

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

**“Catalisadores de Au/ZrO<sub>2</sub> e Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>:  
Efeito das propriedades eletrônicas e estruturais na  
atividade para desidrogenação do etanol e  
hidrogenação de CO<sub>2</sub>”**

**Thiago de Melo Augusto**

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

**Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno**

**São Carlos - SP**

**2022**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

---

**Folha de Aprovação**


---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Thiago de Melo Augusto, realizada em 28/10/2022.

**Comissão Julgadora:**

  
Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno (UFSCar)

  
Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)

  
Prof. Dr. Leandro Martins (UNESP)

  
Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes (UFBA)

  
Profa. Dra. Cinthia de Castro Oliveira (UFMG)

*“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis, é preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços”.*

*Albert Einstein*

# AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais que durante a minha trajetória acadêmica sempre me incentivaram e confiaram em todos os momentos de dificuldades.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno pela oportunidade, orientação, ensinamentos transmitidos, correções e confiança, tornando este trabalho possível.

Ao professor Dr. Jordi Llorca Piquè, supervisor durante o estágio no exterior, por todo o apoio, atenção, ensinamentos e construção do trabalho.

Ao Prof. Dr. João Batista de Oliveira por auxiliar, acompanhar e incentivar em diversos momentos nos laboratórios durante os momentos que foram importantes.

Aos pesquisadores Dr. Carlos Alberto Ospina Ramirez por realizar as análises e tratamento de dados de microscopia eletrônica de alta resolução executadas no LNNano e Túlio Rocha por realizar as análises e tratamento de dados por XPS *in situ* no LNLS.

Ao Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo por realizar os cálculos teóricos por DFT.

Aos doutorandos Iago W. Zapelini, Maria Eduarda Ribeiro e Monize Picinini por realizarem análises por Espectroscopia Raman, Fisissorção de N<sub>2</sub>, DRX e Espectroscopia de reflectância difusa (DRS UV-Vis). A pós-doutoranda Siriwan Dulnee pelas análises de Fisissorção de N<sub>2</sub>. Ao meu amigo e companheiro de pesquisa Breno Freitas Ferreira por todo apoio e suporte em diversas situações que tiveram que ser solucionadas nos laboratórios. Agradeço a Taynara Andrea Osmari, Camila Raquel Lacerda e Priscila Destro pelo apoio inicial, Stefani Caroline M. Mizuno, Juliana Alves e Alan Rober Taschin por serem grandes amigos e incentivadores no grupo de pesquisa, Henrique Milanezi, José Henrique N. Pereira, Mariana Tiemi Iwasaki, Tássia Caroline P. Pereira, Yasmin Oliveira Carvalho e demais colegas de laboratório por auxílio em outros momentos. Aos meus colegas de pesquisa Shiva Fazli, Jaroslaw Serafim, Enrique Marin e Isabel Serrano durante meu estágio no exterior. Aos meus verdadeiros amigos conquistados durante o doutorado Jana, Dani, Thiele, Gui, Bah, Gabi, Ana, Cassinha, Alysson, Ju, Monizze, Duda e demais que tornaram o trabalho mais leve. A Di por ser minha grande amiga desde os tempos de graduação o meu obrigado por tudo. A Carol Perez e Ju Alves por me salvarem na escrita do projeto da CNPq e me apoiarem tanto na saída para o exterior.

Ao CNPq e a CAPES pelas bolsas no exterior e durante o doutorado, a FAPESP por apoio financeiro no projeto temático 2018/01258-5, ao LCE, LNLS, LNNano, LCS por análises que permitiram o desenvolvimento do trabalho e ao PPGEQ por todo processo.



## RESUMO

Foram desenvolvidos catalisadores de Au/ZrO<sub>2</sub> e Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> para a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> e Au/ZrO<sub>2</sub> para desidrogenação do etanol. Os catalisadores monometálicos de ouro suportados em ZrO<sub>2</sub> com diferentes teores (0,3 a 5,0% m/m) foram preparados por deposição – precipitação (DP) e analisados por HRSTEM, DRIFTS-CO e XPS *in situ*, bem como outras técnicas de caracterização. Análises por HRSTEM comprovaram a elevada dispersão das nanopartículas (NPs) de Au com tamanho médio em torno de 15 Å. A análise ultraestrutural também constatou a presença de partículas menores do que 20 Å (clusters metálicos) e átomos isolados com configurações do tipo 2D e 3D. A atividade verificada pelos testes de desidrogenação do etanol foi maior para catalisadores com conteúdo de Au <1%. As análises por XPS *in situ* indicaram que uma alta dispersão das NPs de Au, associada a condições de tratamento térmico em baixa temperatura (200°C), promoveu um aumento da energia de ligação BE Au 4f<sub>7/2</sub>, acompanhadas de defeitos superficiais e caracterizados por adsorção de CO. Os resultados por DFT utilizando clusters (3 e 13 átomos de Au), indicaram que a ativação do etanol na superfície dos clusters não é favorável, deve ocorrer na interface Au/ZrO<sub>2</sub>, e a etapa determinante ocorre, possivelmente, sobre a superfície dos clusters. A presença de sítios de baixa coordenação formados por defeitos superficiais através da diminuição da carga de Au e baixa temperatura de tratamento térmico, sugerem que são superfícies do tipo 2D, conferindo alta atividade catalítica e baixa energia de ativação (E<sub>a</sub>) para a reação. O aumento de temperatura no tratamento das amostras em He (de 200 a 600°C) incrementa o número de coordenação (N<sub>Au-Au</sub>) e a distância de ligação (R<sub>Au-Au</sub>), promovendo um decréscimo da atividade catalítica. A adsorção de CO na forma linear para o tipo ponte é favorecida com o aumento da carga de Au e da temperatura de tratamento térmico em He. Este comportamento é acompanhado do aumento de N<sub>Au-Au</sub> e R<sub>Au-Au</sub>. A remoção de defeitos na superfície por ativação térmica conduz a uma diminuição da densidade eletrônica e da atividade catalítica. Catalisador Au/ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> também foram avaliados para a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a alta pressão (50 bar). A HRSTEM indicou uma alta dispersão do Au sobre o suporte (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>) e das nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a ZrO<sub>2</sub>. Os espectros por XPS confirmaram a interação entre In e Zr por desvios na energia de ligação para o nível 3d<sub>5/2</sub> do In e do Zr e por diferenças entre os perfis de redução por TPR-H<sub>2</sub> para o bulk (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Raman *ex situ*, *in situ* e XPS permitiram confirmar o incremento nas vacâncias para este sistema com variação nas intensidades relativas dos espectros decompostos. O rendimento ao produto metanol foi significativamente superior para o sistema Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, se comparado aos demais (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub> e Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), indicando que clusters e/ou NPs de Au, bem como NPs de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altamente dispersas sobre a ZrO<sub>2</sub> favorecem a formação de vacâncias de oxigênio nos sítios ativos, aumentando a força de adsorção do CO<sub>2</sub>, estabilização dos intermediários de reação e diminuindo a reação reversa de produção de CO com seletividade ~70% ao metanol.

## ABSTRACT

Au/ZrO<sub>2</sub> and Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts were developed for CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction and Au/ZrO<sub>2</sub> for ethanol dehydrogenation. The monometallic gold catalysts supported on ZrO<sub>2</sub> with different contents (0.3 to 5.0%w/w) were prepared by deposition-precipitation (DP) and analyzed by HRSTEM, DRIFTS-CO and in situ XPS as well as other characterization techniques. HRSTEM analysis proved the high dispersion of Au nanoparticles (NPs) with an average size around 15 Å. The ultrastructural analysis also verified the presence of particles smaller than 20 Å (metal clusters) and isolated atoms with 2D and 3D configurations. The activity verified by ethanol dehydrogenation tests was higher for catalysts with Au content <1%. *In situ* XPS analyses indicated that a high dispersion of Au NPs, associated with heat treatment conditions at low temperature (200°C), promoted an increase in BE Au 4f<sub>7/2</sub> binding energy, accompanied by surface defects and characterized by CO adsorption. The DFT results using clusters (3 and 13 Au atoms), indicated that the activation of ethanol on the surface of the clusters is not favorable, it must occur at the Au/ZrO<sub>2</sub> interface and the determining step occurs on the surface of the clusters. The presence of low coordination sites formed by surface defects through the decrease of the Au charge and low heat treatment temperature suggest that they are of the 2D surface type, providing high catalytic activity and low activation energy (E<sub>a</sub>) for the reaction. The increase of temperature in He treatment of the samples (from 200 to 600°C) increases the coordination number (N<sub>Au-Au</sub>) and the bond distance (R<sub>Au-Au</sub>), promoting a decrease of the catalytic activity. The adsorption of CO in linear form to the bridge type is favored with increasing Au loading and heat treatment temperature in He. This behavior is accompanied by the increase of N<sub>Au-Au</sub> and R<sub>Au-Au</sub>. Removal of defects on the surface by thermal activation leads to a decrease in electronic density and catalytic activity. Au/ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts were also evaluated for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction at high pressure (50bar). HRSTEM indicated a high dispersion of the Au on the support (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>) and of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the ZrO<sub>2</sub>. XPS spectra confirmed the interaction between In and Zr by deviations in the binding energy for the 3d<sub>5/2</sub> level of In and Zr and by differences between the reduction profiles by TPR-H<sub>2</sub> for the bulk (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Ex situ and in situ Raman, and XPS allowed confirming the increase in vacancies for this system with variation in the relative intensities of the decayed spectra. The yield to the methanol product was significantly higher for the Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> system compared to the others (Au/ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, and Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), indicating that clusters and/or NPs of Au, as well as highly dispersed In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs on ZrO<sub>2</sub> favor the formation of oxygen vacancies in the active sites, increasing the CO<sub>2</sub> adsorption strength, stabilization of reaction intermediates, and decreasing the reverse reaction of CO production with ~70% selectivity to methanol.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Reagentes e Gases utilizados nos experimentos .....	48
TABELA 2: Parâmetros experimentais das amostra por sputtering. ....	58
TABELA 3: Parâmetros de operação do cromatógrafo a gás.....	58
TABELA 4: Fatores de resposta térmica (RTR) para os componentes reacionais. .....	59
TABELA 5 : Composição química para as amostras suportadas em m-ZrO <sub>2</sub> .	65
TABELA 6: Área superficial específica (S <sub>BET</sub> ) do suporte puro m-ZrO <sub>2</sub> e dos catalisadores suportados em m-ZrO <sub>2</sub> .....	67
TABELA 7: Resultados das análises de XPS <i>in situ</i> para as amostras reduzidas em atmosfera de H <sub>2</sub> e ativadas em atmosfera de He à 200°C.....	74
TABELA 8: Resultados dos testes catalíticos para os catalisadores 0,28 a 2,98 Au/Zr. ....	83
TABELA 9: Propriedades texturais para as amostras ativadas termicamente..	87
TABELA 10: Resultados das análises de XPS in situ para a amostra 3,74Au/mZr ativada em 200, 300, 400 e 600°C.....	90
TABELA 11: Parâmetros utilizados para ajustes do número de coordenação Ni em função do número de átomos.....	96
TABELA 12: Resumo de diferentes catalisadores aplicados na reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> para metanol. ....	137
TABELA 13: Compilação de reações de hidrogenação em fase gasosa para catalisadores de Au com dados de conversão (X) e seletividade (S).....	140
TABELA 14: Catalisadores baseados em In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> encontrados na literatura para hidrogenação de CO <sub>2</sub> .....	147
TABELA 15: Reagentes e gases utilizados. ....	148
TABELA 16: Parâmetros de operação do cromatógrafo a gás.....	157
TABELA 17: Fatores de resposta térmica (RTR) para os componentes reacionais.....	158
TABELA 18: Composição química das amostras .....	161
TABELA 19: Propriedades texturais para o suporte puro m-ZrO <sub>2</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> e catalisadores suportados.....	163
TABELA 20: Razão entre as intensidades relativas para In-O-In e InO <sub>6</sub> ... ..	200

TABELA 21: Concentração atômica dos elementos para as amostras... ..	201
TABELA 22: Energia de ligação e razão atômica entre In e Zr nas amostras.....	201
TABELA 23: Energia de ativação aparente para metanol e CO nas amostras estudadas.....	203
TABELA 24: Principais resultados obtidos para as amostras avaliadas na reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> à 50bar e 300°C.....	208

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Linha do tempo do desenvolvimento histórico dos catalisadores de Au nas últimas cinco décadas. ....	21
FIGURA 2: Átomos, clusters e nanopartículas. ....	23
FIGURA 3: Variações dos sítios de superfície, perímetro e quinas com o tamanho da partícula de Au em uma geometria octaédrica truncada. ....	24
FIGURA 4: Densidade de estados projetada para clusters de Pt em uma estrutura cubooctaédrica. ....	24
FIGURA 5: Densidade de estados (DOS) de clusters de Au <sub>2</sub> , Au <sub>8</sub> e Au <sub>18</sub> . ....	25
FIGURA 6: Ilustração esquemática dos métodos de preparação dos catalisadores de ouro através dos métodos : (a) deposição – precipitação (DP), (b) coprecipitação (CP), (c) impregnação (IMP) e (d) redução – deposição (RD) ....	34
FIGURA 7: Equilíbrio entre as espécies de Au de acordo com o pH. ....	30
FIGURA 8: Estruturas cristalinas da ZrO <sub>2</sub> : (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica. ....	34
FIGURA 9: Produção mundial de etanol. ....	37
FIGURA 10: Algumas moléculas orgânicas que podem ser produzidas a partir do etanol. ....	38
FIGURA 11: Diferentes rotas de obtenção do acetato de etila. ....	41
FIGURA 12: Representação esquemática da técnica de magnetron sputtering utilizada. ....	50
FIGURA 13: Microscópio Eletrônico de Transmissão Titan Cubed Themis. ....	53
FIGURA 14: Cella de DRIFT Harrick de alta temperatura. ....	54
FIGURA 15: Diagrama da etapa de ativação térmica das amostras analisadas. ....	55
FIGURA 16: Esquema da linha de reação utilizada para execução dos testes catalíticos. ....	57
FIGURA 17: Difractogramas de raios X dos padrões de Au e zircônia monoclinica, dos materiais suportados (0,28Au/Zr, 0,59Au/Zr, 0,90Au/Zr, 1,72 Au/Zr e 2,0Au/Zr) e do suporte utilizado (m-ZrO <sub>2</sub> ) ....	66
FIGURA 18: Espectros UV-VIS das amostras de Au suportadas (frescas e ativadas em 200°C em atmosfera de He) e do suporte m-ZrO <sub>2</sub> . ....	68

FIGURA 19: Micrografias da composição química por EDS das amostras 0,59Au/mZr (a) e 0,90Au/mZr (b) tratadas termicamente em He à 200°C e ativadas em hidrogênio à 200°C. ....	69
FIGURA 20: Micrografias por HRSTEM de HAADF e BF das amostras 0,28Au/mZr(a), 0,59Au/mZr(b) e 0,90Au/mZr(c) após tratamento térmico (200°C).....	70
FIGURA 21: Histogramas de distribuição do tamanho de partículas após análises das micrografias das amostras 0,28Au/mZr(a), 0,59Au/mZr(b) e 0,90Au/mZr(c) após tratamento térmico (200°C).. ....	70
FIGURA 22: Imagem da análise ultraestrutural: HAADF-HRSTEM: (a)0,59Au/Zr, (b) perfis de intensidade mostrando o incremento no sinal nas posições de dois single átomos (Au(1) e Au(2)), uma estrutura menor que 20 Å e uma estrutura ligeiramente maior que 20 Å.....	71
FIGURA 23: Imagens HAADF-HRSTEM da amostra m-ZrO <sub>2</sub> (a-c).....	72
FIGURA 24: Imagem dos espectros obtidos por EDS HAADF-STEM da amostra de m-ZrO <sub>2</sub> (a), perfil de intensidade (b)ao longo da área (a). Em (c) e (d) mostram os picos L e M do elemento Hf, os picos K de Cu e os picos L de Zr.....	73
FIGURA 25: Espectro longo obtido por XPS in situ para a amostra 3,74Au/mZr antes e após a etapa de redução em H <sub>2</sub> .....	73
FIGURA 26: Espectro da região no nível 4f de Au para a amostra 3,74Au/mZr antes e após a etapa de redução em H <sub>2</sub> .....	74
FIGURA 27: Espectros de FT-IR do CO adsorvido nos catalisadores de Au/mZrO <sub>2</sub> com diferentes conteúdos metálicos (0,28 a 1,72% de Au).....	76
FIGURA 28: Espectros de FT-IR do CO adsorvido nos catalisadores de Au/m-ZO <sub>2</sub> com diferentes conteúdos metálicos de Au. Região espectral da zircônia com as diferentes espécies: bicarbonato, carbonato e iônicas. ....	77
FIGURA 29: Micrografias obtidas das análises por HR-STEM da amostras Au/mZr-300s.....	79
FIGURA 30: Conversão do etanol (a) e seletividade para acetaldeído (AcH) e acetato de etila (AcOEt) (b) como função da temperatura de reação para as amostras 0,28Au/Zr, 0,59Au/Zr, 0,90Au/Zr, 1,72Au/Zr e 2,98Au/Zr. ....	80

