta feita na seção anterior, onde o etóxido ativado na interface Au-zircônia passa a interagir com a NP de ouro no passo que ocorre a desidrogenação do carbono α .

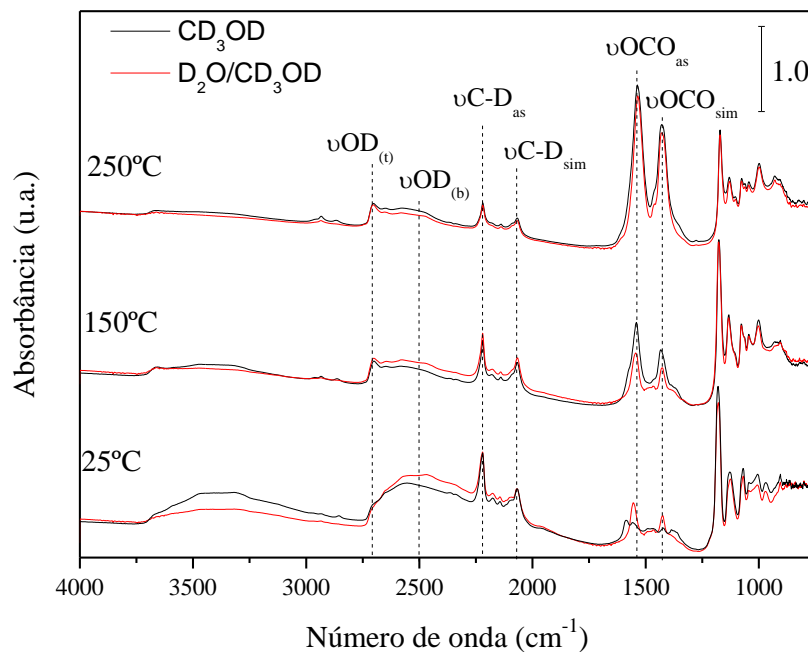


FIGURA 5.16: Espectro de dessorção em temperatura programada de etanol deuterado sob vácuo de 10^{-3} torr no catalisador com hidrogênios de superfície trocados por deutério (linha vermelha) e sem troca (linha preta).

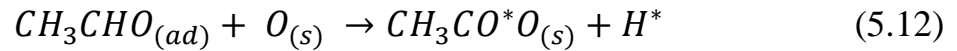
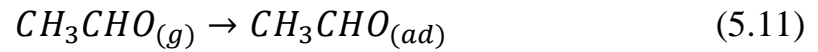
O mesmo processo pode ser usado para descrever a adsorção de etanol sem troca isotópica. Assim, o deutério (ou hidrogênio) gerado na formação do etóxido pode migrar, por meio das ligações de hidrogênio formadas na superfície, até a NP de ouro, em um processo semelhante ao relatado por JUNG e BELL (2000) na síntese de metanol em catalisadores de Cu/ZrO₂. Dessa forma, a reatividade das hidroxilas de superfície está intimamente relacionada com o progresso da reação de desidrogenação do etanol, e é uma justificativa da baixa atividade, frente a essa reação, do catalisador tratado a 500 °C conforme visto na discussão do retardo de fase feita na seção 5.1.2.2 (a).

5.1.4 – Adsorção de outras moléculas orgânicas de interesse em Au/m-ZrO₂

5.1.4.1 – Acetaldeído

Conforme visto, o acetaldeído é um produto intermediário da conversão de etanol a acetato de etila em Au/m-ZrO₂, e por isso é interessante compreender seu comportamento sozinho na superfície do catalisador. Assim, espectros FTIR no modo de transmissão foram coletados com *background* da cela sem o catalisador, que após ser inserido foi adicionado uma alíquota de acetaldeído. Essa alíquota foi vaporizada a fim de criar uma atmosfera do reagente no sistema, seguido por aquecimento de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 300 °C. Os espectros coletados em intervalos de tempo pré-definidos durante o aquecimento são mostrados na Figura 5.17. As setas mostradas no espectro A indicam a direção que a intensidade das bandas se modifica ao longo do tempo de aquecimento, e o espectro B contém a atribuição dos modos de vibração de cada banda presente.

Alguns estudos por FTIR da condensação de acetaldeído em TiO₂ são reportados na literatura, dentre os quais se destacam IDRISSE et al. (1993) e mais recentemente SINGH et al. (2008), onde é mostrado que tanto os sítios ácidos de Brønsted (Ti-OH) quanto de Lewis (Ti⁴⁺) estão envolvidos na adsorção e condensação aldólica do acetaldeído. Esses produtos não são encontrados no espectro da Figura X para o catalisador Au/m-ZrO₂, onde se observa a desidrogenação do acetaldeído adsorvido a espécie acetato, devido a elevada intensidade das bandas de estiramentos OCO assimétrico e simétrico, durante a rampa de aquecimento. A baixa intensidade da banda de carbonilas, ν C=O, é um forte indicativo de que a ativação do acetaldeído ocorre pelo átomo de oxigênio nos sítios ácidos Zr⁴⁺, ativando o carbono α para um ataque nucleofílico do oxigênio dos grupos hidroxila para formação dos acetatos, como pode ser monitorado pela diminuição de intensidade da banda larga ν OH do suporte. Essas são representadas nas Equações 5.11 e 5.12 a seguir:



Não se observa a reação inversa para formação de etóxidos – ou etanol – a partir do acetaldeído adsorvido, devido à ausência de bandas C-O na região de 1050 cm^{-1} . A formação do acetato de etila é inviável nesse caso, devido à ausência dos etóxidos para condensação com o acetil adsorvido, sendo o único caminho reacional a formação de acetatos.

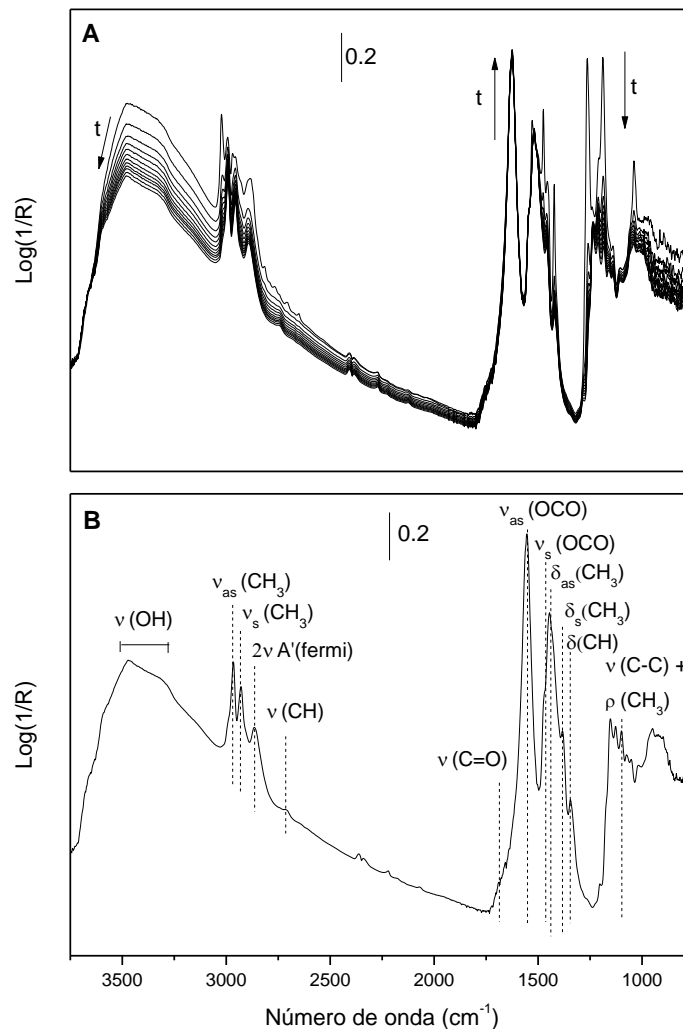


FIGURA 5.17: (A) Espectros da adição de acetaldeído em Au/m-ZrO₂, coletados durante rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} até 300 °C e (B) atribuição das bandas observadas.