FIGURA 31: Velocidades de formação de AcH observada (a) e da reação direta (b) para as amostras 0,28Au/Zr, 0,59Au/Zr, 0,90Au/Zr, 1,72Au/Zr e 2,98Au/Zr como função da temperatura de reação.....	81
FIGURA 32: Velocidade de formação observada do acetaldeído à 230°C para diferentes cargas metálicas de Au (%) em m-ZrO <sub>2</sub> . .....	81
FIGURA 33: Energia de ativação aparente para formação de AcH ( $E_{apAcH}$ ) (a) e AcOEt ( $E_{apAcOEt}$ ) (b) para os catalisadores 0,28Au/Zr, 0,59Au/Zr, 0,90Au/Zr, 1,72Au/Zr e 2,98Au/Zr ativados à 200°C em He e reduzidas em H <sub>2</sub> . .....	84
FIGURA 34: Energia de ativação da reação direta para formação de AcH ( $E_{adiretaAcH}$ ) para os catalisadores 0,28Au/Zr, 0,59Au/Zr, 0,90Au/Zr, 1,72Au/Zr e 2,98Au/Zr ativados à 200°C em He e reduzidas em H <sub>2</sub> .....	85
FIGURA 35: Difractogramas de raios X dos padrões de Au e zircônia monoclinica, dos materiais suportados em m-ZrO <sub>2</sub> (0,28Au/Zr e 0,90Au/Zr antes e após o tratamento térmico) e do suporte utilizado (m-ZrO <sub>2</sub> ). .....	88
FIGURA 36: Espectros UV-VIS das amostras de Au suportadas e do suporte m-ZrO <sub>2</sub> : (a) 0,28Au/m-Zr e (b) 0,90Au/m-Zr antes e após os tratamentos térmicos em He.....	89
FIGURA 37: Correlação entre a distância de ligação Au 4f <sub>7/2</sub> obtidas por XPS in situ e a distância de ligação ( $R_{Au-Au}$ ) determinada por análises de EXAFS in situ para as amostras Au/mZr. ....	91
FIGURA 38: Micrografias da composição química por EDS das amostras 0,59Au/mZr e 0,90Au/mZr tratadas termicamente em He à 200°C ou 600°C ativadas em H <sub>2</sub> à 200°C. ....	92
FIGURA 39: Histogramas de distribuição do tamanho de partículas após análises das micrografias das amostras 0,59Au/mZr e 0,90Au/mZr ativadas em He. ...	93
FIGURA 40: Imagens obtidas por HAAD-HRSTEM das amostras Au/Zr-200°C (a), 0,90Au/Zr-200°C (b), 0,59Au/Zr-600°C (c) e 0,90Au/Zr-600°C (d).....	95
FIGURA 41: Correlações entre o número de coordenação $N_{Au-Au}$ e distância de ligação $R_{Au-Au}$ (a) grau de dispersão e número de coordenação $N_{Au-Au}$ (b).....	96
FIGURA 42: Número de átomos estimados por EXAFS através das correlações entre a distância de ligação (a) e para a atividade catalítica para formação do AcH à 230°C (b). ....	97
FIGURA 43: DRIFTS-CO à temperatura ambiente (20°C) das amostras tratadas a diferentes temperaturas em He (200 a 500°C). ....	99

FIGURA 44: Conversão do etanol em função da temperatura de reação para os catalisadores 0,28Au/m-Zr a 2,98Au/m-Zr (a), (b), (c), (d) e (e) ativados em diferentes temperaturas em He .....	100
FIGURA 45: Seletividade para AcH e AcOEt em função da temperatura de reação para os catalisadores 0,28Au/m-Zr a 2,98Au/m-Zr (a), (b), (c), (d) e (e) ativados em diferentes temperaturas em He.....	101
FIGURA 46: Velocidade aparente de formação de AcH para os catalisadores 0,28Au/m-Zr a 2,98Au/m-Zr (a), (b), (c), (d) e (e) ativados em diferentes temperaturas em He.....	102
FIGURA 47: Energia de ativação aparente para formação de AcH ( $E_{aAcH}$ ) para os catalisadores 0,28Au/m-Zr a 2,98Au/m-Zr (a), (b), (c), (d) e (e) ativados em diferentes temperaturas em He.....	104
FIGURA 48: Energia de ativação da reação direta ( $E_{a\text{direta}}$ ) para os catalisadores 0,28Au/m-Zr a 2,98Au/m-Zr (a), (b), (c), (d) e (e) .....	105
FIGURA 49: Esquema apresentando as mudanças na propriedades eletrônicas e da atividade catalítica dos clusters para a reação de desidrogenação do etanol .	108
FIGURA 50: Produtos químicos sintetizados por hidrogenação de CO <sub>2</sub> .....	125
FIGURA 51: Aplicações do metanol no cenário mundial (a) e consumo de metanol no mundo por regiões (b). .....	126
FIGURA 52: Cadeia do metanol como produto químico industrial. ....	126
FIGURA 53: (a)Energia livre de Gibbs da síntese do metanol (MS), RWGS e hidrogenação do gás de síntese (COH); (b)Equilíbrio entre a conversão-seletividade para a reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> em diferentes pressões.....	134
FIGURA 54: (A)Energia calculada ao longo da energia mínima no caminho reacional para dissociação de H <sub>2</sub> na superfície (111) de Ni, Pt, Cu e Au; (B) geometria otimizada para adsorção de H <sub>2</sub> (I), estado de transição (II) e H <sub>2</sub> (III) dissociado na borda de uma linha monoatômica em uma superfície de Au (111) com defeitos.....	139
FIGURA 55: Estrutura cristalina da fase do tipo bixbyte cúbica do óxido de índio (c-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). .....	142
FIGURA 56: Rendimento para metanol em diferentes suportes puros e com 9% (m/m) de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> impregnado em diferentes suportes após 4h de fluxo .....	144



FIGURA 57: (a) Modelo simplificado mostrando os principais mecanismos de reação nos diferentes catalisadores ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2$ e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{t-ZrO}_2$ ) e (b) simulação por DFT de transferência de carga nos modelos de catalisadores.....	146
FIGURA 58: Configuração da linha de Alta Pressão do DEQ/UFSCar. ....	156
FIGURA 59: Esquema da linha de Alta Pressão contendo os controladores de fluxo mássico, válvulas, forno e reator de aço inoxidável.....	156
FIGURA 60: Linha de Alta Pressão do DEQ/UFSCar. ....	157
FIGURA 61: Difratomogramas de raios X dos suportes, suporte modificado e materiais suportados contendo Au .....	162
FIGURA 62: Temperatura programada de redução em atmosfera de $\text{H}_2$ (10% de $\text{H}_2$ em Ar) das amostras de $\text{ZrO}_2$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .....	164
FIGURA 63: Temperatura programada de redução em atmosfera de $\text{H}_2$ (10% de $\text{H}_2$ em Ar) das amostras de $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .....	164
FIGURA 64: Perda de massa em atmosfera de $\text{H}_2$ (10% de $\text{H}_2$ em Ar) para as amostras dos suportes (a,b) e $x\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (c).....	166
FIGURA 65: SEM Micrografias de (a,b) $\text{ZrO}_2$ , (c) $\text{In}_2\text{O}_3$ e (d) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ . ....	167
FIGURA 66: Histogramas de distribuição do tamanho das partículas das amostras (a,) $\text{ZrO}_2$ , (b) $\text{In}_2\text{O}_3$ e (c) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .....	167
FIGURA 67: SEM Micrografias das amostras (a,b) $1,61\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , (c,d) $0,71\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , (e) $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e (f) $0,22\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ....	168
FIGURA 68: Micrografia com a composição química por EDS da amostra $0,71\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ . ....	169
FIGURA 69: Histograma de distribuição do tamanho das partículas das amostras $x\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .....	169
FIGURA 70: Micrografias por HRSTEM de HAADF da amostra $\text{In}_2\text{O}_3$ (a) e (b) e micrografia com a composição química por EDS (c).....	170
FIGURA 71: Micrografia por HRSTEM de HAADF da amostra $\text{In}_2\text{O}_3$ fresh representando os planos cristalográficos (a), (b) e (c) e a distância interplanar (a) .....	171
FIGURA 72: Micrografia por HRSTEM de HAADF da amostra $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ representando os planos cristalográficos (b), (c) e (d) e a distância interplanar (b) .....	172

FIGURA 73: Micrografia por HRSTEM de HAADF da amostra $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ com a composição química por EDS (c).....	173
FIGURA 74: Micrografias por HRSTEM de HAADF da amostra $0,71\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ com a composição química por EDS (a e b).....	174
FIGURA 75: Micrografia por HRSTEM de HAADF da amostra $0,71\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ representando os planos cristalográficos.....	174
FIGURA 76: Micrografia por HRSTEM de HAADF da amostra $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ representando os planos cristalográficos (a), (b) e (c) e a distância interplanar (b).....	175
FIGURA 77: Micrografias da composição química por EDS das amostras $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (a); $0,71\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (b) e $1,61\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (c).....	176
FIGURA 78: Micrografias por HRSTEM de HAADF e BF das amostras $0,22\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (a,b); $0,71\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (c,d) e $1,61\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (e,f) tratadas termicamente em He à $200^\circ\text{C}$ e ativadas em $\text{H}_2$ à $200^\circ\text{C}$ . .....	177
FIGURA 79: Histogramas de distribuição do tamanho das partículas após análises das amostras $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (a); $0,71\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (b) e $1,61\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .....	178
FIGURA 80: STEM HAADF das amostras $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (a-d) e $0,71\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (e-h).....	179
FIGURA 81: STEM HAADF das amostras $0,71\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (a-b) e $1,61\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (e-h).....	180
FIGURA 82: Espectro Raman das amostras $m\text{-ZrO}_2$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ e $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .....	181
FIGURA 83: Espectro Raman das amostras de $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .....	183
FIGURA 84: Espectro Raman das amostras $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ e $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ após decomposição dos picos ( $250$ a $400\text{cm}^{-1}$ ) por modelo Gaussian .....	184
FIGURA 85: Razão entre as intensidades relativas para In-O-In e a estrutura $\text{InO}_6$ .....	185
FIGURA 86: Conversão de $\text{CO}_2$ para o suporte ( $\text{ZrO}_2$ ), bulk ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), suporte modificado ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) e catalisadores $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ , $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ e $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .	186
FIGURA 87: Seletividade ao produto metanol (MetOH) para o suporte ( $\text{ZrO}_2$ ), bulk ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), suporte modificado ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) e catalisadores $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ , $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ e $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .....	186

FIGURA 88: Rendimento ao produto metanol (MetOH) em função da temperatura para o suporte o suporte (ZrO <sub>2</sub> ), bulk (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), suporte modificado (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> ) e catalisadores Au/ZrO <sub>2</sub> , Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	190
FIGURA 89: Rendimento aos produtos CO e CH <sub>4</sub> em função da temperatura para o suporte o suporte (ZrO <sub>2</sub> ), bulk (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), suporte modificado (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> ) e catalisadores Au/ZrO <sub>2</sub> , Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	191
FIGURA 90:(a) Superfície otimizada da estrutura In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (110),vista lateral superior e vista lateral inferior. (b)Superfícies defeituosas O <sub>v1</sub> (superior) e O <sub>v4</sub> (inferior).....	193
FIGURA 91: Rendimento ao produto metanol em função do conteúdo metálico de Au (%m/m) para os catalisadores na hidrogenação de CO <sub>2</sub> à 300°C .....	196
FIGURA 92: Espectros Raman em condições <i>operando</i> dos catalisadores antes e após redução em atmosfera de H <sub>2</sub> à 200°C e sob condições de reação após 300°C e em resfriamento sob fluxo de H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 3.....	198
FIGURA 93: Espectro Raman em condições <i>operando</i> para os catalisadores fresh de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 0,05Au/6,7In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> e 0,22Au/6,6In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> e após redução em H <sub>2</sub> para 0,05Au/6,7In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> e 0,22Au/6,6In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> obtidos por decomposição dos picos (250 a 400cm <sup>-1</sup> ) por modelo Gaussian .....	199
FIGURA 94: Espectro Raman em condições <i>operando</i> para os catalisadores em reação de hidrogenação para In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> , 0,05Au/6,7In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> e 0,22Au/6,6In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> obtidos por decomposição dos picos (250 a 400cm <sup>-1</sup> ) por modelo Gaussian .....	200
FIGURA 95: Espectros XPS da região no nível eletrônico do In 3d e Zr 3d para as amostras antes (fresh) e após reação (PR).....	202
FIGURA 96: Espectros XPS da região no nível eletrônico do O 1s para as amostras antes (fresh) e após reação (PR) (a) e decompisição do espectro XPS da região espectral O 1s para a amostra do bulk fresh.....	202
FIGURA 97: Energia de ativação aparente para formação de MetOH (a) e CO (b) para o bulk (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> , e catalisadores de Au/ZrO <sub>2</sub> , Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....	205
FIGURA 98: Etapas elementares envolvidas na hidrogenação do CO <sub>2</sub> para metanol na superfície de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (110) ..	207
FIGURA 99: Esquema: Rota do formiato na hidrogenação de CO <sub>2</sub> para a interface do catalisador Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> ..	209

FIGURA 100: Teste de estabilidade por 12 horas para a amostra 0,22Au/6,6In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> ..	209
FIGURA 101: Micrografias da composição química por EDS da amostra 0,22Au/6,7In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> após reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> . ..	210
FIGURA 102: Micrografias por HRSTEM de HAADF (a) e BF(b) com a composição química por EDS (e) da amostra 0,22Au/6,6In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> após reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> . ..	211
FIGURA 103: Histogramas de distribuição do tamanho das partículas para a amostra 0,22Au/6,7In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> antes (a) e após reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> (b).....	211
FIGURA 104: STEM HAADF da amostra 0,22Au/6,6In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> após reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> .....	212
FIGURA 105: Difratogramas de raios X das amostras antes e após reação (PR). ..	212
FIGURA 106: Correlações obtidas através dos resultados de: (a) atividade para formação do metanol e (b) seletividade para metanol na reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> em função da razão entre as intensidades para os modos vibracionais I <sub>1</sub> (In-O-In) e I <sub>2</sub> (InO <sub>6</sub> ). ..	213

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcH acetaldeído  
AcOEt acetato de etila  
EtOH etanol  
m-ZrO<sub>2</sub> Suporte Zircônia monoclinica  
DP Método de deposição- precipitação  
TCD Detector de condutividade térmica  
S<sub>BET</sub> Área superficial específica  
HRSTEM Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução  
EDS Espectroscopia de Raios X por energia dispersiva  
BE energia de ligação (eV) proveniente dos ensaios de XPS  
XPS Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X  
DFT Teoria do Funcional da Densidade  
FRX Fluorescência de Raios X  
DRX Difração de Raios X  
DRS UV-Vis Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta visível  
EXAFS Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X  
E<sub>ap</sub> energia de ativação aparente (kJ.mol<sup>-1</sup>)  
DRIFTS Espectroscopia de reflectância difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier  
F<sub>EtOH</sub> vazão molar de etanol no reator (mol.s<sup>-1</sup>)  
ICP-OES Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Induzido Acoplado  
BE energia de ligação (eV) proveniente dos ensaios de XPS  
R<sub>Au-Au</sub> Distância de ligação Au-Au  
NC<sub>Au-Au</sub> Número de coordenação Au-Au  
NPs Au Nanopartículas de Au  
TPR-H<sub>2</sub> Redução a temperatura programada em hidrogênio  
MetOH Metanol  
In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suporte óxido de índio  
SEM Microscopia Eletrônica de Varredura  
FID Detector de ionização por chama  
JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

# SUMÁRIO

## CAPÍTULO 1 – CATALISADORES DE Au/ZrO<sub>2</sub> APLICADOS PARA A REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL

1.	INTRODUÇÃO.....	16
2.	OBJETIVOS.....	19
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1.	Ouro como catalisador.....	19
3.2.	Nanopartículas e clusters metálicos.....	22
3.3.	Métodos de síntese de nanopartículas e clusters de ouro.....	26
3.3.1	Método de deposição- precipitação (DP).....	28
3.4.	Sítios ativos em catalisadores de ouro.....	34
3.5.	O uso da zircônia como suporte.....	34
3.6.	Transformação do etanol em acetato de etila.....	36
3.6.1.	Etanol.....	36
3.6.2.	Acetaldeído .....	38
3.6.3.	Acetato de etila .....	39
3.6.4.	Processos clássicos de obtenção do acetato de etila .....	39
3.6.5.	Obtenção do acetato de etila a partir do etanol .....	41
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1.	Reagentes e gases utilizados.....	48
4.2.	Preparação dos catalisadores.....	48
4.2.1.	Suporte ZrO <sub>2</sub> monoclinica .....	48
4.2.2.	Catalisadores de Au com diferentes cargas nominais suportados em zircônia.....	49
4.2.3.	Deposição por Sputtering .....	49
4.3.	Caracterização dos catalisadores.....	51
4.3.1	Análise química por espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP- OES) .....	51
4.3.2.	Análise química por fluorescência de raios X (FRX) .....	51
4.3.3	Fisissorção de N <sub>2</sub> : área superficial específica (S <sub>BET</sub> ).....	51
4.3.4	Difração de raios X (DRX).....	52
4.3.5.	Espectroscopia por reflectância difusa na região do UV-VIS (DRUV-VIS) .....	52
4.3.6.	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-STEM) 52	
4.3.7.	Espectroscopia por reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) .....	54

4.3.8. Espectroscopia Fotoelétrica de Raios X(XPS).....	55
4.4. Ensaio catalítico.....	56
4.4.1 Procedimento e instrumentação.....	56
4.3.2 Tratamento dos dados dos ensaios catalíticos .....	58
4.5. Teoria Funcional da Densidade (DFT).....	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.1. Composição química.....	65
5.2. Difração de Raios X.....	66
5.3. Propriedades texturais.....	66
5.4. Espectroscopia por reflectância difusa na região do UV-VIS (DRUV-VIS)..	67
5.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	69
5.6. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	73
5.7. Espectroscopia por reflectância difusa na região do infravermelho (DRIFTS-CO).....	75
5.8. Testes catalíticos.....	78
5.9. Estudos por DFT.....	86
6. ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA DE ATIVAÇÃO E MUDANÇA DO SUPORTE NOS CATALISADORES DE OURO.....	86
6.1. Caracterização dos catalisadores.....	87
6.1.1 Propriedades texturais .....	87
6.1.2 Difração de Raios X .....	88
6.1.3 Espectroscopia por reflectância difusa na região do UV-VIS (DRUV-VIS) .....	89
6.1.4 Espectroscopia Fotoelétrica de Raios X (XPS).....	90
6.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão .....	92
6.1.6 DRIFTS-CO .....	98
6.2. Testes catalíticos.....	100
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
8. CONCLUSÕES.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

**CAPÍTULO 2 – CATALISADORES DE Au/ZrO<sub>2</sub> e Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> APLICADOS PARA A REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

1. INTRODUÇÃO.....	124
2. OBJETIVOS.....	131
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	132
3.1. Hidrogenação de CO <sub>2</sub> em metanol e os aspectos termodinâmicos.....	132

3.2. Catalisadores aplicados na reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> .....	135
3.3. Catalisadores de Au para reações de Hidrogenação de CO <sub>2</sub> .....	138
3.4. Óxido de índio aplicado na reação de Hidrogenação de CO <sub>2</sub> .....	141
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	148
4.1. Reagentes e gases utilizados.....	148
4.2. Preparação dos catalisadores.....	149
4.2.1. Suporte ZrO <sub>2</sub> monoclinica .....	149
4.2.2. Catalisadores de Au com diferentes cargas nominais suportados em zircônia .....	149
4.2.3. Síntese de óxido de índio .....	149
4.2.4. Catalisadores de Au com diferentes cargas nominais modificados com óxido de índio .....	150
4.2.5. Catalisador de Au suportado em óxido de índio .....	150
4.3. Caracterização dos catalisadores.....	150
4.3.1. Análise química por fluorescência de raios X (FRX) .....	150
4.3.2 Difração de raios X (DRX).....	151
4.3.3 Fisissorção de N <sub>2</sub> : área específica (S <sub>BET</sub> ), volume dos poros (V <sub>p</sub> ) e diâmetro médio de poros (D <sub>p</sub> ).....	151
4.3.4 TPR-H <sub>2</sub> .....	151
4.3.5 Termogravimetria (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	152
4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	152
4.3.7. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-STEM) .....	153
4.3.8 Espectroscopia Raman <i>ex situ</i> e <i>in situ</i> .....	154
4.3.8 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X.....	154
4.4. Testes catalíticos.....	154
4.4.1 Procedimento e instrumentação.....	154
4.4.4 Tratamento dos dados dos ensaios catalíticos .....	158
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	160
5.1. Composição química.....	160
5.2. Difração de Raios X.....	161
5.3. Propriedades texturais.....	162
5.4. TPR-H <sub>2</sub> .....	163
5.5. Termogravimetria.....	165
5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	167
5.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução.....	170
5.8. Espectroscopia Raman.....	181
5.9. Testes catalíticos.....	185
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	215



<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>218</b>
<b>8. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS.....</b>	<b>219</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>219</b>
<b>Apêndice 1- Cálculo da constante de equilíbrio na reação de desidrogenação do etanol.....</b>	<b>229</b>
<b>Apêndice 2- Cálculo por DFT para a reação de desidrogenação do etanol.....</b>	<b>231</b>
<b>Apêndice 3 -Espectros decompostos para a determinação da concentração de defeitos de oxigênio na superfície das amostras.....</b>	<b>234</b>

# **CAPÍTULO 1**

**CATALISADORES DE Au/ZrO<sub>2</sub> APLICADOS A REAÇÃO DE  
DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL**

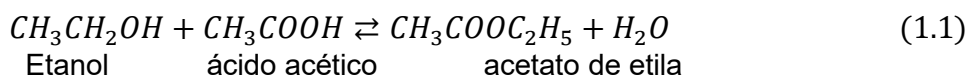
## 1 INTRODUÇÃO:

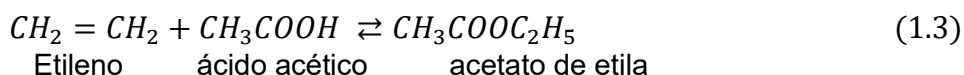
A produção de biocombustíveis, fontes renováveis e substitutos diretos do petróleo, e a grande disponibilidade de fontes renováveis, levaram ao desenvolvimento de novos processos catalíticos para a obtenção de produtos químicos com alto valor agregado e de interesse industrial.

O etanol pode ser usado na produção direta de olefinas como etileno, propileno, 1,3-butadieno e hidrocarbonetos maiores, assim como a produção de outras moléculas oxigenadas, como 1-butanol, acetato de etila, acetaldeído e ácido acético (GALLO et al., 2014). O segmento da indústria que utiliza o etanol como matéria – prima é a alcooquímica. A crescente demanda por energia, além das questões econômicas e ambientais, indicam que este setor tende a complementar o setor petroquímico, de forma significativa (SATO et al., 2012).

Dentre os diversos produtos obtidos a partir do etanol, destaca-se o acetato de etila (AcOEt), um versátil solvente industrial e intermediário químico, amplamente empregado em indústrias de cosméticos, alimentícia e farmacêutica, além de possuir aplicações como solvente de tintas, adesivos e revestimentos (SATO et al., 2013). Devido a sua baixa volatilidade e os baixos pontos de congelamento (-83,6 °C) e fulgor (-4°C), o acetato de etila, também é aplicado como aditivo para combustíveis em regiões que possuem invernos rigorosos (SATO et al., 2012).

A produção mundial estimada do acetato de etila é de 3,2 milhões de toneladas por ano, quase que exclusivamente por processos petroquímicos (Merchant Research & Consulting LTD, 2022). Dentre as principais rotas de produção em escala industrial, destaca-se o processo clássico de esterificação de Fischer do etanol com ácido acético (1.1), o processo Tischenko (1.2) por condensação de duas moléculas de acetaldeído e o processo de adição direta do ácido acético ao etileno (1.3).

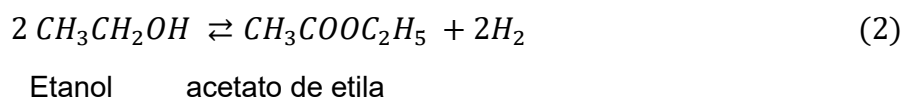




Entretanto, tais processos apresentam desvantagens, como o requerimento de matérias – primas de alta toxicidade e corrosividade, bem como a necessidade de mais de uma etapa reacional e equipamentos, além de catalisadores e reatores distintos para armazenamento reacional (CHAZIN, 2012). Diante dessas características, surgiu a necessidade de se desenvolver métodos ambientalmente mais favoráveis e eficientes para a produção do acetato de etila, a partir do etanol, minimizando o uso de reagentes e etapas reacionais.

Estudos buscaram desenvolver processos em uma única etapa, com a síntese direta do acetato de etila a partir do etanol. Estes permitiram obter como vantagens a maior produção de hidrogênio, a utilização de apenas um reator e um tanque de alimentação de matéria-prima (reduzindo os custos de investimento e de produção) bem como a aplicação do uso de catalisadores heterogêneos (CHAZIN, 2012).

No processo da síntese direta do acetato de etila a partir do etanol, de acordo com a reação 2, vários autores estudaram a aplicação de catalisadores de Cu e Pd, bem como o desempenho dos suportes e a interface metal – suporte (SÁNCHEZ et al., 2005; FREITAS et al., 2014; FREITAS et al., 2016; SATO et al., 2013 e RO et al., 2016).



Entre os diferentes suportes estudados, a zircônia (ZrO<sub>2</sub>) têm se destacado na transformação direta do etanol em acetato de etila em uma única etapa (FREITAS et al., 2014; FREITAS et al., 2016; SATO et al., 2012; SATO et al., 2013; RO et al., 2016 e LACERDA, 2018). Catalisadores de Cu com diferentes proporções de ZnO, ZrO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram estudados por INUI et al. (2002). Eles relataram que a ZrO<sub>2</sub> contribuiu para uma excelente seletividade do acetato de etila, além de suprimir a formação de produtos indesejados em coexistência com o ZnO. ZONETTI et al. (2001) desvendaram o papel desempenhado por diferentes suportes (m-ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>) após

serem impregnados no catalisador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Segundo os autores, o catalisador impregnado em m-ZrO<sub>2</sub> apresentou as maiores taxas de consumo do reagente, alcançando conversão de 53% e seletividade para acetato de etila de 40% a 200°C.

Catalisadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pb/ZrO<sub>2</sub> de forma mista, foram estudados por GASPAR et al. (2010), realizando mistura física com diferentes polimorfos de zircônia. Segundo eles, as propriedades básicas do suporte desempenham um importante papel nessa síntese, sendo o polimorfo m-ZrO<sub>2</sub> o mais seletivo para acetato de etila.

Estudos de catalisadores monometálicos de Cu suportados em zircônia para a síntese direta do acetato de etila a partir do etanol, foram realizados pelo grupo de Bueno et al., 2004 e em outros trabalhos subsequentes (SATO et al., 2012; SATO et al., 2013; FREITAS et al., 2014; FREITAS et al., 2016), obtendo-se resultados promissores. Em destaque, SATO et al., (2013) avaliaram o efeito da fase estrutural da ZrO<sub>2</sub> em catalisadores à base de Cu. O catalisador que apresentou maior seletividade a acetato de etila foi o Cu/m-ZrO<sub>2</sub> e os autores atribuíram essa alta seletividade à presença de uma ótima razão de espécies Cu<sup>0</sup>/Cu<sup>+</sup> e alta densidade de sítios básicos (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) na superfície do suporte.

Catalisadores de Au foram descobertos por HARUTA et al., (1987) e HUTCHINGS (1985), mostrando-se altamente ativos e seletivos para uma grande variedade de reações de interesse industrial e ambiental. Considerando, particularmente, a desidrogenação direta e desidrogenação oxidativa do etanol, alguns trabalhos são relatados na literatura utilizando diferentes suportes (CHRISTENSEN et al., 2006; DU et al., 2016; ZHENG e STUCKY, 2006 e MIELBY et al., 2014). LIU e colaboradores (2013; 2015 e 2017) relataram que Au suportado em MgCuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é altamente ativo e seletivo a acetaldeído na oxidação do etanol em fase gás, alcançando rendimento superior a 95%, mesmo após 500 h de reação, e SIMAKOVA et al (2010) demonstraram que Au/TiO<sub>2</sub> apresentou 60% conversão e 80% de seletividade a acetaldeído a 120°C.

Diante deste contexto, observa-se que vários trabalhos têm sido publicados para a conversão do etanol utilizando catalisadores à base de ouro em diferentes suportes, e além disso, estes forneceram resultados superiores aos catalisadores Cu. No entanto, não há registros na literatura, até o momento, aplicando-se o uso combinado de Au e ZrO<sub>2</sub> como suporte, para a conversão do

etanol em acetato de etila com alto rendimento. À vista disso, surgiu a motivação de propor o estudo dos catalisadores Au/ZrO<sub>2</sub> com diferentes teores metálicos, na conversão de etanol em acetato de etila na ausência de oxigênio.

## 2 OBJETIVOS:

### Geral:

- Desenvolvimento e a caracterização de catalisadores contendo nanopartículas de Au, bem como as medidas de atividade catalítica na reação de transformação direta do etanol em acetaldeído e acetato de etila, utilizando zircônia monoclinica (m- ZrO<sub>2</sub>) como suporte. Além disso, serão avaliados os efeitos da influência das propriedades eletrônicas do metal, o grau de recobrimento do suporte pelo ouro e os efeitos na morfologia.

### Específicos:

- Sintetizar nanopartículas monometálicas de Au suportadas em zircônia monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>), variando os teores do metal;
- Caracterizar os materiais com diferentes técnicas e avaliar as propriedades eletrônicas e estruturais;
- Realizar testes catalíticos com diferentes etapas de pré-tratamento das amostras e caracterizações dos materiais após a reação modelo;
- Estudar o mecanismo de reação por DFT (Teoria Funcional da Densidade) para clusters de Au e zircônia na desidrogenação do etanol.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Ouro como catalisador

As características catalíticas dos metais podem ser determinadas pela extensão das suas vacâncias na banda d e nos casos de ouro (Au), cobre (Cu) e prata (Ag) são completamente ocupadas (FAHMAN, 2011). No entanto,

diferentemente do Au, Cu e Ag são caracterizados por apresentarem modestos potenciais de ionização (1ª energia de ionização da Ag= 7,6 eV e do Cu= 7,7eV) e perdem facilmente elétrons, tornando-se potenciais catalisadores. Em processos industriais, o cobre pode ser utilizado na síntese de metanol, enquanto a prata pode ser utilizada na síntese de óxido de etileno. Em contrapartida, o ouro apresenta alta energia de ionização e, conseqüentemente, baixa afinidade por moléculas, quando comparado com os outros metais desse grupo, e foi por isso, considerado um metal pouco interessante do ponto de vista catalítico, durante muitos anos (BOND e THOMPSON, 1999; NOUAILHAT, 2010; SENNEWALD et al., 1967; BOND e SERMON, 1973 e HARUTA et al., 1987).

Especificamente, o ouro tem a capacidade de aceitar átomos de hidrogênio de uma molécula adsorvida quimicamente, especialmente para aquelas que tem como funcionalidade aumentar sua atração na superfície, com a retenção desses átomos de forma transitória e, portanto, ouro pode catalisar a reação de desidrogenação. O primeiro relato da atividade catalítica neste caso, é a decomposição da amônia em nitrogênio e hidrogênio (ROBERTSON, 1970). A decomposição do peróxido de hidrogênio aquoso foi analisada em folha de ouro entre 10 e 140°C em pH= 8. A taxa foi considerada de primeira ordem em concentração de peróxido de hidrogênio com uma energia de ativação encontrada de 59 kJ mol<sup>-1</sup>. Um mecanismo detalhado envolvendo radicais hidroxilo adsorvidos e os íons hidroperoxila foi proposto (GOSZER e BISCHOF, 1974). Metanol sofre desidrogenação em metanal (formaldeído) em fio de ouro entre 677-927°C e metanol-*d*<sub>1</sub> (CH<sub>3</sub>OD) forma pouco hidrogênio e HCDO como produtos iniciais (ROBERTS e STEWART, 1972; HARDY e ROBERTS, 1971). Microesferas de ouro ativadas por pré-tratamento em oxigênio podem catalisar a conversão de 1-buteno em butadieno entre 300 e 400°C (INAMI, 1969). Por fim, relatou-se a decomposição do ácido fórmico sobre metais formando hidrogênio e dióxido de carbono, usada para avaliação da atividade catalítica, devido ao seu fácil desempenho. A reação ocorre em folha de ouro, fio, pó, “pellets coesivos cristalinos e esponjosos” e catalisadores (Au/SiO<sub>2</sub> e Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entre 100 e 250°C com energias de ativação em torno de 60 kJ mol<sup>-1</sup> (BOND, 1962; BAKHTA, 1966).

Os primeiros avanços significativos de catalisadores de ouro são conhecidos desde a década de 1960, quando a empresa alemã Knapsack

produzia acetato de vinila por meio da acetoxilação oxidativa do etileno (SENNEWALD et al., 1967). Em 1973, BOND e SERMON (1973) descreveram que a hidrogenação de 1-penteno podia ser realizada utilizando-se catalisadores à base de Au suportado em sílica,  $\gamma$ -alumina e bohemita, dispersos como pequenas nanopartículas. No final da década de 1980, Haruta e Hutchings relataram que catalisadores de Au apresentavam atividade para oxidação de monóxido de carbono (CO) e hidrocloração de acetileno, respectivamente (HARUTA et al., 1987; HUTCHINGS, 1985). Haruta atribuiu a alta atividade catalítica à presença de nanopartículas de ouro com diâmetro menor que 5 nm e o sucesso dos seus primeiros trabalhos foi atribuído à escolha do método de preparação e suporte. Posteriormente, em 1998, considerado um dos anos mais importantes na história dos catalisadores à base de ouro, Prati e Rossi (1998) demonstraram a oxidação seletiva de álcoois usando nanopartículas de ouro (AuNPs) suportadas na presença de oxigênio.