5.1.4.2 – Acetato de Etila

A conversão direta do etanol a acetato de etila em catalisadores de cobre suportado em ZrO_2 vem sendo objeto de estudo frequente ao longo da última década, onde se destacam os trabalhos desenvolvidos por BUENO et al. (2003), FREITAS et al. (2013), SATO et al. (2014), e mais recentemente por MUHLER et al. (2017) e FINGER et al. (2019). Na contramão da ampla literatura disponível para o cobre, poucos trabalhos abordam essa reação em catalisadores de Au/ZrO_2 , o que gera um déficit no conhecimento da química de superfície envolvida nesses catalisadores. A fim de contribuir nesse aspecto, acetato de etila foi adsorvido durante a coleta de espectros FTIR para entendimento da atividade dessa molécula na superfície de $Au/m-ZrO_2$, conforme mostrado na Figura 5.18.

Ao comparar a intensidade relativa nas bandas de adsorção de acetato de etila ao longo do tempo (Figura X - A) com o espectro gasoso dessa molécula (Figura X - B), observa-se que as bandas seguem o número de onda e intensidade muito próximos em ambos os espectros. Sendo que mudanças nesses dois fatores são indicativos de eventuais espécies ativadas no catalisador, é conclusivo que a maior parte do acetato de etila da Figura X A está em fase gasosa, e uma menor parcela está fisissorvida nos grupos hidroxila do suporte, devido ao perfil negativo da banda referente aos estiramentos O-H em 3690 cm^{-1} .

Estudos por DFT publicados por SANTIAGO et al. (2000) na redução de acetato de etila em catalisadores de cobre suportado em sílica, e YU et al. (2012) na reação de desidrogenação de etanol em Cu (111) mostram que o acetato de etila se adsorve via dissociativa na superfície da NP de cobre, formando espécies acetil e etóxido. Porém, não foi observado indícios dessas espécies no espectro de adsorção de acetato de etila apresentados na Figura 5.18. O mesmo ocorre durante a dessorção em He com temperatura programada, apresentado na Figura 5.19

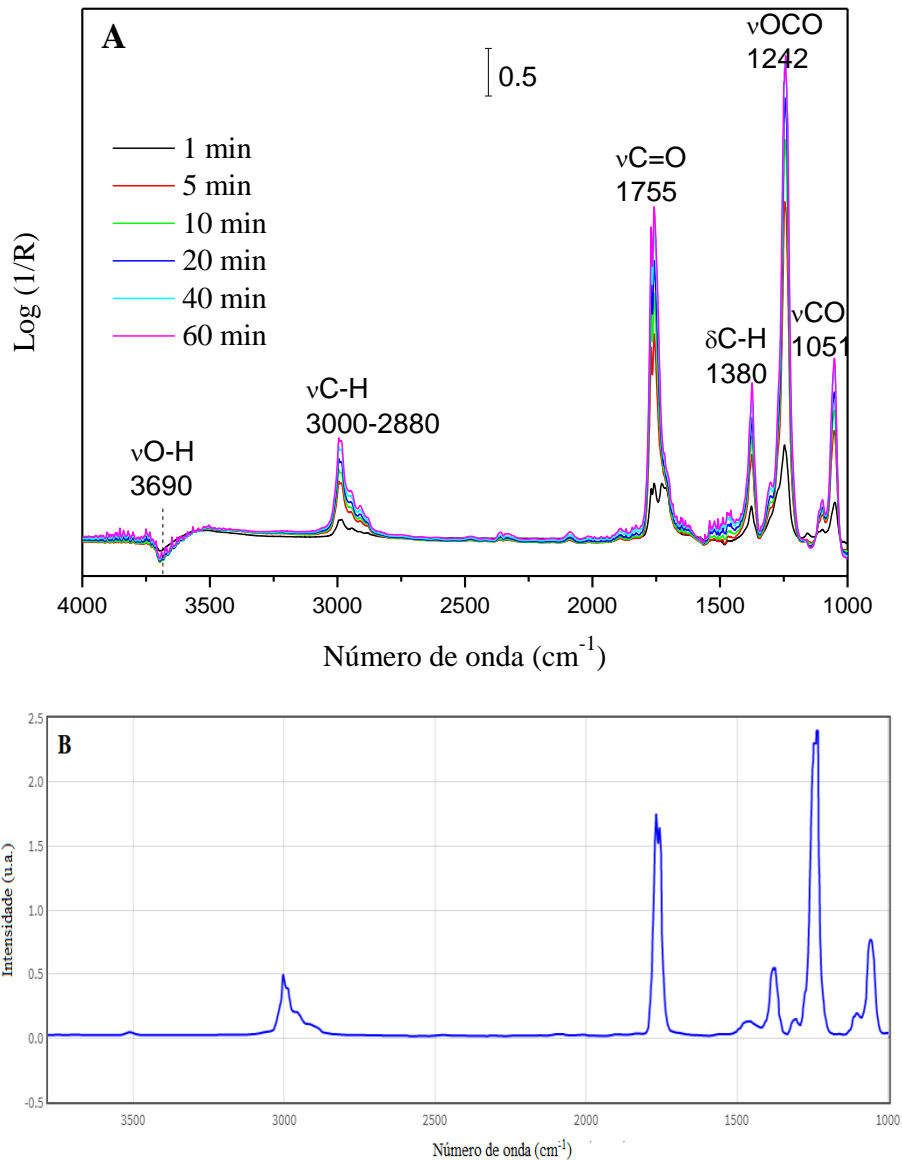


FIGURA 5.18: Espectro DRIFT da adsorção ao longo do tempo de acetato de etila em Au/ZrO₂ (A) e espectro FTIR do acetato de etila em fase gás (B). Disponível em webbook.nist.gov (acessado dia 28/03/2020).

Como pode ser observado, as bandas relativas a contribuições gasosas são varridas do espectro quando a cela é submetida a fluxo de gás He. Apenas pequenas bandas de acetatos em 1461 e 1546 cm⁻¹ são observadas na amostra de zircônia pura, indicando que o acetato de etila não pode ser ativado nos sítios ácidos do suporte nem na NP de ouro. Essas evidências mostram que, na reação de desidrogenação do etanol em Au/m-ZrO₂, a reação do etóxido com o acetil ocorre na superfície, porém o produto acetato de etila é formado com rápida dissociação na superfície, para a fase homogênea. Logo, as espécies acetil

são as únicas espécies que podem ser monitoradas por FTIR a fim de entender o progresso da reação na superfície desses catalisadores.

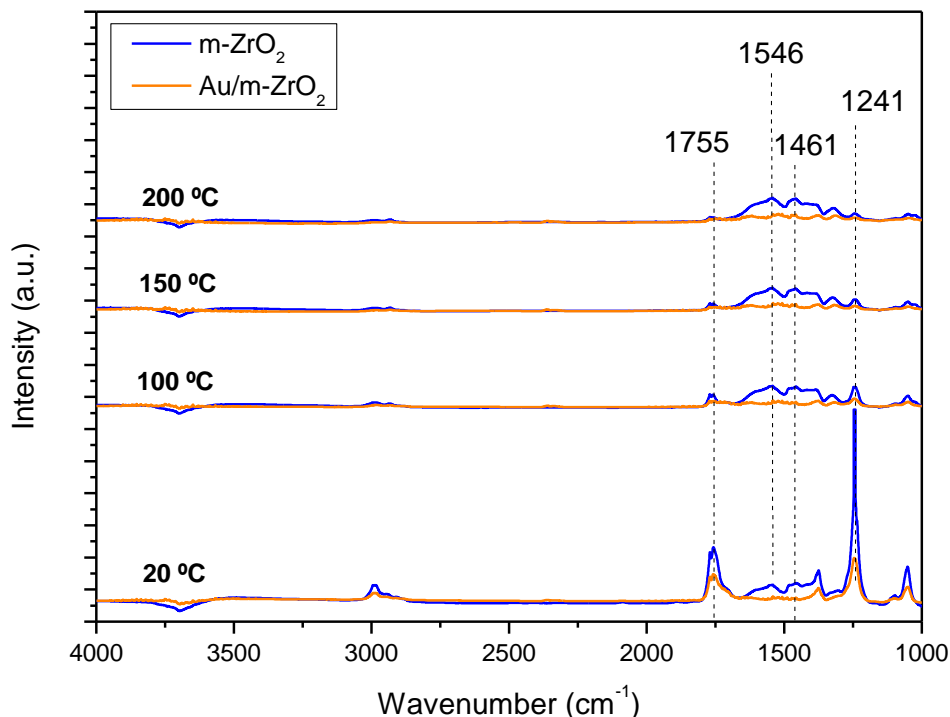


FIGURA 5.19: Dessorção de acetato de etila sob fluxo de He em temperatura programada em Au/m-ZrO₂ (linha vermelha) e m-ZrO₂ (linha azul).