Hutchings e colaboradores (2005), mais tarde, estudaram a síntese direta de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e mostraram que ouro suportado poderia ser utilizado como catalisador, reagindo hidrogênio com oxigênio sob condições não explosivas. Após esse estudo, catalisadores de Au foram aplicados para vários processos industriais direcionados à química sustentável, como a oxidação aeróbica do metanol e produtos químicos básicos para a síntese de polímeros (WITTSTOCK et al., 2010; MEYER et al., 2004).

Por fim, os catalisadores de ouro estão sendo utilizados como materiais eficazes para um vasto número de aplicações, principalmente nas indústrias químicas e farmacêuticas. Um resumo do desenvolvimento histórico dos catalisadores de ouro nas últimas cinco décadas, é apresentado na Figura 1.



**Figura 1-** Linha do tempo do desenvolvimento histórico dos catalisadores de Au nas últimas cinco décadas.

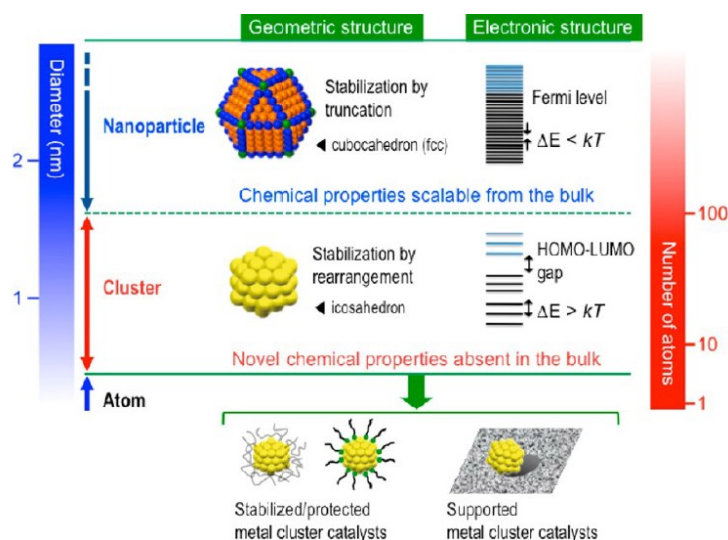
Fonte: Próprio autor.



## 3.2 Nanopartículas e clusters metálicos

Nanopartículas metálicas (NPs) são aplicadas em processos catalíticos por apresentarem o aprimoramento da eficiência entre a razão superfície / volume das partículas, gerando-se sítios de baixa coordenação, tornando-se mais ativos e seletivos, se comparados com a estrutura em maior escala. As configurações únicas que se formam na superfície, seja em razão de átomos com menor coordenação ou geometrias específicas, diferenciam o exterior da partícula metálica dos átomos presentes no seu interior, o *bulk*. A formação de sítios de baixa coordenação possibilita aumentar o calor de adsorção de adsorbatos e diminuir as barreiras de ativação para a formação de intermediários nas reações (SEIJI et al., 2014; MARTIN, 1996)

Os clusters metálicos são definidos como partículas com diâmetros inferiores a 1nm, com poucos átomos e geralmente exibem propriedades que são significativamente diferentes do *bulk*. No caso do ouro, em particular, o caráter nobre e quimicamente inerte do *bulk*, contrasta fortemente com a maior reatividade e atividade catalítica exibidas por clusters de ouro em escala nanométrica e sub-nanométrica (Liu e Corma, 2018), sendo relativamente inertes acima de 5 nm e tornam-se cada vez mais reativos para tamanhos inferiores a 3-4 nm (FIGUEIREDO et al., 2018). A razão para esse comportamento está na maior fração de átomos descoordenados e altamente reativos, presentes em clusters, bem como na diferença intrínseca entre a estrutura eletrônica para clusters e Au *bulk* (LIN et al., 2009). Em particular, clusters de ouro exibem uma estrutura eletrônica molecular com um *gap* de energia que separa o orbital molecular de maior energia e ocupado (HOMO) do orbital molecular de menor energia e desocupado (LUMO). O *gap* de energia, bem como a afinidade eletrônica e potencial de ionização do cluster, depende fortemente de seu tamanho, até um limite de pelo menos 30 átomos de Au (BORONAT et al., 2004). A Figura 2 apresenta as diferenças para as estruturas em termos dos níveis eletrônicos quantizados.

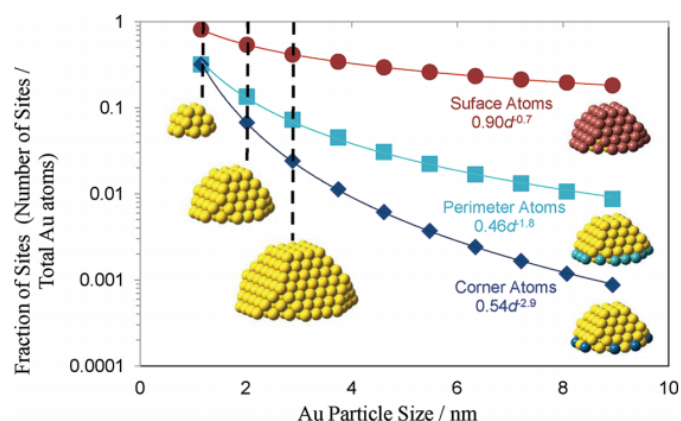


**Figura 2-** Átomos, clusters e nanopartículas. Adaptado com permissão da referência: Yamazoe et al. (2013). Copyright: Accounts of Chemical Research, 2023.

O espaço médio,  $\delta$ , dado pela energia do nível de maior ocupação,  $EF$ , dividida pelo número de átomos,  $N$ , pode ser equivalente a energia térmica,  $kT$ , para partículas muito pequenas e fornece a ideia do tamanho crítico para o qual os efeitos quânticos tornam-se relevantes. Para as nanopartículas metálicas, o *gap* de energia entre os níveis quantizados é menor que a energia térmica. Diferentemente, para os clusters, há uma separação definida para os níveis quantizados, que excede  $kT$ . Assim, é esperado uma maior influência dos efeitos quânticos nas propriedades catalíticas para os clusters, se comparados com as nanopartículas, uma vez que nos clusters os níveis estão bem definidos (JIN, 2010).

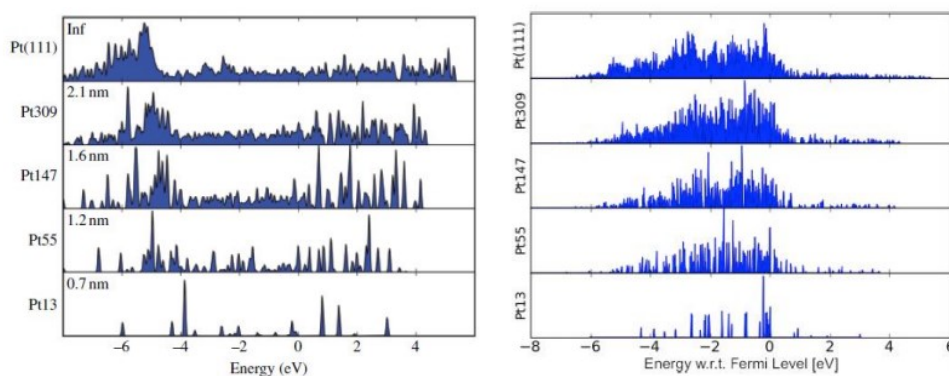
Cálculos teóricos sobre clusters de Au de tamanhos crescentes indicam que com o aumento do tamanho do cluster, a re-hibridização orbital 6s-5d é aumentada (JAIN, 2005; WANG e ZHAO, 2002). Aumentando-se o número de átomos em um cluster aumenta-se a largura das bandas s-, p- e d-, incrementando a sobreposição com uma diminuição no *gap*. Com o desenvolvimento dos métodos computacionais, técnicas mais robustas têm sido empregadas para a resolução de sistemas nanoestruturados, como CNDO, ab initio e Teoria Funcional da Densidade (DFT), sendo que esta última abordagem tem crescido ao longo dos anos por proporcionar o cálculo das propriedades eletrônicas de um sistema multi-atômico, demandando apenas o uso de suas densidades eletrônicas como ponto de partida.

Modelos de clusters de Au com geometria octaédrica truncada, indicam como os diferentes sítios (superfície, perímetro e quinas) variam em função do tamanho. Uma menor distância de ligação Au-Au em menores partículas, favorece a intensificação das interações d-d, estreitando a banda d e diminuindo a energia dos orbitais d. A Figura 3 demonstra uma maior fração de sítios de menor coordenação sobre menores clusters.



**Figura 3-** Variações dos sítios de superfície, perímetro e quinas com o tamanho da partícula de Au em uma geometria octaédrica truncada. Adaptado com permissão da referência: Shekhar et al. (2012). Copyright: Journal of the American Chemical Society, 2023.

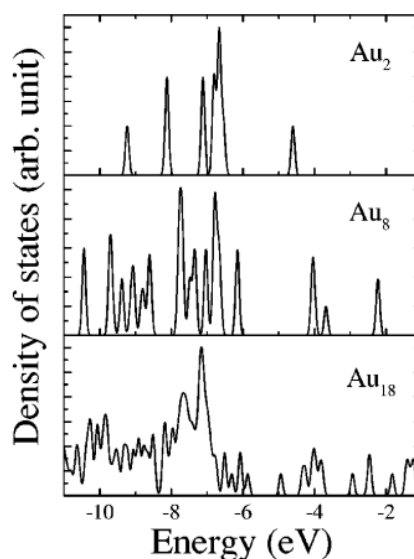
Estudos por DFT sobre a densidade de estados de clusters de platina de diferentes tamanhos foram realizados e obteve-se dados sobre a densidade de estados (DOS). A Figura 4.a indica como a s-DOS em clusters menores possui um perfil discreto em relação ao bulk, enquanto que na Figura 4.b a d-DOS é exibida em função do tamanho do cluster.



**Figura 4-** Densidade de estados projetada para clusters de Pt em uma estrutura cubooctaédrica. Em (a) s-DOS e em (b) d-DOS. Adaptado com permissão da referência: NØRSKOV et al. (2014). Copyright: Jhon Willey & Sons, New Jersey, 2023.

Pode-se observar o estreitamento da largura em d-DOS, quando comparado com s-DOS. As bandas d podem ser consideradas mais estreitas devido à pequena sobreposição dos orbitais d, que possuem formas e orientações distintas, além de estarem confinados a um volume menor (NØRSKOV, 2014; Larsen, et al., 2013).

Estudos realizados por DFT para clusters de  $Au_n$  com  $n$  variando entre 2 a 20 átomos foram realizados por Wang et al.(2002). O trabalho avaliou a evolução do tamanho dos clusters nas propriedades eletrônicas e examinando a densidade de estados (DOS). Especificamente os clusters  $Au_2$ ,  $Au_8$  e  $Au_{18}$ , com geometrias dímero, octaédrica e estrutura compactada, respectivamente, são apresentados na Figura 5. Pode-se observar que os níveis de energia para os clusters menores ( $Au_2$ ) são discretos e os picos sp são claramente separados. O DOS para  $Au_8$  é ainda reduzido e discreto, embora o nível d e sp ampliem gradualmente. Com o aumento ainda maior do cluster, os níveis d e sp ampliam ainda mais e se sobrepõem (Wang et al., 2002).



**Figura 5-** Densidade de estados (DOS) de clusters de  $Au_2$ ,  $Au_8$  e  $Au_{18}$ . Adaptado com permissão da referência: Wang et al. (2002). Copyright: Physical Review B, 2023.

Apesar do alto potencial de clusters metálicos para a aplicação como catalisadores, a dificuldade principal, reside na sua síntese, objetivando sua estabilização contra a agregação, enquanto parte da sua superfície deve estar exposta para a conversão catalítica (KNICKELBEIN, 1999). Sendo assim, busca-se otimizar a estabilidade e atividade, bem como controlar os parâmetros

estruturais (tamanho e composição). Uma alternativa comumente utilizada é a dispersão das nanopartículas em um suporte óxido metálico, com elevada área superficial.

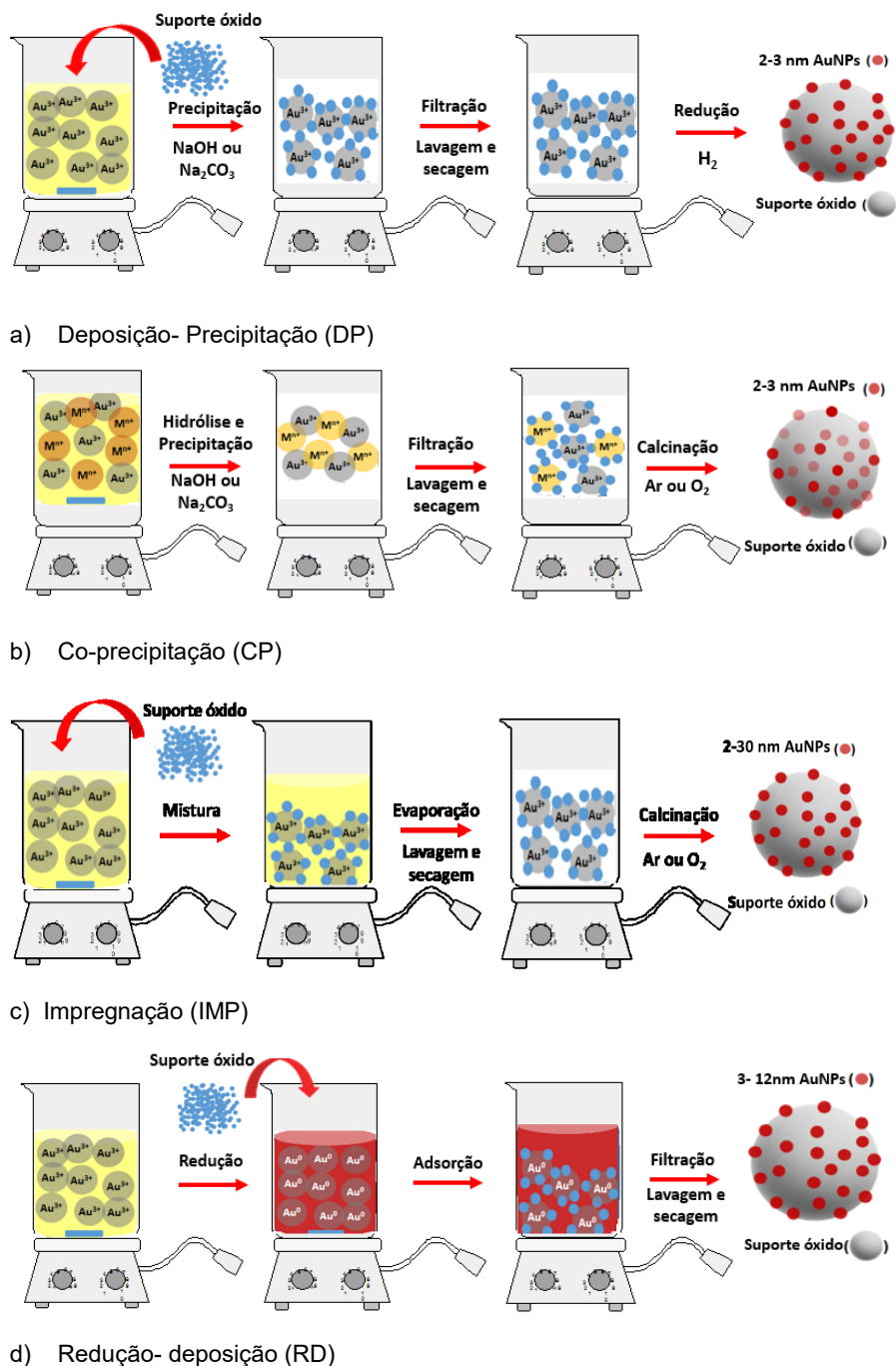
### **3.3 Métodos de síntese de nanopartículas e clusters de ouro**

Desde as descobertas iniciais sobre atividade e seletividade do ouro para reações de interesse, até os dias atuais, tem sido estudado que não somente o tamanho da nanopartícula, mas, também a dispersão, o estado de oxidação, a morfologia, bem como as propriedades redox do suporte, ou a combinação desses fatores, são considerados fundamentais na determinação do desempenho catalítico do Au (HARUTA et al., 1993; SCHWARTZ et al., 2004 e IVANOVA et al., 2006).

Em geral, as nanopartículas (NPs) metálicas podem ser preparadas usando uma variedade de abordagens, incluindo técnicas físicas, químicas, biológicas e híbridas. Cada método tem alguns benefícios específicos e também desvantagens. Os métodos de preparação mais comuns de AuNPs suportadas em óxidos metálicos são: deposição-precipitação, co-precipitação, impregnação e redução-deposição (SHARMA, 2016; LOPEZ-SANCHEZ, 2008; DIMITRATOS, 2009), como ilustrado na Figura 6.

A impregnação é um método de preparação amplamente utilizado para a síntese de catalisadores heterogêneos metálicos. Nesta metodologia, o suporte é adicionado com uma solução metálica aquosa (um ou mais metais), que é então seca e calcinada sob condições térmicas adequadas. Podem ser utilizados dois tipos de métodos de impregnação: (i) com base no volume de solução metálica em relação ao volume de poros do suporte, nomeada incipiente e (ii) método de impregnação úmida usando excesso de solvente. No caso do incipiente, o volume da solução do componente ativo é igual ao volume total de poros do suporte e no caso da metodologia de impregnação úmida, o volume de solução pode ser muito superior ao volume total de poros do suporte (DEBECKER e MUTIN, 2012). Temperatura, tempo de aquecimento, calcinação e tipo do suporte, são algumas das condições cruciais que controlam as características do catalisador final. A vantagem deste método é que partículas

metálicas altamente dispersas e carregadas na superfície de óxidos metálicos (como suportes) podem ser obtidas (LIN e VANNICE, 1991).



**Figura 6-** Ilustração esquemática dos métodos de preparação dos catalisadores de ouro através dos métodos: a) deposição- precipitação (DP), b) co-precipitação (CP), c) impregnação (IMP) e d) redução- deposição (RD). Adaptado com permissão da referência: ALSHAMMARI, A.S., 2019. Copyright: Catalysts, 2023.

O método de co-precipitação envolve íons metálicos solúveis em solução aquosa acidificada e precipitação na forma de hidróxidos, oxi-hidróxidos, que por calcinação levam à formação de fases metálicas adequadas de óxidos. Um óxido

misto na forma de solução sólida é gerado pela co-precipitação. Esse processo geralmente produz contaminação do precipitado no produto final e isso é reduzido através de um complexo processo de lavagem (SOLSONA et al., 2009).

O método de redução-deposição (RD) difere dos métodos convencionais acima mencionados. Em vez de alimentar AuNPs com suporte por meio de sinterização e redução, um método alternativo é realizado por redução dos íons metálicos de Au a AuNPs coloidais, inicialmente, utilizando-se métodos adequados (por exemplo, o método Brust-Schiffrin). A redução *in situ* de íons Au pode ser realizada individualmente ou na presença de um transportador de óxido metálico, obtendo-se um bom controle do tamanho das partículas de Au. O suporte é impregnado nas AuNPs resultantes, que são completamente adsorvidas pelo suporte. Finalmente, o material (AuNPs suportadas por óxido metálico) resultante é submetido a várias sequências repetidas de filtração, lavagem e secagem. O aspecto crucial dessa abordagem é a adsorção de AuNPs pelo suporte, o que exige que o suporte tenha uma elevada área, forte capacidade de adsorção e tolerância à lavagem a um nível suficiente para impedir a agregação dos AuNPs (WILEY et al., 2005; EVANOFF, 2004; MERGA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2005; BRUST, 2002).

O método de deposição - precipitação (DP) será descrito detalhadamente na próxima subseção, uma vez que este foi o procedimento utilizado para a síntese dos catalisadores deste capítulo.

### **3.3.1 Método de Deposição – Precipitação (DP)**

A deposição-precipitação (DP) está entre os métodos mais bem-sucedidos para alcançar uma alta dispersão e deposição uniforme de AuNPs no suporte de óxido (MA et al., 2008; HUTCHINGS e HARURA, 2005; ZANELLA et al., 2002). A característica central desta técnica é a maneira de controlar o valor do pH. O suporte de óxido escolhido é adicionado primeiro a um sal de ouro, por exemplo,  $\text{HAuCl}_4$  em solução aquosa, seguido da adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ou uréia, para ajustar o pH da solução na faixa entre 6 e 10. O suporte óxido adsorve a solução de Au resultante e a mistura é condicionada sob determinada temperatura, concentração, agitação e tempo. A mistura resultante é então

submetida a sequências repetidas de filtração, lavagem e secagem para obter o material sólido seco (Uirich et al., 2017).

Essa metodologia permite a obtenção de cristalitos de ouro com tamanho inferior a 4 nm em uma grande variedade de suportes (ZANELLA et al., 2005). Como o método DP requer deposição em solução alcalina, é apropriado para suportes como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que possuem ponto isoelétrico em  $\text{pH} \geq 6$ . Por outro lado, AuNPs bem dispersas, não podem ser obtidos em suportes, como carbono ou  $\text{SiO}_2$ , por essa abordagem (CHEN et al., 2006).

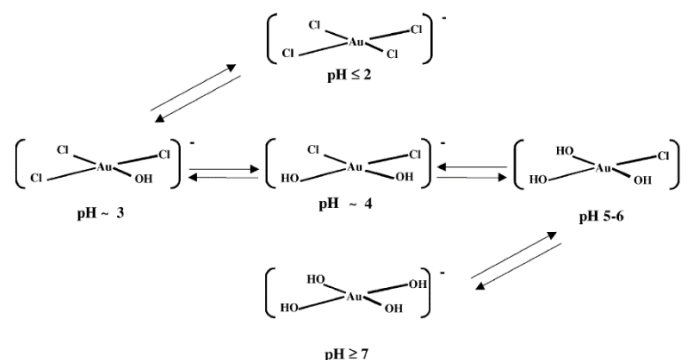
MOREAU et al. (2005) listaram os parâmetros mais significativos que devem ser controlados durante a preparação dos catalisadores, a saber:

- i. A concentração da solução do  $\text{HAuCl}_4$ ,
- ii. A razão do volume e a massa do suporte,
- iii. O tipo de suporte escolhido,
- iv. A escolha da base para neutralizar a solução  $\text{HAuCl}_4$ ,
- v. A temperatura,
- vi. O valor do pH, tanto no momento que o suporte é adicionado quanto no momento da síntese,
- vii. O tempo e a temperatura permitida para a deposição ocorrer,
- viii. O método de filtração, lavagem e secagem,
- ix. As condições que a calcinação é realizada,
- x. Aparente sensibilidade do precursor à luz.

O método DP envolve a deposição, por interação eletrostática, de complexos aniônicos de ouro em uma suspensão aquosa do suporte. Belevantsev e colaboradores (1971 e 1972) mostraram que  $\text{HAuCl}_4$  pode ser hidrolisado para produzir diferentes complexos de Au, dependendo da temperatura e pH. À temperatura ambiente em uma solução aquosa de  $\text{HAuCl}_4$ , a reação principal é a hidratação de  $\text{AuCl}_4^-$  com a formação de  $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ . Esta etapa é seguida pela rápida dissociação de  $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$  para  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ . Quando a solução é aquecida até  $70^\circ\text{C}$  a desprotonação da reação de  $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$  para  $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$  é facilitada. Aumentando o pH para 3-4 leva a uma redução na concentração de  $\text{AuCl}_4^-$ , enquanto que uma variedade de



complexos de ouro são obtidos, de acordo com Nechayev e colaboradores (1983), com a formação de menos espécies cloradas como  $\text{AuCl}_2(\text{H}_2\text{O})$  (OH),  $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$  e  $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ . Não existe um valor de pH definitivo que corresponda exatamente para cada espécie de cloro-hidróxi de ouro com baixo valor de pH (<5), e de fato, essas espécies coexistem em toda essa faixa de trabalho. À pH =7, a precipitação é observada, indicando a formação de  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , como proposto por CHANG et al. (1998), o que causa uma perda perceptível de Au durante as etapas de lavagem e filtração. A Figura 7 apresenta as principais espécies de Au presentes em diferentes faixas de pH.



**Figura 7-** Equilíbrio entre as espécies de Au de acordo com o pH. Adaptado com permissão da referência Ivanova et al. (2004). Copyright: Appl. Catal. A: Gen, 2023.

Um dos parâmetros mais significativos nas propriedades dos catalisadores de ouro é a condição que a calcinação é realizada. Diversas publicações na literatura vêm estudando o efeito do aumento da temperatura de calcinação na atividade dos catalisadores a base de ouro. PARK e LEE (1999) estudaram o efeito das condições de pré-tratamento na oxidação do CO nos catalisadores de ouro suportado em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . Os autores observaram uma diminuição da atividade com o aumento da temperatura de calcinação e atribuíram essa perda de atividade ao aumento do tamanho das nanopartículas de ouro e a transição das espécies  $\text{Au}^{3+}$  para  $\text{Au}^0$  na superfície do suporte. Além disso, eles observaram por meio de estudos com espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS), que a diminuição da atividade catalítica poderia ser atribuída ao aumento das espécies de  $\text{Au}^0$  sobre o suporte, demonstrando, portanto, que para essa reação, o ouro oxidado é mais ativo que ouro metálico. Além de tudo, os autores atribuíram como fator crucial para a oxidação do CO uma fácil formação da interface

Au/suporte. BOCUZZI et al. (2001) estudaram catalisadores de Au/TiO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas de calcinação 200, 300 e 600°C e atribuíram a diferença de atividade ao aumento no tamanho das nanopartículas de ouro com o incremento da temperatura. SHEN et al. (2008) observaram o mesmo comportamento quando catalisadores Au/CeO<sub>2</sub> foram tratados termicamente a diferentes temperaturas na reação de oxidação do formaldeído, obtendo-se uma diminuição na atividade desses catalisadores.

BAMWENDA et al. (1997) estudaram a influência do método de preparação na atividade catalítica para a oxidação do CO à baixa temperatura. As nanopartículas de Au foram depositadas no suporte (TiO<sub>2</sub>) por três diferentes métodos: Deposição por precipitação (DP), fotodeposição (FD) e impregnação (IMP). Os autores observaram que o catalisador sintetizado pelo método DP apresentou uma frequência de turnover (TOF) quatro vezes maior que os catalisadores sintetizados por FD e IMP. Além disso, eles observaram uma energia de ativação aparente para catalisadores sintetizados por DP duas vezes menor do que a apresentada pelos outros métodos.

SHEN e colaboradores (2008) empregaram nanopartículas de Au, com diâmetro médio de 2-3nm suportados em céria na oxidação do formaldeído em temperatura próxima a 100°C. Eles observaram a existência de uma dependência da atividade catalítica com a temperatura de calcinação, além de atribuírem espécies de Au<sup>3+</sup> como sítios ativos, nessa reação, que migraram para alguns sítios que são normalmente ocupados por íons Ce<sup>4+</sup>. Em outro trabalho, GUZMAN e GATES (2004) investigaram a hidrogenação do eteno com complexos de ouro suportado em MgO a pressão atmosférica e temperatura de 80°C. Através de XAS foi evidenciado a predominância de complexos de Au (III) como espécies ativas na superfície do catalisador, enquanto que através da técnica de espectroscopia do infravermelho (IV), identificou-se etilouro como espécie intermediária nessa reação. A ordem em relação ao hidrogênio foi de 0.5. Já NAITO e TANIMOTO (1998) obtiveram resultados interessantes na hidrogenação do propeno em Au/SiO<sub>2</sub>. Os autores observaram um grande efeito cinético na formação do propano quando substituiu H<sub>2</sub> por D<sub>2</sub>, indicando que a dissociação do hidrogênio é a etapa determinante da velocidade reacional.

Além da temperatura de calcinação, a escolha correta do agente precipitante é um fator indispensável que deve ser avaliado para se obter

catalisadores altamente ativos e seletivos. Segundo HARUTA (2004), o uso dos hidróxidos de sódio e potássio são mais aconselháveis, se comparados ao uso dos seus sais de carbonatos, uma vez que uma menor quantidade é requerida para alcançar o pH desejado, propiciando assim, uma mais fraca força iônica em solução. Entretanto, uréia e  $\text{NH}_4\text{OH}$  não são recomendáveis, visto que favorecerem a aglomeração das nanopartículas de Au.

Os catalisadores contendo nanopartículas de ouro, suportadas em vários óxidos metálicos, tais como cério, zircônio, ferro e zinco, têm sido convenientemente preparados por este método (TABAKOVA et al., 2000; AKITA et al., 2007 e SOUZA et al., 2008). Lacerda (2018) estudou a influência do método de síntese, bem como a mudança do agente precipitante, para catalisadores de Au na reação de transformação do etanol em acetato de etila. Os resultados indicaram que os catalisadores de Au preparados por deposição-precipitação, utilizando NaOH, apresentaram valores de conversão muito superiores, além da maior seletividade para o acetato de etila (60% à 200°C), se comparados com os catalisadores obtidos por síntese coloidal e por deposição-precipitação utilizando uréia, indicando que NaOH seria o agente precipitante mais efetivo para a preparação das amostras. Sendo assim, os catalisadores de Au estudados no trabalho, foram sintetizados pelo método de deposição – precipitação utilizando NaOH como agente precipitante.

### **3.4 Sítios ativos em catalisadores de ouro**

A melhor compreensão sobre a natureza dos sítios ativos na atividade catalítica dos catalisadores de Au suportados, têm sido investigados em diferentes estudos. BOND e THOMPSON (2000) propuseram um modelo no qual pequenas partículas catiônicas de ouro na interface com o suporte atuavam como sítios ativos na oxidação do CO e sugeriram que essas espécies eram as responsáveis pela ativação do  $\text{O}_2$  no processo catalítico. Em outro trabalho, BOYD et al. (2005), através de um estudo utilizando espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), avaliaram diferentes catalisadores de Au suportados na reação de oxidação do CO. Os autores observaram que a maioria das espécies de ouro na superfície do

catalisador era referente ao Au metálico ( $\text{Au}^0$ ). Porém, eles sugeriram que essas espécies eram espectadores na reação e atribuíram as espécies de  $\text{Au}^+$  como ativas. YANG et al. (2005), utilizando técnicas *in situ*, como espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), juntamente com técnicas complementares *ex situ*, concluíram que espécies de  $\text{Au}^0$  são fundamentais para a alta atividade catalítica.

Em outro trabalho, ZHANG et al. (2011) estudaram a hidrogenação do 1,3-butadieno sobre catalisadores de  $\text{Au/ZrO}_2$  com diferentes cargas metálicas e temperaturas de calcinação. Eles relataram que a temperatura de calcinação, o teor de ouro e as hidroxilas na superfície do suporte foram responsáveis por modificar a atividade desses catalisadores. Além disso, observaram um incremento na atividade com o aumento da razão  $\text{Au}^{+3}/\text{Au}^0$ . LIU et al. (2017) estudaram a relação da estrutura-suporte dos catalisadores  $\text{Au/MgCuCr}_2\text{O}_4$  na oxidação do etanol em fase gasosa. Eles atribuíram a elevada seletividade desses catalisadores a acetaldeído (>98%) em baixa temperatura à alta fração de  $\text{Cu}^+$  na superfície do catalisador, a relação entre  $\text{Au}^0$ - $\text{Cu}^+$  e que espécies  $\text{O}_2^-$  formadas nos defeitos dos sítios  $\text{Cu}^+$  na interface Au/suporte, atuam como sítios ativos para a quebra da ligação O-H do etanol.

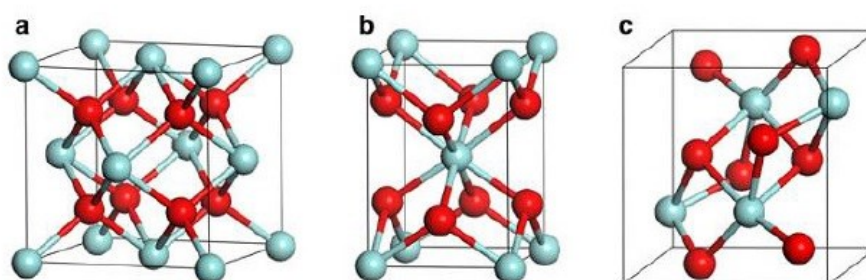
A influência da fase cristalina do suporte  $\text{ZrO}_2$  foi estudada por LI et al. (2008) na performance catalítica para a reação *Water-Gas shift*. Os autores observaram uma maior atividade dos catalisadores  $\text{Au/m-ZrO}_2$  e atribuíram isto à maior capacidade de adsorção do CO (cerca de 5 a 10 vezes maior), se comparado com os catalisadores  $\text{Au/t-ZrO}_2$  (fase tetragonal). Os autores também avaliaram o estado químico das espécies de Au tratadas em diferentes condições, observando que os catalisadores tratados termicamente em  $\text{H}_2$  ou He continham somente espécies  $\text{Au}^0$  e exibiram maior atividade, se comparados com catalisadores tratados em atmosfera de oxigênio, que coexistiam espécies  $\text{Au}^0$  e  $\text{Au}^+$ . Entretanto, FU et al. (2003) atribuíram como sítio ativo, para essa mesma reação, espécies de ouro não metálico fortemente associados com grupos de superfície céria-oxigênio.