5.2 – Estudos teóricos por DFT

Para efeito de comparação com os resultados experimentais discutidos nas seções anteriores, foram realizadas simulações por DFT (teoria do funcional da densidade) utilizando a base def-SVP para otimização de geometrias, seguido do cálculo de frequências para simular o espectro FTIR das espécies modeladas. Devido ao fato do método DFT considerar apenas as densidades eletrônicas dos átomos – o que diminui consideravelmente o tempo de cálculo – a representação gráfica das ligações químicas nas espécies geradas nos cálculos não faz distinção de ligação simples ou dupla, conforme será visto nas figuras apresentadas na seção 5.2.1 seguinte. Os parâmetros utilizados nas estruturas iniciais para o input, como distância de ligação e coordenação, seguiram aos

descritos no trabalho de Liang et al. (2016), no estudo via DFT+U de aglomerados de 1 a 16 átomos de ouro (111) em ZrO_2 .

5.2.1 – Otimização de geometrias

Seguindo a ordem da reação de desidrogenação do etanol, o etóxido foi simulado em sua forma mono e bidentada nos sítios ácidos $\text{Zr}^{\delta+}$, conforme mostrado na Figura 5.20 A e B, respectivamente. Como o óxido de zircônia apresenta estrutura extensiva, foi usado um modelo simplista, com poucos átomos, para descrever as propriedades ácidas de superfície. Como pode ser observado, ambas as espécies etóxido se mostram possíveis no modelo de ZrO_2 .

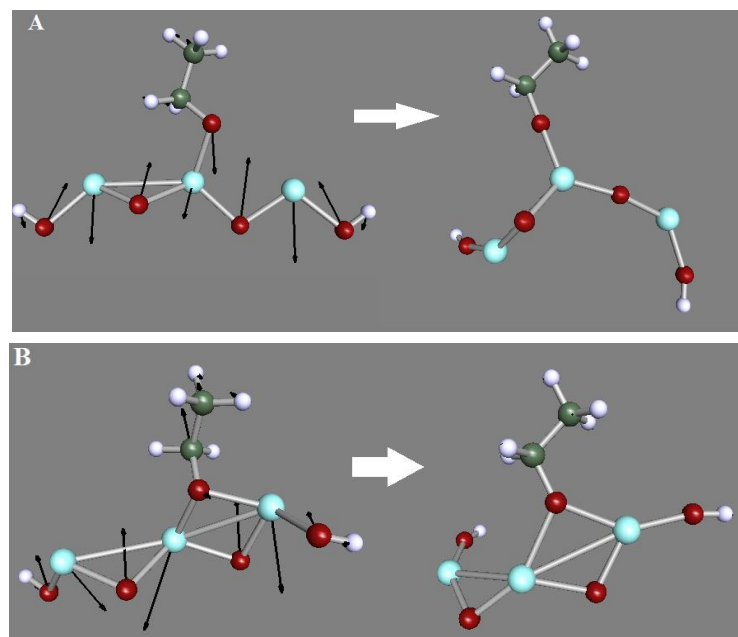


FIGURA 5.20: Gradiente de otimização de geometria para espécies etóxido (A) monodentado e (B) bidentado em ZrO_2 . Representação dos átomos: O (vermelho), C (verde), H (branco), Zr (azul claro).

Seguindo a etapa de desidrogenação do etóxido adsorvido para formação do acetil, esse último teve sua geometria otimizada para futura obtenção das frequências FTIR, conforme mostrado na Figura 5.20. Inicialmente, o carbono α do acetil é ativado nos sítios básicos O^{2-} da rede da zircônia, porém, após os cálculos de otimização, observa-se que a conformação mais favorável

energeticamente é na forma de acetato, devido a ligação OCO formada entre o oxigênio da carbonila e um sítio ácido $Zr^{\delta+}$, ligação essa muito discutida nas seções anteriores por sua alta incidência e estabilidade nos espectros FTIR de etanol em Au/m-ZrO₂ e m-ZrO₂ puro. Em ambos os casos se observa a hibridização sp² do carbono α , devido a geometria trigonal planar das espécies acetil e acetato, sendo essa última devido a ressonância do par eletrônico na ligação OCO. Outros modelos que variam a coordenação dos átomos de Zr do suporte podem ser consultados nas Figuras 4A e 5A do Apêndice, com resultados semelhantes na conversão do acetil a acetato durante a otimização de geometria e, conseqüentemente, do espectro FTIR. Essa tendência teórica vai de encontro com os dados obtidos experimentalmente durante o FTIR da adsorção de etanol em m-ZrO₂, onde é observado pouca incidência de espécies acetil, e dominância de acetatos em altas temperaturas. Ao realizar o mesmo procedimento de otimização do acetil, porém ativado em um modelo de nanopartícula com 20 átomos de ouro, Au₂₀, observa-se pela Figura 5.21 B que o acetil é estabilizado pelo carbono α no modelo Au₂₀.

A diferença observada na estabilização do acetil no suporte ZrO₂ – ao convergir em acetato – e em Au₂₀ indica que essa espécie é ativada, em sistemas reais, preferencialmente na NP de ouro, o que é esperado devido à baixa atividade da zircônia monoclínica pura frente a reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído/acetato de etila.

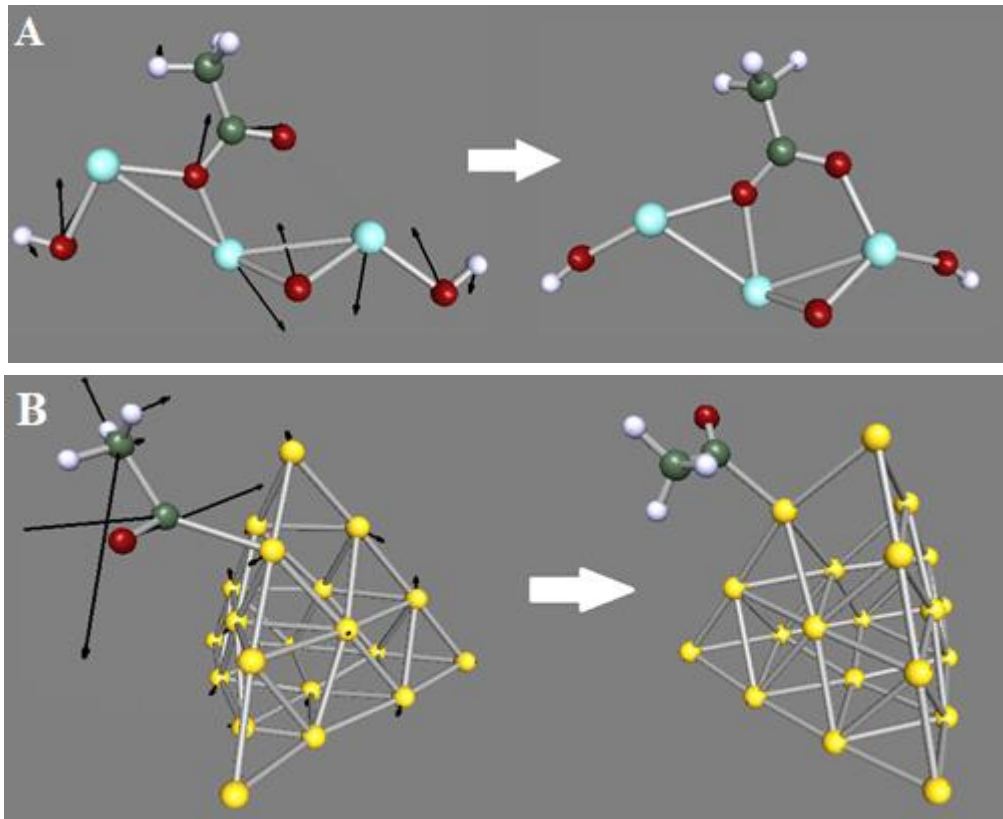


FIGURA 5.21: Gradiente de otimização de geometria para espécies acetil adsorvido em modelos de (A) sítios ácidos Zr^+ de superfície e (B) NP com 20 átomos de ouro, Au_{20} . Representação dos átomos: O (vermelho), C (verde), H (branco), Zr (azul claro) e Au (amarelo).