Analisando os trabalhos citados anteriormente e desenvolvidos por diferentes pesquisadores, com o objetivo de se determinar o estado de oxidação das espécies de ouro na superfície do suporte ou correlacionando-as em

diferentes reações, pode-se notar que a análise dessa propriedade antes e após o uso dos catalisadores de Au, bem como a restrição de técnicas de caracterização, dificultam a obtenção de informações sobre a real natureza dos sítios ativos para esses sistemas de catalisadores.

### 3.5 O uso da Zircônia como suporte

A zircônia é um óxido metálico refratário com alto ponto de fusão 2715°C e apresenta três diferentes estruturas cristalinas: cúbica (c-ZrO<sub>2</sub>), tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) e monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>), apresentadas na Figura 8.



**FIGURA 8:** Estruturas cristalinas da ZrO<sub>2</sub>: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica. As esferas em azul e vermelho correspondem aos átomos de zircônio e oxigênio, respectivamente.

Fonte: SATO, 2012.

Por apresentar algumas propriedades como alta estabilidade térmica, estabilidade em atmosfera de redução, possuir sítios ácidos e básicos, possuir propriedades de oxidação e redução, a zircônia, ZrO<sub>2</sub> tem sido utilizada como suporte em catalisadores (YAMAGUCHI, 1994).

A fase monoclinica é a mais estável em temperaturas abaixo de 1000°C, enquanto que a fase tetragonal se mostra predominante em temperaturas acima de 1170°C e resiste até 2370°C, quando há a transformação para a fase cúbica (JAENICKE et al., 2008). JAENICKE et al. (2008) relataram que dopantes tais como, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Se<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> e Ce<sup>3+</sup> são utilizados para melhorar a estabilidade em temperatura ambiente dos polimorfos tetragonal e cúbico, exercendo, portanto, influência em sua temperatura de cristalização. Além disso, HAN e ZHU (2013), indicaram que a dopagem pode levar ao aumento da vacância de oxigênio, que aumenta a condutividade iônica, tornando-os úteis em muitas aplicações.

A fase cúbica tem uma estrutura fluorita idealizada e os cátions de Zr estão situados em uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), coordenada por oito íons de oxigênio que formam os vértices de um cubo. A fase tetragonal tem uma estrutura cúbica ligeiramente distorcida, onde o cátion  $Zr^{4+}$  é octacoordenado e o ânion  $O_2^-$  é tetracoordenado. Já a fase monoclinica da  $ZrO_2$ , conhecida como *baddeleyite*, apresenta baixa simetria e uma estrutura geométrica mais complexa. Nessa estrutura o cátion  $Zr^{4+}$  é heptacoordenado e o ânion  $O_2^-$  é tri- ou tetracoordenado. Por causa disso, as propriedades ácido / base, assim como a concentração de grupos hidroxilas podem ser bastante diferentes entre essas três fases (HERTL, 1989).

As propriedades ácidas / básicas, bem como as concentrações do grupo hidroxila superficial, podem ser diferentes entre as fases cristalinas, que por sua vez afetam as interações entre nanopartículas de ouro e  $ZrO_2$  (KOPPEL et al., 1992; AMENOMIYA, 1987; BARTEY e BURCH, 1988).

Sato et al. (2013) estudaram o efeito da fase amorfa, monoclinica e tetragonal da  $ZrO_2$  nas propriedades físico-químicas e catalíticas na conversão direta do etanol em acetato de etila. Os autores observaram que as propriedades catalíticas de  $Cu/ZrO_2$  são determinadas pelas propriedades dos polimorfos da  $ZrO_2$ . O catalisador que apresentou maior seletividade ao acetato de etila foi o  $Cu/m-ZrO_2$ , devido à presença de uma ótima razão de espécies  $Cu^0/Cu^+$  na superfície do suporte e alta densidade de sítios básicos ( $O_2^-$ ), sendo estes associados à mobilidade do oxigênio da  $m-ZrO_2$  para as espécies de Cu.

Li et al. (2008) relataram que  $ZrO_2$  monoclinica favorece a síntese do isobuteno a partir da hidrogenação do CO, enquanto que etileno e propileno são os principais produtos na  $ZrO_2$  tetragonal. KNELL et al. (1992) demonstraram que ouro suportado em zircônia amorfa exibiu uma alta atividade na conversão do CO. Os autores atribuíram essa alta atividade a interação entre as nanopartículas de ouro e o suporte. Contudo, observaram uma desativação do catalisador após 20 h de reação. SIGNORETTO e colaboradores (2013) demonstraram que  $Au/ZrO_2$  são excelentes catalisadores para a esterificação oxidativa do Furfural.

ZHANG et al. (2005) estudaram o efeito do tamanho dos cristalitos da  $ZrO_2$  na oxidação do CO. Os autores sintetizaram, através do método deposição-precipitação, catalisadores de  $Au/ZrO_2$  com tamanho fixo das nanopartículas de

Au (4-5 nm) e variaram o tamanho das nanopartículas da  $ZrO_2$ . Foi observado que os catalisadores que consistiam de comparável tamanho das nanopartículas de Au (4-5 nm) e  $ZrO_2$  (5-15 nm) apresentavam vantagens sobre aqueles que continham similar tamanho das nanopartículas de Au, mas partículas maiores de  $ZrO_2$  (40-200 nm).

Bi et al. (2016) estudaram a geração de hidrogênio a partir do ácido fórmico em meio aquoso livre de base sobre Au/ $ZrO_2$  polimorfos. Os autores observaram que Au/m- $ZrO_2$ , com comparável tamanho de nanopartícula de ouro em relação aos outros polimorfos, apresentou maior atividade para a reação. Além disso, atribuíram como fator primordial para essa diferença de atividade, uma maior densidade de sítios básicos no Au/m- $ZrO_2$  quando comparado aos outros polimorfos Au/a- $ZrO_2$  e Au/t- $ZrO_2$ .

## **3.6 Transformação do Etanol em Acetato de Etila**

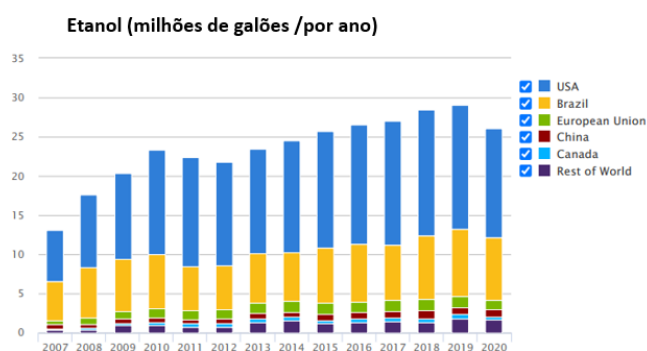
### **3.6.1 Etanol**

As crescentes demandas por combustíveis derivados do petróleo, devem-se ao rápido desenvolvimento industrial e automobilístico, bem como as preocupações com as questões ambientais, que motivam os esforços para a exploração de fontes renováveis e obtenção de combustíveis alternativos. Os combustíveis alternativos mais eminentes para substituir os derivados do petróleo são os biocombustíveis (biodiesel e etanol) (DEMIRBAS, 2007; DEMIRBAS, 2009; BALAT e BALAT, 2009; DEMIRBAS, 2011).

O etanol é um combustível proveniente de fontes renováveis e a produção deste composto tem crescido mundialmente, o que faz aumentar a oferta do produto a custos reduzidos. Estima-se que o etanol seja capaz de reduzir em 89% a emissão dos gases do efeito estufa, quando comparado à gasolina, o que torna o seu uso bastante viável do ponto de vista ambiental (ANP, 2017). É considerado um combustível limpo, renovável e alternativo à gasolina por causa de seu alto número de octanos, alto calor de vaporização e baixa pressão de vapor. Além disso, o etanol é facilmente miscível e usado como porção oxigenada na gasolina para emissão mais limpa (NIVEN, 2005; MUSSATO et al., 2010 e KUMAR et al., 2010).

A principal utilização do etanol é como combustível, de forma pura ou misturado à gasolina. O etanol hidratado é uma mistura de aproximadamente, 96% do álcool e o restante de água. Já o etanol anidro, aquele que é misturado à gasolina, possui pelo menos 99,6% de álcool puro. A experiência brasileira com combustíveis renováveis, particularmente o etanol, iniciou-se no século XX, motivada pelo fortalecimento da produção do açúcar e de grande importância econômica para o país. Desde então, o estímulo da produção e uso de etanol como combustível para veículos foi progressivamente fortalecido por uma estrutura legal e institucional. A maioria das investigações se concentrou no Proálcool (Programa Nacional de Álcool iniciado em 1975), no entanto, o programa foi construído a partir do aprimoramento e aprofundamento das políticas de incentivo (iniciadas em 1931) e resultou do esforço da indústria da cana-de-açúcar para manter sua lucratividade (RICO et al., 2010). No Brasil, a gasolina possui uma proporção de etanol misturado que varia entre 20-25%, dependendo da determinação do governo (ANP, 2017).

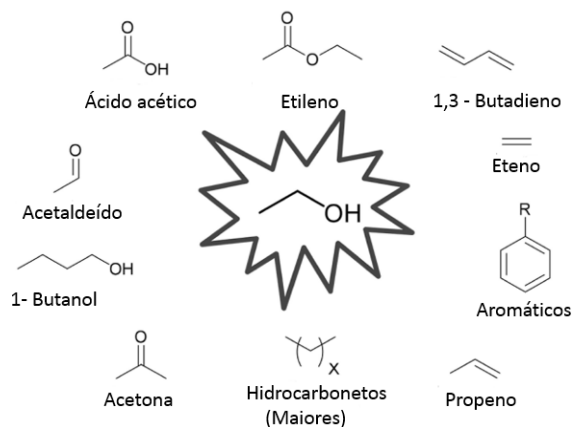
Dentre todas as matérias-primas do etanol presentes na natureza (cana-de-açúcar, milho, beterraba, batata, trigo e mandioca), a cana-de-açúcar é a que fornece maior rendimento, pois um hectare de cana é capaz de gerar, em média, 7500 litros de etanol, enquanto que a mesma área de milho produz apenas 3000 litros do combustível (ANP, 2017). O processo da fermentação da glicose é o mais comum de se obter o etanol e o Brasil domina esta tecnologia, sendo o setor sucroalcooleiro brasileiro um dos mais competitivos, com altos índices de produtividade e baixos custos de produção (ZANARDI e JÚNIOR, 2001). Como pode ser visto na Figura 9, o Brasil ocupa a segunda posição no ranking dos maiores produtores mundiais de etanol, atrás dos Estados Unidos.



**Figura 9-** Produção mundial de etanol.  
Fonte: Worldwide, 2021.



O etanol é um componente versátil para as biorrefinarias e pode ser usado para a produção direta de diversos produtos como hidrocarbonetos e moléculas oxigenadas, como 1-butanol, acetato de etila, acetaldeído e ácido acético. A Figura 10 apresenta algumas dessas moléculas orgânicas obtidas através da conversão do etanol.



**Figura 10-** Algumas moléculas orgânicas que podem ser produzidas a partir do etanol.

Adaptado de: Gallo et al. 2014.

Dentre os diversos produtos que podem ser obtidos através da conversão do etanol, tem-se o acetaldeído e o acetato de etila, que são os produtos de interesse do presente capítulo.

### 3.6.2 Acetaldeído

O Acetaldeído (AcH) é um líquido incolor, volátil e com odor frutífero. O seu principal uso é como intermediário na fabricação de outras substâncias, como ácido acético, acetal, acroleína, piridina, polímeros e derivados halogenados. Também é usado na fabricação de corantes de anilina, aromatizantes de alimentos, espelhos de prata, plásticos, borracha sintética, desinfetantes, medicamentos, explosivos, lacas e vernizes, resinas fenólicas e de ureia (CETESB, 2020).

As matérias – primas utilizadas para a produção do acetaldeído são etanol, acetileno, etileno, hidrocarbonetos de baixo peso molecular, gás de síntese e metanol. Os processos de produção comercial incluem desidrogenação ou oxidação de etanol, adição de água ao acetileno, oxidação parcial de hidrocarbonetos e oxidação direta do etileno (Jira et al., 1985). O acetaldeído é um composto altamente reativo, podendo fazer parte de uma série

de reações como condensação, adição, polimerização e nestas reações os átomos de hidrogênio são ativados pelo grupo carbonila na posição  $\alpha$ .

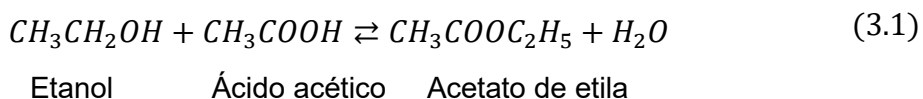
### 3.6.3 Acetato de Etila

O Acetato de etila (AcOEt), também conhecido como etanoato de etila, é um dos ésteres carboxilatos mais importantes e com estimativa de produção mundial de 3,2 milhões de toneladas por ano (Merchant Research & Consulting LTD, 2022). É um líquido incolor à temperatura ambiente, solúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, como etanol, acetona, éter e clorofórmio. Sua fórmula molecular é  $C_4H_8O_2$  e seu ponto de ebulição e fusão são  $77,5^\circ\text{C}$  e  $-84^\circ\text{C}$ , respectivamente. Além disso, por não ser higroscópico, pode ser utilizado como aditivo oxigenado na gasolina e no óleo diesel. Por ser um solvente orgânico para inúmeras substâncias, devido à sua polaridade moderada, este éster é usado como um solvente em reações químicas, para limpeza de superfícies, para processamento de formulações de revestimento, para extração e recuperação cromatográfica de produtos farmacêuticos, produção de adesivos, tintas de impressão, formulações de herbicidas e resinas na indústria eletrônica. Além disso, outra aplicação interessante de acetato de etila é como aceptor de acila no lugar do metanol, na produção de biodiesel por transesterificação catalisada por óleo de lipase (KIM et al. 2007; MODI et al. 2007; UTHOFF et al. 2009; ROTTIG et al. 2010).

### 3.6.4 Processos clássicos de obtenção do acetato de etila

Atualmente, a síntese de acetato de etila ocorre quase que exclusivamente por processos petroquímicos. Dentre esses destacam-se:

a) *Esterificação de Fischer*: reação do etanol com ácido acético na presença de ácidos fortes como catalisador (ácido sulfúrico concentrado e ácido p-toluenossulfônico), em parte combinado com a remoção de água para alterar o equilíbrio em direção a obtenção do éster (Equação 3.1), obtendo-se uma conversão em torno de 67%.

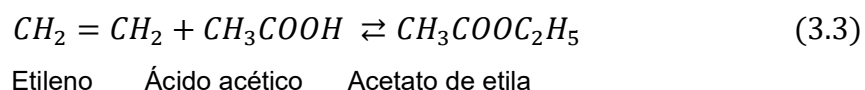


Essa tecnologia é utilizada em 100% das unidades industriais instaladas no Brasil. A principal vantagem da esterificação Fisher é o baixo custo de produção e alto rendimento quando comparado com outros processos. Entretanto, esse processo apresenta algumas desvantagens, como por exemplo, a corrosão de reatores e tanques de alimentação e uma complexa purificação do produto final. Além disso, deve ser destacado que uma das matérias primas que compõe esse processo, o ácido acético, é importada pela indústria química brasileira e tem o preço atrelado à flutuação do preço do barril de petróleo.

b) *Processo Tishchenko*: apresenta uma única matéria-prima e não corrosiva (acetaldeído) na presença de  $Al_2O_3$  ou alcóxido de sódio (Equação 3.2). No entanto, seu manuseio é dificultado, uma vez que o acetaldeído é tóxico e está disponível somente em instalações petroquímicas (GASPAR et al., 2009). Devido à baixa disponibilidade de etanol, países como Alemanha e Japão produzem acetato de etila quase que exclusivamente por este processo, obtendo-se rendimento médio de 61% (INUI et al., 2002).



c) *Processo Avada*: “Acetatos avançados por adição direta”, desenvolvido pelas indústrias BP Chemicals (Reino Unido) e Showa Denko (Japão) que utiliza etileno e ácido acético na fase gasosa com catalisadores de argila ou heteropoliácidos (Equação 3.3).

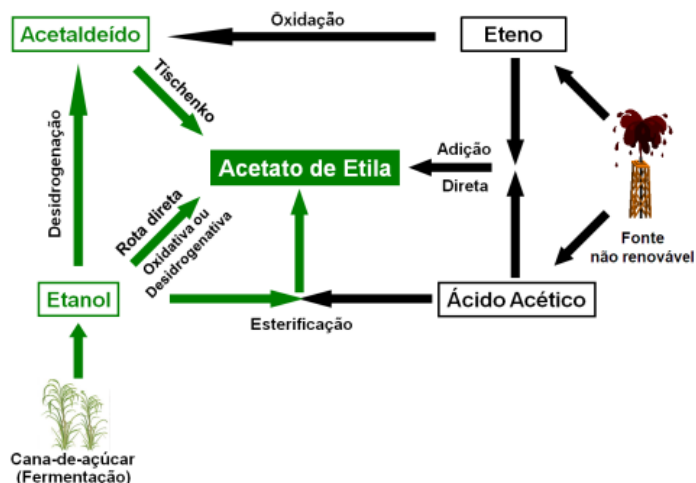


Segundo MELLO JUNIOR (2010) existem duas plantas que utilizam essa tecnologia, localizadas no Reino Unido, que pertence à Ineos e no Japão, que pertence à Showa Denko, motivadas pelo alto custo da importação do etanol e a otimização do processo Tishchenko.

Como foi destacado, a produção atual de acetato de etila é baseada quase que exclusivamente por hidrocarbonetos fósseis, claramente visível para o processo à base de etileno, uma vez que este é produzido por craqueamento dos constituintes do gás natural e do petróleo bruto. Os hidrocarbonetos fósseis são recursos limitados, com altos custos para sua recuperação. Além disso, tais

processos requerem mais de uma etapa reacional, demandando equipamentos, catalisadores e reatores distintos para armazenamento e reação.

Em tais circunstâncias, a busca por novas tecnologias que alcancem processos mais eficientes a partir de recursos renováveis e de baixo custo, vem despertando de modo crescente o interesse de pesquisadores e órgãos governamentais. A Figura 11 apresenta esquematicamente as diferentes rotas de obtenção do acetaldéido e acetato de etila.



**Figura 11** – Diferentes rotas de obtenção do acetaldéido e acetato de etila.  
Fonte: Sato, 2012.

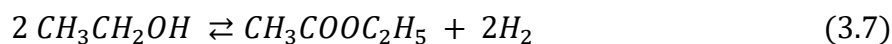
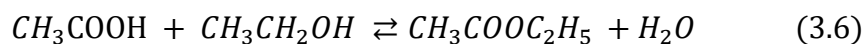
Diante desse cenário, o etanol surge como forte candidato e substituto das matérias-primas fósseis para a produção do acetaldéido e acetato de etila.

### 3.6.5 Obtenção do acetaldéido e acetato de etila a partir do etanol

A obtenção do acetaldéido e acetato de etila (AcOEt) a partir do etanol têm sido propostos por duas diferentes rotas. A primeira é a rota oxidativa que emprega como catalisador PbO suportado em diferentes materiais e suas combinações com promotores de Zn, Ga e In (Equações 3.4-3.6) e a segunda é a rota desidrogenativa, que utiliza principalmente, catalisadores bifuncionais à base de Cu como Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu/SiO<sub>2</sub> (Equação 3.7).



Acetaldeído



Etanol                      Acetato de etila

Segundo SÁNCHEZ et al. (2011), no processo oxidativo, os principais subprodutos formados são acetaldeído, ácido acético e CO<sub>2</sub>. Uma importante característica destacada por eles, refere-se ao limite de inflamabilidade da mistura reacional, na qual a razão etanol/O<sub>2</sub> deve ser muito baixa, tornando esse um fator prejudicial para essa rota. Entretanto, a rota desidrogenativa, desenvolvida pela *Jhonsoon Matthey Davy Technologies limited*, a qual emprega Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como catalisador, apresenta como principais vantagens, a produção de H<sub>2</sub> (um valioso produto para a indústria química e petroquímica de hidrogenação) e a utilização de apenas um tanque de etanol na alimentação, reagente menos tóxico e corrosivo que os empregados nos processos clássicos de produção.

Os catalisadores de Cu, Pd e Au em diferentes suportes têm sido estudados para a desidrogenação do etanol em acetaldeído e posteriormente em acetato de etila. O suporte, de fato, tem um papel importante na distribuição dos produtos, isto é, em uma seletividade mais alta para o aldeído ou o éster (SCHURCHARDT, 2014).

SÁNCHEZ et al. (2005) avaliaram o desempenho do Pb suportado em diferentes óxidos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) no processo desidrogenativo de transformação do etanol em acetato de etila. Os autores observaram que o comportamento catalítico foi dependente da escolha do suporte e as melhores performances catalíticas foram alcançadas quando ZnO e SnO<sub>2</sub> foram empregados. Para Pb/ZnO aplicado como catalisador, foi observado 40,9% de seletividade a acetato de etila e 48,5% de seletividade a acetaldeído, obtendo-se 40,4% de conversão a 250°C. Contrariamente, Pd suportado em SiO<sub>2</sub> alcançou 86,2% de seletividade a C<sub>1</sub> (CH<sub>4</sub> e CO) e obtendo-se apenas traços de acetato de etila.

IWASA e TAKESAWA (1991) estudaram catalisadores de Cu suportados em diferentes óxidos metálicos, tais como ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO e MgO na reação de desidrogenação do etanol. De acordo com esses autores, a

seletividade a acetato de etila e produtos C<sub>4</sub> (butanal, metil-etil-éter e butan-1-ol) é fortemente afetada pela escolha do suporte. Os catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub> e Cu/ZnO foram altamente seletivos a acetato de etila, enquanto que uma quantidade apreciável de produtos C<sub>4</sub> e éter dietílico foram formados quando Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi utilizado. Segundo os mesmos autores, quando KOH foi dopado no Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observou-se uma diminuição na formação de produtos C<sub>4</sub>, como também a supressão completa do éter dietílico, sugerindo a formação desses produtos nos sítios ácidos do suporte. Avaliando a atividade catalítica para os catalisadores Cu/SiO<sub>2</sub> e Cu/ZrO<sub>2</sub> os autores concluíram que o acetato de etila é formado exclusivamente na superfície do cobre quando SiO<sub>2</sub> é utilizado como suporte, enquanto que para o catalisador Cu/ZrO<sub>2</sub> o suporte tem papel fundamental na formação do acetato de etila.

INUI et al. (2002) descobriu que o catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> apresentou melhor desempenho catalítico para a síntese de AcOEt a partir de etanol. Eles sugeriram que o etanol era primeiro desidrogenado em acetaldeído e depois reagiu com etanol ou espécies de etóxido para formar hemiacetal, que foi desidrogenado para formar AcOEt. A principal desvantagem desse processo foi a geração de metil-etil-cetona (MEK) como subproduto, que poderia formar uma mistura azeotrópica com o AcOEt, tornando os estágios de purificação muito caros. Além disso, foi observado uma seletividade de 84% a acetato de etila em uma conversão de 66% quando o catalisador apresentou uma razão de Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 12:1:2:2, respectivamente. Destaca-se que foi observada uma baixa seletividade a MEK (<5%). Um ponto esclarecido nesse trabalho foi a contribuição de cada óxido, sendo que ZrO<sub>2</sub> contribuiu para uma excelente seletividade a acetato de etila, ZnO em coexistência com a ZrO<sub>2</sub> suprimiu os subprodutos indesejados, tais como MEK, enquanto que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induziu a formação de pequenas partículas de CuO, a qual proporcionou um aumento da conversão global.

GASPAR et al. (2010) estudaram a atividade de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PdO/ZrO<sub>2</sub> a 175 °C em atmosfera inerte e oxidante, respectivamente. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou baixa seletividade para acetato de etila (< 2 %) enquanto acetaldeído é formado com 90% de seletividade. Porém, adicionando-se zircônia ao catalisador, as seletividades para o éster aumentam para 43 %, enquanto que a seletividade para o aldeído reduz 48% (obtendo-se 33% de conversão do etanol).

Neste caso, enquanto Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é ativo na conversão do etanol em acetaldeído, zircônia torna-se necessária para promover o acoplamento com etanol, assim como já discutido para Cu/ZrO<sub>2</sub>.

VOLANTI et al. (2011) estudaram partículas de CuO com diferentes morfologias suportadas em SiO<sub>2</sub> na reação de desidrogenação do etanol. Os autores reportaram alta seletividade para acetaldeído (acima de 90%), ao mesmo tempo que a seletividade ao acetato de etila não superou 5%. Os autores atribuíram que essa diferença na seletividade pode estar relacionada ao fato de que composições distintas de espécies de Cu podem estar presentes na superfície dos catalisadores dependendo da morfologia.

ZONETTI et al. (2001) estudaram o papel desempenhado por diferentes suportes óxidos (m-ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>) na reação de transformação do etanol, após serem impregnados no catalisador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (razão Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Óxido=1). Segundo os autores, comparando a taxa de consumo do etanol para todos os catalisadores estudados, o catalisador impregnado em m-ZrO<sub>2</sub> apresentou as maiores taxas de consumo do reagente, alcançando conversão de 53% e seletividade para acetato de etila de 40% a 200°C. Eles sugeriram um mecanismo reacional, em que etanol é desidrogenado sobre a superfície do catalisador, seguido da migração para a superfície do suporte via *spillover*, em contato com as espécies de etóxido, procedentes dos centros básicos do suporte, para posterior formação da espécie hemiacetal, que por fim, é desidrogenada formando o acetato de etila. SANTACESARIA et al. (2012) propuseram as mesmas etapas descritas acima, corroborando o mecanismo.

Através de estudos investigativos das cinéticas de adsorção, dessorção e reações de superfície do etanol no catalisador Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, COLLEY et al. (2005), propuseram que a reação de condensação ocorra na superfície do metal (Cu<sup>0</sup>), enquanto que em outro trabalho, INUI et al. (2002 e 2004) propuseram que o acoplamento do etanol ou espécie etóxido com o acetaldeído ocorra na interface metal/suporte. RO et al. (2016) empregando técnicas de reação de superfície controlada (CSR) e deposição atômica em camadas (ALD), estudaram a influência da adição da ZrO<sub>2</sub> na performance catalítica do catalisador Cu/SiO<sub>2</sub>. Como resultado da incorporação, os autores constataram que a formação de sítios interfaciais Cu-ZrO<sub>2</sub> aumentou a frequência de *turnover* para a conversão do etanol e a seletividade para acetato de etila em uma ordem de magnitude.

Objetivando estudar o papel desempenhado na interface metal/ suporte na transformação direta do etanol em acetato de etila, SATO et al. (2012) estudaram catalisadores de Cu suportado pelo método de impregnação em diferentes suportes ( $ZrO_2$  e  $SiO_2$ ). Os autores propuseram que espécies de  $Cu^+$  catalisam a conversão de etanol em acetaldeído, enquanto sítios interfaciais  $Cu^0$ - $ZrO_2$  são necessários para uma eficiente transformação do etanol a acetato de etila. Eles atribuíram a alta seletividade apresentada por esse catalisador ao equilíbrio entre as espécies  $Cu^0 \rightleftharpoons Cu^+$  na superfície do suporte. Avançando nos estudos (2013), os mesmos autores avaliaram o efeito da fase estrutural da  $ZrO_2$  na mesma reação (transformação direta do etanol em acetato de etila) e observaram que as propriedades catalíticas são fortemente influenciadas pelas propriedades físico-químicas dos polimorfos, concluindo que o catalisador com a fase monoclínica ( $Cu/m-ZrO_2$ ) foi a que apresentou maior seletividade ao acetato de etila e correlacionaram com a presença de uma razão ótima de espécies  $Cu^0/Cu^+$  e uma alta densidade de sítios básicos ( $O_2^-$ ) na superfície do suporte.

O papel da inserção da prata nas propriedades eletrônicas do Cu em catalisadores  $10Cu-xAg/ZrO_2$ , na conversão do etanol, foi estudado por FREITAS et al. (2016). Os autores observaram uma diminuição da conversão do etanol e da seletividade para acetato de etila, acompanhado do aumento dos valores de seletividade para acetaldeído, com o incremento do teor de Ag no catalisador. Eles atribuíram a queda de seletividade ao éster, por uma baixa razão  $Cu^0/Cu^+$  após a inserção da Ag, que foi constatada por SATO et al. (2013 e 2012), como um fator relevante para a alta seletividade a acetato de etila.

Estudos recentes indicam que catalisadores à base de Au apresentam excelente desempenho na desidrogenação direta e desidrogenação oxidativa do etanol. CHRISTENSEN et al. (2006) compararam o desempenho catalítico do Au, Pd e Pt suportado em  $MgAl_2O_4$  na oxidação aeróbica em fase líquida do etanol para ácido acético. Eles observaram que o catalisador à base de ouro foi significativamente mais seletivo, alcançando rendimentos de 83 % a 180 °C e 3,0 bar de pressão, enquanto que Pt e Pd alcançaram rendimento de 16 e 60%, respectivamente. Além disso, os autores reportaram que  $Au/MgAl_2O_4$  é altamente estável nas condições de reação avaliada. Em uma publicação posterior (2007), os autores compararam a performance catalítica do  $Au/TiO_2$



com o catalisador Au/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e observaram similaridade com um rendimento superior a 90%. Uma relevante observação foi com relação a dependência da concentração de etanol na seletividade. Em baixas concentrações de etanol, os autores observaram como principal produto formado o ácido acético, enquanto que, em altas concentrações (concentração superior a 60% p/p), acetato de etila foi o produto predominante. Além do estudo com etanol, esse grupo tem demonstrado que, empregando Au/TiO<sub>2</sub> como catalisador e O<sub>2</sub> como oxidante, é possível obter a formação de metil-ésteres para uma ampla gama de álcoois primários (NIELSEN et al., 2007).

Em um outro trabalho, TEMBE et al. (2009) compararam o desempenho catalítico do Au suportado em TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZnO na oxidação aeróbica em fase líquida do etanol (T= 150 °C e P= 48 bar), obtendo-se uma conversão de etanol superior a 90% e seletividade a ácido acético superiores a 99% quando ZnO e TiO<sub>2</sub> foram usados como suporte. Além disso, como observado pelo grupo de CHRISTENSEN (2007), os autores constataram que a alta concentração inicial de etanol favoreceu a produção de acetato de etila. SOBOLEV et al. (2012 e 2014) reportaram que um rendimento de 48% de ácido acético em baixa temperatura (120°C) foram alcançados quando Au/TiO<sub>2</sub> foi utilizado. Porém, eles observaram que uma rápida desativação do catalisador foi alcançada. TAKEI et al. (2011) reportaram seletividade a ácido acético superior a 90%, quando Au/NiO foi preparado pelo método de co-precipitação e dopado com Cu.

Para avaliar o efeito do tamanho das nanopartículas de Au na oxidação do etanol em solução aquosa, SUN et al. (2008) prepararam partículas coloidais de Au entre 3 e 30 nm e impregnadas em SiO<sub>2</sub> aerosil (suporte inerte). Os autores encontraram maior atividade em nanopartículas com tamanho médio de 5nm, alcançando conversão de 58% e seletividade de 83.9% para ácido acético (T= 210°C e P = 6 atm).

A reação de desidrogenação do etanol em fase gasosa foi estudada com catalisadores de ouro suportados por ZHENG e STUCKY (2006), avaliando o efeito do tamanho das nanopartículas de Au na atividade catalítica, na presença de oxigênio. Os autores encontraram maior atividade em NPs com diâmetro médio de 6.3 nm, alcançando conversão de 45% e seletividade para acetaldeído de 75% a 200°C. GUAN e HENSEN (2009) avaliaram o efeito do tamanho das NPs de ouro suportadas em diferentes silicatos para a desidrogenação oxidativa

e não oxidativa do etanol. Para a reação de desidrogenação não oxidativa, eles observaram que as nanopartículas de Au com aproximadamente 6 nm foram as mais ativas, enquanto que para a desidrogenação oxidativa, nanopartículas com diâmetro superior a 10 nm apresentaram maior atividade.

HARUTA e seu grupo (2011) estudaram catalisadores à base de ouro suportado em trinta e três diferentes tipos de óxido metálicos na oxidação do etanol em fase gasosa. Segundo os autores, nanopartículas de ouro suportadas em óxidos metálicos com forte acidez ou baixa basicidade são mais adequados para a conversão em acetaldeído (com seletividade superior a 95% em  $T > 200^{\circ}\text{C}$ ), enquanto que óxidos metálicos semicondutores são mais indicados para a oxidação do etanol a ácido acético e  $\text{CO}_2$ , respectivamente. As diferenças de seletividade foram atribuídas à estabilidade da espécie etóxido e à quantidade de espécies de oxigênio ( $\text{O}_2^-$  ou  $\text{O}^-$ ) na superfície do suporte.

LIU et al (2013, 2015 e 2017) identificaram que catalisadores de Au suportados em  $\text{MgCuCr}_2\text{O}_4$  são altamente ativos e seletivos na oxidação do etanol em fase gasosa, até mesmo após 500 h de reação. A  $250^{\circ}\text{C}$  esse catalisador apresentou rendimento a acetaldeído superior a 95%. Os autores atribuíram essa excepcional performance a uma interação entre espécies de  $\text{Au}^0$  e  $\text{Cu}^+$ . Rendimento similar foi obtido com Au suportado em nanotubos de  $\text{CuSiO}_2$  ( $T = 250^{\circ}\text{C}$  e velocidade espacial de etanol de  $100,000 \text{ ml. gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) com 98% de conversão e 93% de seletividade a acetaldeído sendo alcançados. Eles atribuíram que a interação entre as nanopartículas de Au e as espécies de Cu na superfície do suporte, foram um fator chave para a alta performance catalítica (DU et al., 2016).