5.2.2 – Frequências vibracionais FTIR

A partir da otimização de geometria das diferentes espécies de etóxidos e acetil, foi realizado o cálculo de frequência vibracional das mesmas para obter os espectros FTIR teóricos, mostrados na Figura 5.22, para comparação com os dados experimentais obtidos na seção 5.1.2. Conforme visto, o monitoramento dessas espécies é fundamental para compreender a reação de desidrogenação do etanol a acetato de etila na superfície dos catalisadores Au/m- ZrO_2 .

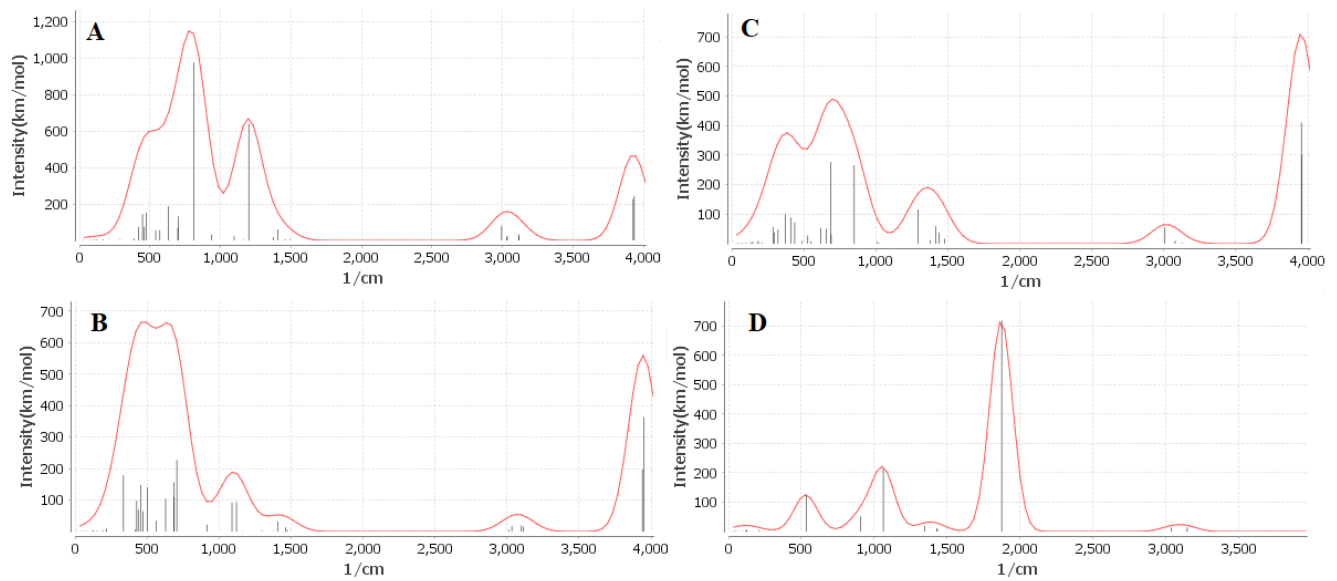


FIGURA 5.22: Espectros FTIR simulados das espécies (A) etóxido monodentado, (B) etóxido bidentado, (C) acetil em ZrO_2 e (D) acetil em Au_{20} .

A tabela 5.3 apresenta a validação do modelo utilizado pelo desvio, Δcm^{-1} , do número de onda experimental do obtido pelos cálculos teóricos das bandas de etóxidos, νOCO de acetato e $\nu C=O$ de espécies acetil. Como o modelo utilizado para a zircônia é o mais simples possível, é esperado o valor de Δcm^{-1} de 236 para o estiramento O-H de hidroxilas de superfície, visto que a vibração dessas espécies é sensível ao ambiente químico que estão inseridas. Porém, foi possível discernir entre as duas coordenações de espécies etóxido no modelo teórico, assim como as bandas de acetato na zircônia e acetil na NP de ouro, o que garante atribuição dada às mesmas.

TABELA 5.3: Comparação dos modos vibracionais calculados por DFT com os obtidos experimentalmente via DRIFT de etanol em Au/m-ZrO₂.

Modo de vibração	Número de onda / cm ⁻¹		Δ cm ⁻¹
	Experimental	Teórico	
ν OH	3688	3924	236
vas CH ₃	2981	3111	130
vs CH ₃	2925	3025	100
vas CH ₂	2870	3031	161
ν C=O	1870	1750	120
δ CH ₂	1475	1490	15
vas OCO	1455	1472	17
δ CH ₃	1445	1454	9
ω CH ₂	1322	1402	80
ω CH ₃	1341	1374	33
ν CO	1160*	1197*	37*
+	1100**	1177**	77**
ρ CH ₃			
ν CCO	1075*	1094*	19*
	1055**	1086**	31**

*etóxido monodentado

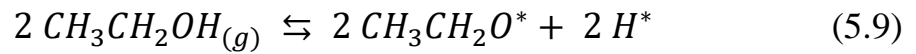
**etóxido bidentado

5.3 - Proposta do mecanismo envolvido na reação de desidrogenação de etanol a acetato de etila na superfície do catalisador Au/m-ZrO₂

Com base em todos os resultados discutidos até o momento, pode-se propor o mecanismo envolvido na reação de desidrogenação de etanol a acetato de etila na superfície de catalisadores Au/m-ZrO₂:

- (i) O etanol se adsorve nos sítios Zr ^{δ +} de baixa coordenação da superfície da zircônia na forma de etóxidos mono e bidentados, enquanto o hidrogênio da hidroxila do etanol é abstraído pelos

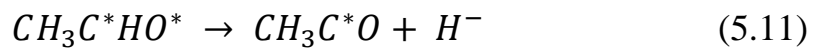
sítios da rede da zircônia O^{2-} adjacentes, formando um grupo OH superficial, de maneira análoga ao mostrado na Equação 5.1.



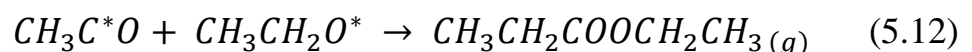
- (ii) Apenas o etóxido com coordenação monodentada nos sítios $Zr^{\delta+}$, adsorvido na região de interface Au-zircônia, interage com a NP de ouro pelo carbono α , de forma concertada com a abstração de um hidrogênio ligado a esse carbono na forma de hidreto para formação de uma espécie intermediária de etóxido bidentado na NP e no suporte (Figura 5.23 - 2). Essa espécie vai sofrer uma injeção de densidade eletrônica no carbono, na troca do ligante hidrogênio pela interação com a NP de ouro, e foi atribuída ao ombro observado em 1028 e 1026 cm^{-1} da Figura 5.12 E e F respectivamente, referente ao estiramento assimétrico da ligação C-O que sofre deslocamento para menores energias.



- (iii) Por meio de um mecanismo concertado, a NP de ouro abstrai um $H\beta$ do etóxido ativado e o par eletrônico vai para a ligação C-O, rompendo a interação do etóxido com suporte pela quebra O- $Zr^{\delta+}$ em detrimento da formação da espécie acetil (ν C=O 1760 cm^{-1}) na superfície da NP (Figura 5.23 - 3).



- (iv) O acetil formado sofre um ataque nucleofílico de outro etóxido monodentado (ν_{as} CCO 1160, 1075 cm^{-1}), adsorvido na interface Au-suporte, para a condensação do acetato de etila em fase gasosa (Figura 5.23 - 4).



- (v) Por fim, formação do gás H_2 pela reação entre os hidretos, formados na NP de ouro, com os prótons H^+ abstraídos do etanol pelos sítios O^{2-} da zircônia: (Figura 5.23 – 5).

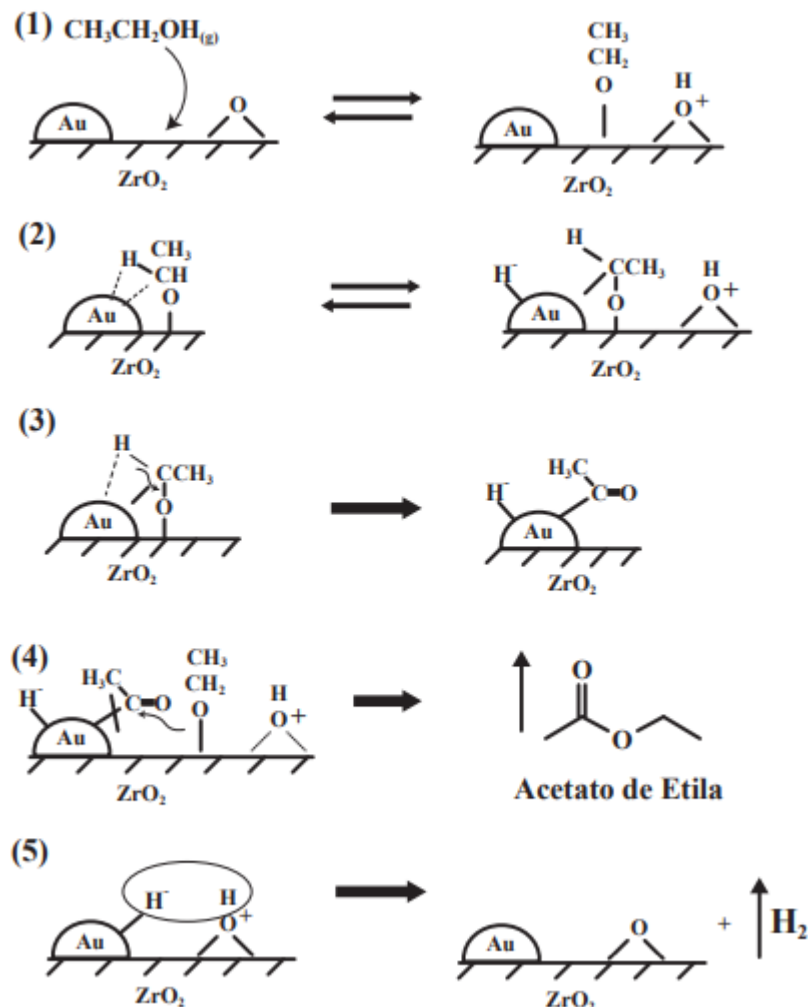
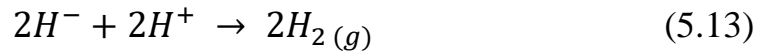
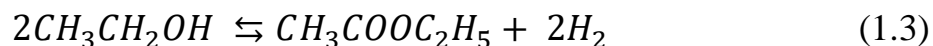


FIGURA 5.23: Mecanismo proposto para a reação de desidrogenação de etanol a acetato de etila na superfície de catalisadores Au/m- ZrO_2 : (1) Adsorção do etanol na zircônia na forma de etóxido; (2) Ativação do etóxido pela NP de ouro, abstraindo um H^- ; (3) Formação da espécie acetil na superfície da NP; (4) Ataque nucleofílico do etóxido no acetil para formação de acetato de etila em fase gasosa e (5) Formação de gás H_2 pela reação dos H^- na superfície da NP de ouro com H^+ ativados pelos sítios O^{2-} do suporte, e restauração do catalisador.

Dessa forma, a reação global das etapas i-v assume exatamente a forma descrita na Equação 1.3 para a desidrogenação do etanol a acetato de etila na superfície de catalisadores de Au/m-ZrO₂:



6 - CONCLUSÕES

A espectroscopia na região do infravermelho por refletância difusa (DRIFTS) se mostrou uma ferramenta sensível para o estudo de superfície dos catalisadores heterogêneos Au/m-ZrO₂. Os experimentos de DRIFTS-CO, somado aos dados obtidos por RIBEIRO (2018), proporcionaram fortes indícios de reconstrução da NP de ouro no catalisador tratado em hélio a 500 °C, que favorece a adsorção do CO em ponte nos átomos de Au⁰ e não são observados para o catalisador tratado a 200 °C. As bandas que surgem, fruto da reconstrução da NP em 500 °C, são constantemente atribuídas como CO ligado a átomos de ouro com densidade de carga negativa, Au^{δ-}, porém a alta densidade eletrônica intrínseca dessas espécies não justifica a baixa atividade do catalisador em reação.

As análises monitoradas por DRIFT da adsorção de etanol em temperatura ambiente mostraram que a zircônia possui um papel fundamental na ativação do etanol por desprotonação nos sítios ácidos de Lewis Zr^{δ+}, formando etóxidos e grupos OH, conforme visto nos experimentos de troca isotópica.

Os espectros modulados por c-MES mostraram que o etanol é adsorvido em 3 espécies: (i) etanol molecular fisissorvido, (ii) etóxido bidentado e (iii) etóxido monodentado, sendo apenas o último ativo para a reação de desidrogenação do etanol. Também foi possível concluir que as espécies acetato – muito presentes nos espectros - são espectadoras da reação. A análise dessas bandas permitiu propor um mecanismo para a reação, onde o etóxido monodentado adsorvido na região de interface ouro-zircônia interagem com a NP de ouro para se converter em espécies acetyl, que por sua vez condensa com outra espécie etóxido no suporte para formar o acetato de etila em fase gás.

Ao analisar o retardo de fase para o catalisador nas duas temperaturas de tratamento, observa-se uma grande diferença na velocidade de conversão dos grupos OH_t para a forma estabilizada por ligações de hidrogênio

(OH_b) com os grupos etóxido no suporte. Essas espécies estão envolvidas na etapa de desprotonação do etanol, que se mostrou mais favorecida para o catalisador submetido ao tratamento em He à 200 °C, e pode ser classificada como a etapa limitante da velocidade de reação da conversão de etanol a acetato de etila.

Sugestões para trabalhos futuros:

- I. Averiguar a possível reconstrução das NP de ouro em diferentes temperaturas de tratamento por Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HR-TEM);
- II. Realizar experimentos monitorados por DRIFT da adsorção e dessorção de etanol em catalisadores de Au/SiO₂, a fim de confirmar o mecanismo proposto para a ativação do etanol no suporte e não na NP de ouro.
- III. Correlacionar as informações apresentadas nesse trabalho com estudos *in operando* utilizando outras faixas de energia, como a região de Raios-x;

7 - BIBLIOGRAFIA

1. GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C. & SCHUCHARDT, U. "catalytic transformations of ethanol for biorefineries". J. Braz. Chem. Soc. , 25: 12, 2014
2. HEUSSER, K.; LIAO, V.; NARAIN, N. "Ethanol to ethyl acetate" 1 ed, Schorlalycommons, 2019.
3. BUENO, J. M. C.; ARAÚJO, E. C. C.; PIRES, A. C. G. Processo de preparação de catalisadores à base de cobre, catalisadores assim preparados e processo de obtenção de acetato de etila a partir de etanol. DEPOSITANTE: José Maria Corrêa Bueno. PI 0300729-4 B1. Depósito 12 mar. 2003. Concessão 9 abr. 2013.
4. SATO, A. G.; VOLANTI, D. P.; BUENO, J. M. C. "effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion". Journal of catalysis , 307, 2013.

5. FREITAS, I. C.; DAMYANOVA, S.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. "effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation" *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, 381, 2014.
6. LIU, P.; ZHU, X.; YANG, S.; LI, T.; HENSEN, E. J. "on the metal-support synergy for selective gas-phase ethanol oxidation over MgCuCr₂O₄ supported metal nanoparticle catalysts." *J. Catal.*, 331: 138, 2015.
7. LIU, P.; LI, T.; CHEN, H.; HENSEN, E. J. M. "optimization of Au⁰-Cu⁺ synergy in Au/MgCuCr₂O₄ catalysts for aerobic oxidation of ethanol to acetaldehyde." *J. Catal.*, 347: 45, 2017.
8. ZHENG, N.; STUCKY, G. D. "communication A general synthetic strategy for oxide supported metal nanoparticle catalysts." *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 14278, 2006.
9. MIELBY, J.; ABILDSTROM, J. O.; WANG, F.; KASAMA, T.; WEIDENTHALER, C.; KEGNOES, S. "oxidation of bioethanol using zeolite-encapsulated gold nanoparticles." *Angew. Chem.*, 53: 12513, 2014.
10. RIBEIRO, M. C. Catalisadores Au/m-ZrO₂ aplicados na conversão direta do etanol em acetato de etila: Efeito do grau de recobrimento do suporte nas propriedades catalíticas. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2018. Tese de doutorado, 111 p.
11. IWASAM N.; TAKESAWA, N. "reforming of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over copper-based catalysts" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64: 2619, 1991.
12. VOLANTI, D. P.; SATO, A. G.; ORLANDI, M. O.; BUENO, J. M. C.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. "insight into copper-based catalysts: Microwave-Assisted morphosynthesis, in situ reduction studies and dehydrogenation of ethanol." *ChemCatChem.*, 3: 839, 2011.
13. LIN, S.; DIERCKS, C. S.; ZHANG, Y.; KORNIENKO, N.; NICHOLS, E. "covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water". *Science*, 349: 6253, 2015.
14. DORMANS, J. P.; LANCEE, R. J.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. "statistics on catalyst characterization" Eindhoven University of Technology, 2006.

15. HIGHTOWER, J. W.; DELGASS, W. N.; IGLESIA, E.; BELL, A. T. "proceedings" 11th international congress on catalysis, Baltimore, 1994. Elsevier, Amsterdam, 1996.
16. NIEMANTSVERDRIET, J. W. "Spectroscopy in catalysis: An introduction". 3 ed. Weinheim: Wiley-VHC, 2007
17. COBLENTZ, W. W. "investigations of infra-red spectra: pt. I. infra-red absorption spectra. Carnegie Institution of Washington. 1908.
18. STUART, B. "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications". 1 ed. Willey-VCH, 2004.
19. HAW, J. F. "In-situ spectroscopy in heterogeneous catalysis" Willey-VCH, 2002.
20. MONDELLI, C.; DAL SANTO, V.; TROVARELLI, A.; BOARO, M. "an operando DRIFTS-MS study on model CeZrO₂ redox catalyst: a critical evaluation of DRIFTS and MS data on CO abatement reaction" Catal. Today, 113, 2006.
21. GALLO, J.M.R; BISIO, C.; GATTI, G.; MARCHESE, L.; PASTORE, H. "Physicochemical Characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis" Langmuir, 26, 2010.
22. BOLLINGER, M. A.; VANNICE, M. A. "a kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au-TiO₂ catalysts" App. Cat. B: Environmental, 8, 1996.
23. HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H.; YAMADA, N. "novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 C" Chemistry Letters, 16: 2, 1987.
24. BOLLINGER, M. A.; VANNICE, A. M. "a kinetic and DRIFTS study of low-temperature carbon monoxide oxidation over Au-TiO₂ catalysts" App. Cat. B: Environmental, 8, 1996.
25. GRUNWALDT, J.; MACIEJEWSKI, M.; BECKER, O. S.; FABRIZIOLI, P. "comparative study of Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation" Journal of Catalysis, 186, 1999.
26. FINGER, P. H.; OSMARI, T. A.; COSTA, M. S.; BUENO, J. M. C.; GALLO, J. M. R. "the role of the interface between Cu and metal oxides in the ethanol dehydrogenation". App. Cat. A: General, 589, 2020.

27. HARGREAVES, J. S. J.; JACKSON, D.; WEBB, G. "isotopes in heterogeneous catalysis" Vol. 4, Imperial College Press, 2006.
28. BAURECHT, D.; FRINGELI, U. P. "" Rev. Sci. Instrum., 72, 2001
29. ORTELLI, E. E.; WAMBACH, J.; WOKAUN, A. "methanol synthesis reactions over a CuZr base catalyst investigated using periodic variations of reactant concentrations" App. Cat. A: General, 216, 2001.
30. URAKAWA, A.; BURGI, T.; BAIKER, A. "kinetic analysis using square-wave stimulation in modulation excitation spectroscopy: Mixing property of a flow-through PM-IRRAS cell" Chem. Phys., 324, 2006.
31. AGUIRRE, A.; COLLINS, S. E. "selective detection of reaction intermediates using concentration-modulation excitation DRIFT spectroscopy" Catalysis Today, 2012
32. AGUIRRE, A. Estudios Mecánicos y Cinéticos Empleando Micro-Reactores Espectroscópicos. Santa Fe. INTEC-UNL. 2016. Tese de doutorado.
33. HAN, Y.; ZHU, J. "surface science studies on the Zirconia-based model catalysis" Top. Catal., 56: 1525, 2013.
34. PAPASPYRIDAKOS, P.; KUNAL, L. "complete arch implant rehabilitation using subtractive rapid prototyping and porcelain fused to zirconia prosthesis: A clinical report". The J. of Pros. Dent. 100, 2008.
35. BI, Q.; DU, X.; HE, L.; LIU, Y.; CAO, Y.; HE, H.; FAN, K. "efficient subnanometric gold-catalyzed hydrogen generation from formic acid decomposition under ambient conditions" J. Am. Chem. Soc., 134: 8926, 2012.
36. BENSITEL, M.; MORAVEK, V.; LAMOTTE, J.; SAUR, O.; LAVALLEY, J. "infrared study of alcohols adsorption on zirconium oxide: reactivity of alkoxy species towards CO₂" Spectrochimica Acta, 43: 12, 1987.
37. HUSSEIN, G.; SHEPPARD, N.; ZAKI, M. I.; FAHIM, R. B. "infrared spectroscopic studies of the reactions of alcohols over group IVB metal oxide catalysts" J. Chem. Soc. Faraday Trans, 87: 16, 1991. 7
38. gnu.org/software/octave/ (acessado em 27/02/2020).
39. HARUTA, M. "Size and support-dependency in the catalysis of gold." Cat. Today, 36: 153, 1997.

40. MIHAYLOV, M.; KNOZINGER, H.; HADKILVANOV, K.; GATES, B. C. "characterization of the oxidations states of supported gold species by IR spectroscopy of adsorbed CO." *Chemie-Ingenieur-Technik*, 79:795, 2007.
41. MEYER, R.; LEMIRE, C.; SHAIKHUTDINOV, S. K.; FREUND, H. J. "surface chemistry of catalysis by gold." *Gold Bull.* 37: 72, 2004.
42. MENEGAZZO, F.; MANZOLI, M.; CHIORINO, A.; BOCCUZZI, F.; TABAKOVA, T. "quantitative determination of gold active sites by chemisorption and by infrared measurements of adsorbed CO." *Journal of Catal.* 237: 431. 2006.
43. CHAKAROVA, K.; MIHAYLOV, M.; IVANOVA, S.; CENTENO, M. A.; HADJILVANOV, K. "well defined negatively charged gold carbonyls on Au/SiO₂." *J. Phys. Chem. C*, 115:21273, 2011.
44. ROZE, E.; QUINET, E.; CAPS, V.; BIANCHI, D. "experimental microkinetic approach of the surface reconstruction of gold particles during the adsorption of CO at 300 K on 1% Au/Al₂O₃." *J. Phys. Chem. C.*; 113: 8194, 2009.
45. SATO, A.G.; VOLANTI, D. P.; FREITAS, I. C.; LONGO, E.; BUENO, J. M. C. "site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts." *Catal. Commun.* 26: 122, 2012.
46. SANTIAGO, M. A.; CASTILLO, M. A.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J. A.; "catalytic reduction of acetic acid, methyl acetate and ethyl acetate over silica-supported copper" *J. of Catal.*; 193, 2000.
47. INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S.; ICHIKAWA, N. "effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst" *J. of Mol. Catal. A.*; 216:1, 2004
48. JUNG, K. D.; BELL, A. T. "role of hydrogen spillover in methanol synthesis over Cu/ZrO₂" *J. of Catal.*; 193: 207, 2000.
49. UENO, A.; ONISHI, T.; TAMARU, K. "Reactions Intermediates in Methyl alcohol decomposition on ZnO" *Tran. of the Faraday Soc.*, 67, 1971.
50. BUSCA, G.; LORENZELLI, V. "infrared spectroscopy identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces" *Materials Chemistry*; 7, 1982.

51. DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. "relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination" *Coord. Chem. Rev.*; 33: 3, 1980.
52. YEE, A.; MORRISON, S. J.; IDRIS, H. "A study of reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and *in situ* FT-IR." *Journal of Catalysis*; 186, 1999.
53. SINGH, M.; ZHOU, N.; PAUL, D. K.; KLABUNDE, K. J. "IR spectral evidence of aldol condensation: Acetaldehyde adsorption over TiO₂ surface." *Journal of Catalysis*; 260: 2, 2008.
54. IDRIS, H.; KIM, K. S.; BARTEAU, M. A. "Carbon-carbon bond formation via aldolization of acetaldehyde on single crystal and polycrystalline TiO₂ surfaces." *Journal of Catalysis*; 139, 1993.
55. MUHLER, M.; SCHITTKOWSKI, J.; ANKE, S.; TOLLE, K.; STURMER, S. "On the bifunctional nature of Cu/ZrO₂ catalysts applied in the hydrogenation of ethyl acetate." *Journal of Catalysis*; 352, 2017.
56. YU, Y.; LI, R.; ZHANG, M. "A DFT study on the Cu (111) surface for ethyl acetate synthesis from ethanol dehydrogenation" *App. Surf. Sci.*; 258: 18, 2012.
57. <https://avogadro.cc/>
58. LIANG, M.; ZHAO, L.; JIA, J.; WU, H-S. "Au_n (n = 1-16) clusters on the ZrO₂ (111) surface: a DFT+U investigation" *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 44, 2016.
59. GRAVEJAT, P.; DERROUCHE, S.; FARRUSSENGN, D.; LOMBAERT, K.; MIRODATOS, C.; BIANCHI, D. "Heats of adsorption of linear and bridged CO species adsorbed on a 3% Ag/Al₂O₃ catalysts using *in situ* FTIR spectroscopy under adsorption equilibrium." *J. Phys. Chem. C*. 111: 26, 2007.
60. WIBERG, K. "The deuterium isotope effect" *Chem. Rev.* 55: 4, 1955.

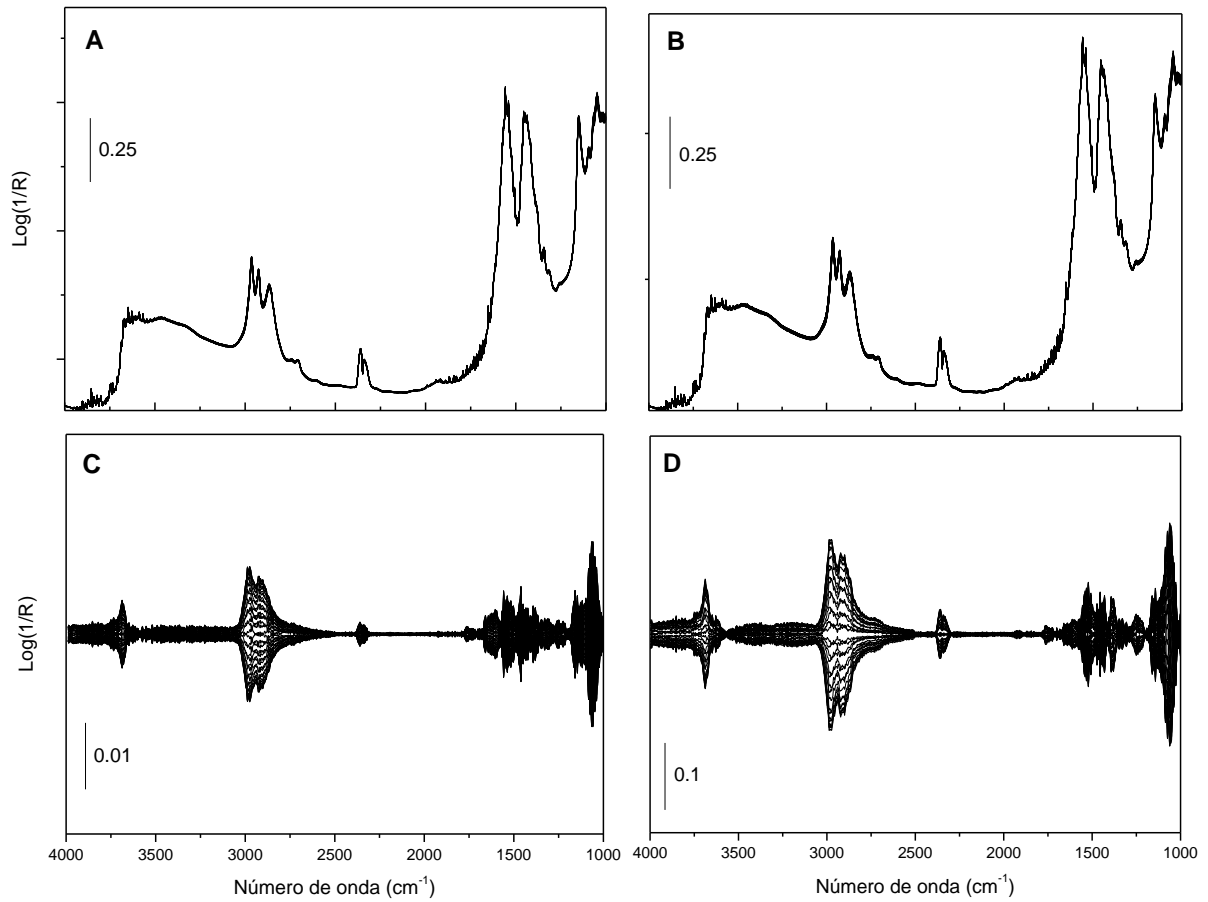
APÊNDICE:

FIGURA 1A: Espectros DRIFT no domínio do tempo de c-MES de etanol em m-ZrO₂ a 200 °C para os ciclos de 4 minutos (A) e 6 minutos (B). Espectros no domínio da fase após aplicar a demodulação PSD para os ciclos de c-MES de 4 minutos (C) e 6 minutos (D).

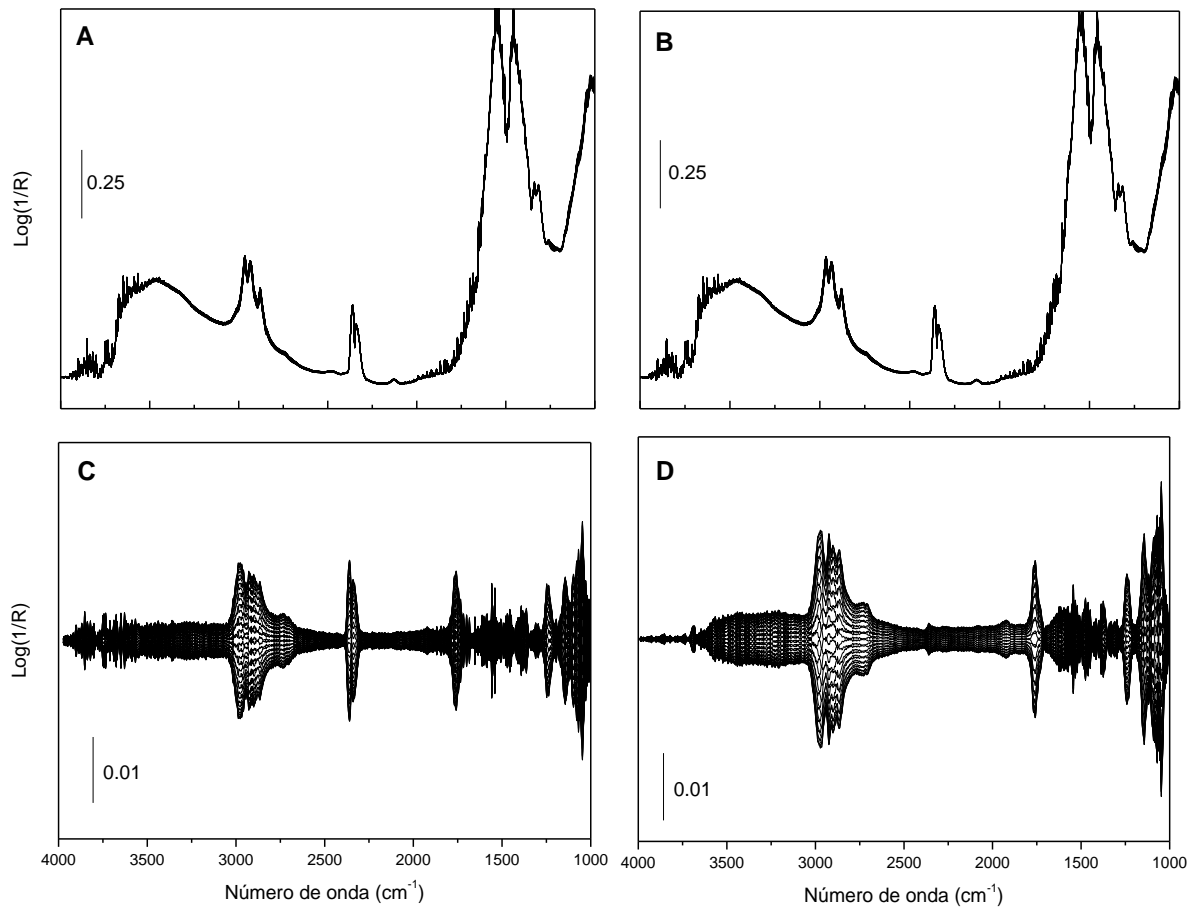


FIGURA 2A: Espectros DRIFT no domínio do tempo de c-MES de etanol em $200\text{Au}/\text{m-ZrO}_2$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ para os ciclos de 4 minutos (A) e 6 minutos (B). Espectros no domínio da fase após aplicar a demodulação PSD para os ciclos de c-MES de 4 minutos (C) e 6 minutos (D).

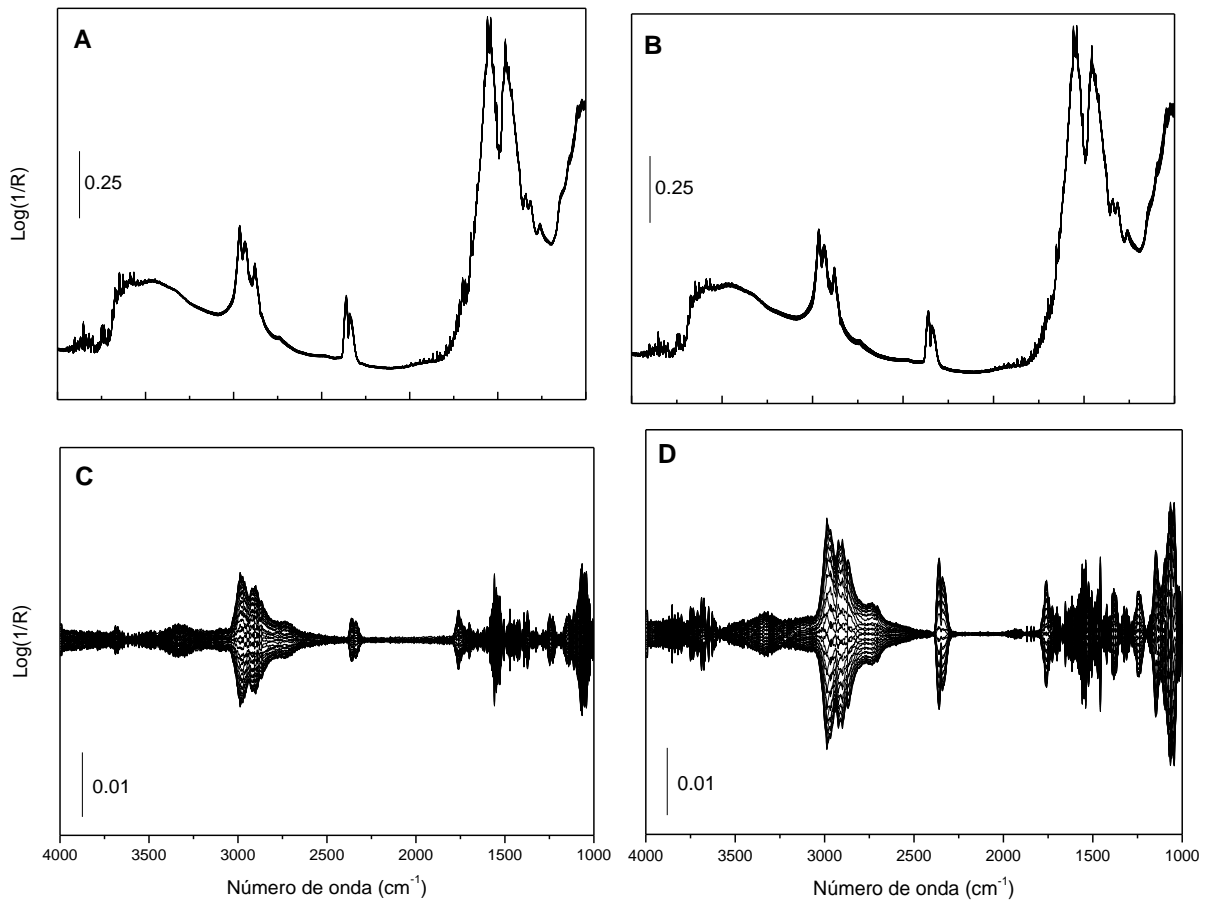


FIGURA 3A: Espectros DRIFT no domínio do tempo de c-MES de etanol em 500Au/m-ZrO₂ a 200 °C para os ciclos de 4 minutos (A) e 6 minutos (B). Espectros no domínio da fase após aplicar a demodulação PSD para os ciclos de c-MES de 4 minutos (C) e 6 minutos (D).

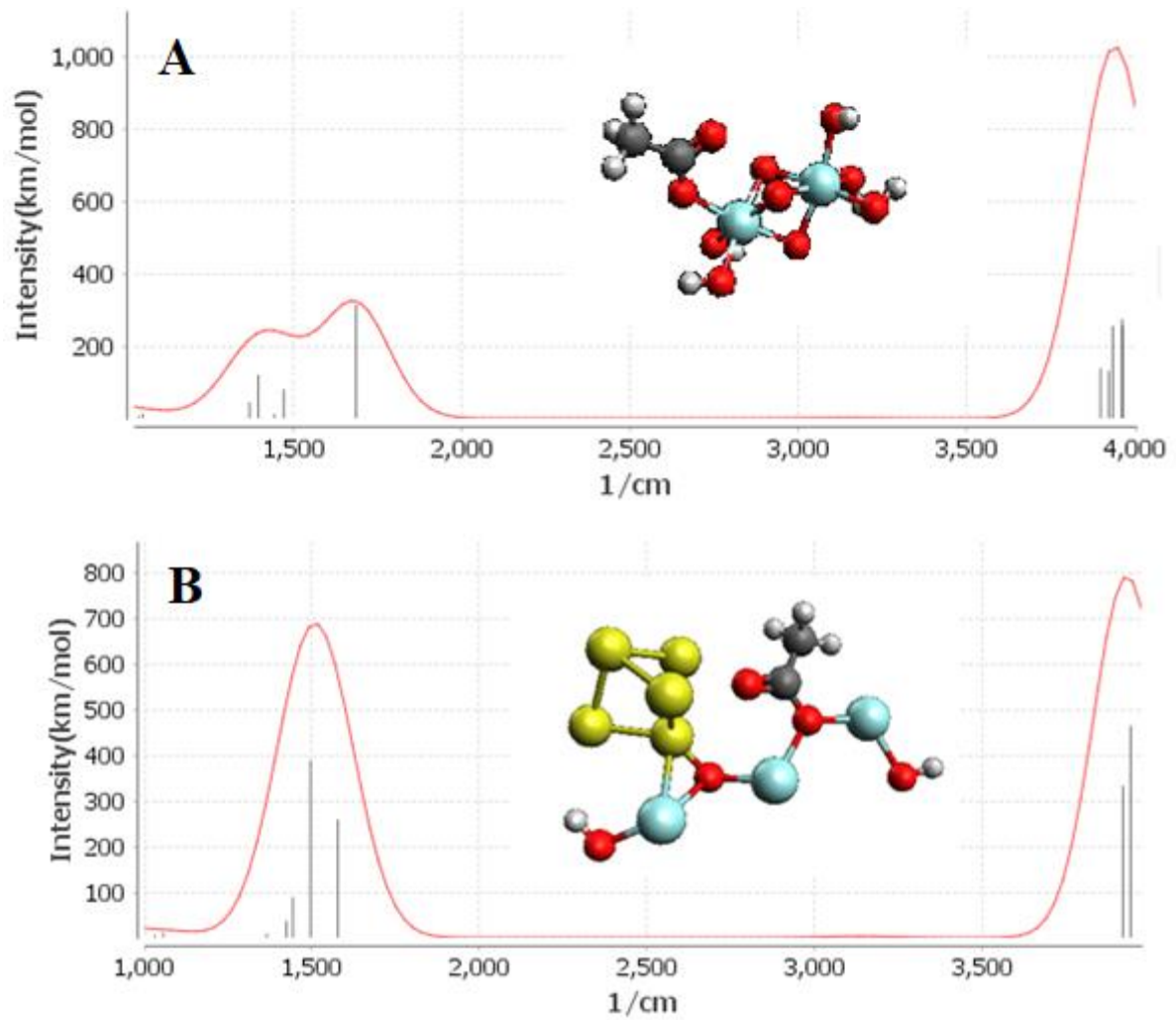


FIGURA 4A: Espectros FTIR para um modelo otimizado de (A) m-ZrO₂ com átomos Zr hexacoordenados e acetil ativado em um átomo de O terminal e (B) Au/ZrO₂ simulando condições de interface Au-Zr e seu efeito na espécie acetil adsorvida. Nomenclatura: Zr (Azul claro); O (vermelho); C (cinza); H (branco).