O estudo da adsorção e a desidrogenação direta do etanol sobre  $\text{Au/TiO}_2$  e suporte puro, foram avaliadas por YAÑEZ et al. (2013). Através de espectroscopia do infravermelho e espectrometria de massas, os autores observaram que a molécula de etanol adsorve molecularmente e dissociativamente sobre sítios  $\text{Ti}^{4+}$ , na forma de espécies etóxido, em ambas as amostras. Além disso, na presença de Au, etanol é preferencialmente convertido em acetaldeído e  $\text{H}_2$ , enquanto que na presença exclusiva do suporte puro, ele é convertido preferivelmente em buteno e  $\text{H}_2\text{O}$ . Eles atribuíram o papel desempenhado pelas nanopartículas de ouro em uma recombinação dos átomos de hidrogênio para posterior formação de  $\text{H}_2$ .

Os estudos de catalisadores de ouro indicaram elevada seletividade para a formação de acetaldeído na reação de oxidação do etanol em fase gasosa, e além disso, a  $ZrO_2$  mostrou-se como um suporte eficiente na transformação do etanol em acetato de etila, mas a combinação de Au com  $ZrO_2$  para esta reação e com alto rendimento, não é proposta na literatura. Considerando isto e com base em resultados anteriores obtidos no grupo, torna-se muito atrativo o estudo dos catalisadores à base de Au suportado em  $ZrO_2$  na conversão de etanol em acetato de etila através da rota não oxidativa.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e gases utilizados:

**Tabela 1:** Reagentes e Gases utilizados nos experimentos

Reagente/Gás	Fórmula	Marca
Ácido tetracloroáurico triidratado	$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	Sigma- Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	Sigma- Aldrich
Zircônia Monoclínica	m- $ZrO_2$	Saint-Gobain NorPro
Álcool etílico absoluto	$C_2H_5OH$	J.T.Baker
Hélio (99,9%)	He	White Martins
Hidrogênio (99,9%)	$H_2$	White Martins
Mistura Nitrogênio/ Hélio	10% $N_2$ /He	White Martins
Mistura Hidrogênio/ Nitrogênio	5% $H_2$ / $N_2$	White Martins
Monóxido de carbono	10%CO/He	White Martins

### 4.2 Preparação dos catalisadores:

#### 4.2.1 Suporte $ZrO_2$ monoclínica

A  $ZrO_2$  monoclínica (m- $ZrO_2$ ) utilizada como suporte foi concedida pela empresa Saint-Gobain NorPro de código SZ31164.

## 4.2.2 Catalisadores de Au com diferentes cargas nominais suportados em zircônia

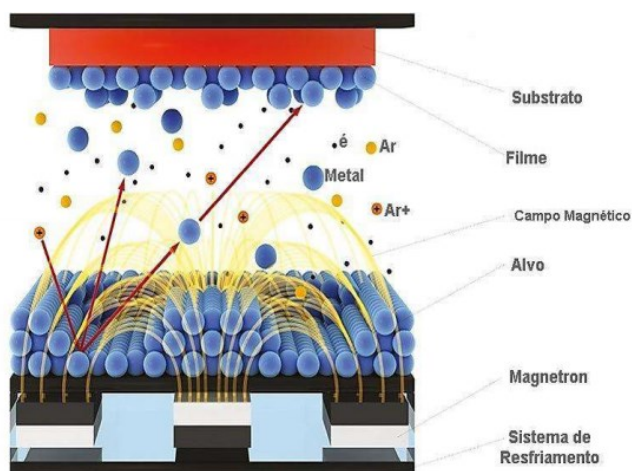
Os catalisadores de ouro suportados em zircônia monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ) com diferentes teores metálicos, foram preparados pelo método de deposição-precipitação (HARUTA et al., 1997), utilizando-se hidróxido de sódio como agente precipitante. Estudos anteriores no grupo e realizados por Ribeiro (2018) foram desenvolvidos para 3 catalisadores de Au suportados em  $m\text{-ZrO}_2$  e com teores nominais do metal em 5% $m/m$ , variando-se o pH da síntese entre 6 e 10. No presente trabalho para cada uma das amostras sintetizadas, preparou-se uma solução do precursor tetracloroáurico triidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Aldrich 99%) em 250 mL de água deionizada, sendo a massa do cloreto hidratado de Au (III) relativa ao teor desejado do metal a ser depositado no suporte. O volume do balão de reação é completado com água deionizada até 700mL e o pH da solução foi ajustado ao valor desejado (6) com uma solução de 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de hidróxido de sódio (Aldrich 99%). A escolha do pH baseou-se no trabalho de Ribeiro (2018). Em seguida adicionou-se a massa necessária do suporte  $\text{ZrO}_2$  monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ), o que leva a uma redução mínima do pH e novamente sendo ajustado para 6. O sistema reacional foi agitado por 4 h à temperatura ambiente. Em seguida, o sólido foi removido por filtração e lavado com 3 litros de água deionizada para eliminação de resíduos de cloro na solução, de complexos cloro-hidroxi de ouro e/ou cloretos adsorvidos no suporte. Por fim, o material retido foi então seco em temperatura ambiente por 48 h e de acordo com o teor nominal (0,3 ;0,7; 1,0, 2,0 , 3,0 ou 5,0 %  $m/m$ ) foram denominados por  $x\text{Au/Zr}$ , sendo x o teor real encontrado após análise química.

## 4.2.3 Deposição por Sputtering

A deposição por sputtering se baseia no mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento de partículas com alta energia (Cirino et al.,2001). O material ejetado se deposita sobre o substrato e seu suporte, colocados em oposição à superfície bombardeada. Essa técnica permite a deposição de uma grande variedade de materiais, incluindo Al, Pt, Au, Ti, W, ligas de W/Mo, Si,  $\text{SiO}_2$  e silicatos. As partículas de alta energia que

bombardeiam o alvo, normalmente íons de Argônio, são gerados em plasmas de descarga luminosa. A descarga luminosa se alto sustenta e é produzida pela aplicação de um campo elétrico DC ou RF (com tensão em torno de 1,5 kV) entre dois eletrodos (o alvo negativo, cátodo, e o suporte da amostra positivo, ânodo) disposto em oposição dentro de uma câmara. A Figura 12 apresenta um esquema da técnica de magnetron sputtering.

Os materiais de Au/ZrO<sub>2</sub> foram sintetizados no Instituto de Física da USP em São Carlos utilizando um sistema *ATC 2000* da *AJA Internacional* no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM). Nesse sistema, os canhões onde ficam os alvos possuem ímãs que tendem a confinar o plasma na região próxima a ele. Este sistema gera taxas de deposição substancialmente maiores com maior reprodutibilidade, maior controle de espessura e uma melhor aderência no substrato. Utilizou-se uma folha de ouro como substrato e o suporte zircônia monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>) da Saint-Gobain NorPro.



**Figura 12** – Representação esquemática da técnica de magnetron sputtering  
Fonte: Visual Science, 2008.

As taxas de deposição de cada material dependem tipicamente da pressão de Ar, da potência aplicada e do “sputtering yield”, uma grandeza característica de cada material e do sistema em questão e que representa a susceptibilidade do material a ser removido do alvo (normalmente fornecida em átomos/ íons). As taxas de deposição podem ser monitoradas *in situ* através de um cristal de quartzo oscilador associado a um equipamento microprocessado (Landi, 2009).

Os parâmetros experimentais baseiam-se no fluxo de ar entre 20 e 100  $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ , com valores típicos de pressão entre 2 a 5 mTorr na câmara principal. Para os metais, a fonte de potência DC opera tipicamente entre 10 a 100 W, o que resulta em correntes que variam entre 50 a 400 mA. Neste trabalho foram selecionadas duas amostras com os parâmetros experimentais descritos na Tabela 2.

**Tabela 2-** Parâmetros experimentais das amostras sintetizadas por magnetron sputtering.

<b>Amostra</b>	<b>Fluxo de ar (<math>\text{cm}^3.\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Corrente (mA)</b>	<b>Tempo (s)</b>
Au/Zr-300s	30	50	200	300
Au/Zr-600s	40	100	400	600

### 4.3 Caracterização dos Catalisadores

#### 4.3.1 Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

As análises foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado da marca Spectro e modelo Arcos SOP - FHS1, na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. As amostras foram digeridas primeiramente à temperatura ambiente em HF durante 12 horas e, em seguida, em água régia durante 1 hora.

#### 4.3.2 Análise química por Fluorescência de raios X (FRX)

As análises foram realizadas utilizando-se um Espectrômetro de Fluorescência de Raios -X por Energia Dispersiva, modelo EDX- 720 da Shimadzu<sup>®</sup>, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e a massa de catalisador em cada pastilha foi de aproximadamente 200 mg.

#### 4.3.3 Fisissorção de N<sub>2</sub>: área superficial específica

Para caracterizar a área superficial total ( $S_{\text{BET}}$ ), a distribuição e volume dos poros ( $V_p$ ), empregou-se a fisissorção de Nitrogênio, utilizando-se o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010. A área superficial das amostras foi calculada através das isotermas de adsorção – dessorção de nitrogênio à -196°C a 1 atm de pressão (10%  $\text{N}_2/\text{He}$ ). As amostras foram previamente tratadas sob vácuo à 190°C durante 2 horas, objetivando-se remover gases adsorvidos ou água. Para o cálculo da área superficial utilizou-se o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e para o cálculo de distribuição de poros utilizou-se o método de Barrett- Joyner-Halenda (BJH).

#### **4.3.4 Difração de Raios X (DRX)**

As análises de DRX dos catalisadores foram realizadas em um Difratorômetro de raios X para amostras em pó (Rigaku, DMAX modelo 2500PC) utilizando filtro de níquel e radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ). A varredura foi realizada com  $2\theta$  variando no intervalo de 5 a 85°, com passo de 0,02°, operado na tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e atenuação de 1000 cps. Os difratogramas foram comparados e interpretados através do programa computacional e banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

#### **4.3.5 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis)**

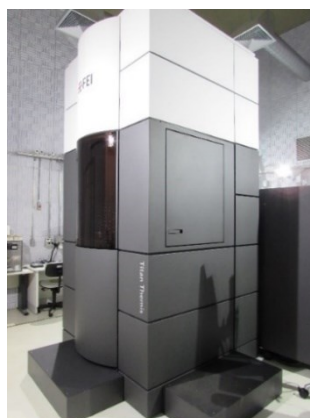
As medidas de refletância difusa na região do ultravioleta- visível foram efetuadas a temperatura ambiente em uma faixa de 200 a 1000 nm por meio de um espectrofotômetro Varian Cary 5G. O material sólido foi cuidadosamente acomodado no suporte para a amostra do espectrofotômetro e analisado.

#### **4.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-STEM)**

As análises por HRSTEM (*High- Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy*) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) para as amostras sintetizadas por deposição- precipitação e no Laboratório de

Caracterização Estrutural (LCE) para a amostra sintetizada por Sputtering. Para as análises no LCE utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo TECNAI G2F20 com detector Bright Field no modo STEM. No LNNano utilizou-se um microscópio Thermo Fisher/FEI Titan Cubed Themis (Figura 13) duplamente corrigido e monocromado com detectores de STEM de campo claro (HAADF) e campo escuro (BF), enquanto que para as análises de composição química por EDS, utilizou-se os detectores Super XG1. Imagens em modo HAADF em microscópios eletrônicos de transmissão do tipo STEM são capazes de fornecer informações estruturais e químicas com resolução atômica. HAADF imagens consistem na aquisição de elétrons espalhados com alto ângulo, os quais estão associados com interações de elétrons perto do núcleo dos átomos dentro do objeto. As condições de aceleração dos feixes de elétrons foram de 300kV, com modo de convergência do ângulo para operação de STEM (*“scanning transmission electron microscopy”*) de 17,9 mrad e 50  $\mu\text{m}$  de abertura da lente do condensador. A contagem de partículas foi realizada utilizando-se o Software ImageJ 1.53 j8.

As amostras analisadas foram previamente tratadas termicamente em hélio com fluxo de 50 mL.  $\text{min}^{-1}$  por 1 hora à 200°C e ativadas em atmosfera de hidrogênio com fluxo de 50 mL.  $\text{min}^{-1}$  por 1 hora à 200°C. Após esta etapa, as amostras são preparadas por dispersão em isopropanol em um banho ultrassom por 30 minutos, onde recolhe-se uma gota da solução em uma grade de cobre de 300 mesh e revestida por filme fino de carbono. Por fim, a amostra é seca por 24 horas em temperatura ambiente para análise no microscópio.



**Figura 13-** Microscópio Eletrônico de Transmissão Titan Cubed Themis.  
Fonte: Laboratório Nacional de Nanotecnologia – CNPEM.



### 4.3.7 Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

Espectroscopia na região do infravermelho utilizando CO como molécula sonda é uma ferramenta que permite caracterizar catalisadores nanoestruturados. Moléculas “sonda” são espécies que interagem com os sítios ativos do catalisador. Com a técnica de espectroscopia por reflectância difusa na região do infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS) é possível monitorar os modos de vibração característicos da molécula “sonda” ligada a superfície do material. Para os catalisadores de Au, o uso de CO como molécula sonda é ideal, pois, as posições das bandas CO ( $\nu_{CO}$ ) podem fornecer informações específicas sobre a coordenação, o estado de oxidação e propriedades eletrofílicas dos sítios de ouro (ROZE, 2009).

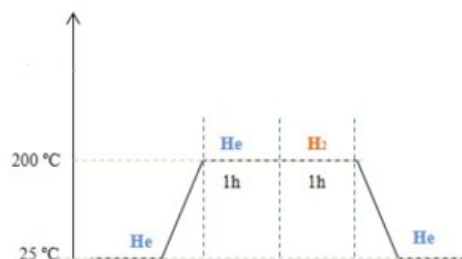
As medidas de adsorção de CO foram realizadas no laboratório de infravermelho no Departamento de Engenharia Química (DEQ) – UFSCar, em um espectrofotômetro Nicolet 4700 Nexus FT-IR da Thermo Fischer Scientific com detector MCT criogênico e uma cela comercial Harrick de DRIFTS de alta temperatura (Figura 14).



**Figura 14-** Cela de DRIFT Harrick de alta temperatura.  
Fonte: Próprio autor.

Os espectros foram obtidos em intervalos de tempo pré-estabelecidos, com 32 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em uma janela de  $\text{CaF}_2$  e extensão de  $4000$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Para cada análise, as amostras de  $\text{Au/ZrO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  pura foram submetidas a um tratamento térmico para ativação, no qual consiste em uma rampa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  por 1 hora sob vazão de gás hélio ( $40\text{ mL.min}^{-1}$ ) seguido por uma etapa de redução em gás hidrogênio ( $20\text{ mL.min}^{-1}$ ) por 1 hora. Foram empregadas como temperaturas de tratamento  $200^\circ\text{C}$  em He

e 200°C em H<sub>2</sub>. As análises com o suporte puro foram realizadas após tratamento à 200°C em He (Figura 15).



**Figura 15-** Diagrama das etapas de ativação térmica das amostras analisadas.

A adsorção de CO foi realizada em temperatura ambiente de 20 - 25 °C, com fluxo de CO de 2 mL. min<sup>-1</sup> nas amostras previamente ativadas termicamente. Os espectros foram coletados até atingido o equilíbrio na cela, onde não se observou mais variação na intensidade dos sinais. Em seguida, cessou-se a entrada de CO e iniciou-se a dessorção sob fluxo de 40 mL min<sup>-1</sup> de gás hélio na mesma temperatura de adsorção (20 - 25°C). Os espectros foram coletados em intervalos de tempo pré-estabelecidos. O *background* da análise foi tomado com o catalisador.

#### 4.3.8 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) é uma ferramenta importante e poderosa para a caracterização superficial de sólidos inorgânicos na catálise heterogênea, pois, fornece dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação elementar, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados nas proximidades da superfície da amostra (Ribeiro et al., 2003). Os experimentos foram realizados no equipamento de XPS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando um equipamento SPECS PHI/OBOS 150 com fonte de Al não-monocromatizada K $\alpha$  (E= 1486,6 eV) operando a 15 kV. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas adicionando 150 mg do catalisador e pressionando com 500 kg por aproximadamente 3 segundos. As pastilhas foram fixadas nos porta-amostras mecanicamente. As amostras foram transferidas sob atmosfera inerte a uma pré- câmara do equipamento permanecendo sob vácuo por 60 min antes de ser transferida para uma câmara principal a pressão base de 1.2 10<sup>-9</sup> mbar. As

amostras foram reduzidas em um forno acoplado na pré-câmara do instrumento. As amostras foram aquecidas a 200° C por 60 min em uma vazão de 100mL.min<sup>-1</sup> de 5%He/Ar. O aquecimento da amostra foi realizado seguindo uma rampa de 10°C por min. Espectros de XPS foram medidos antes e depois da redução. Para cada amostra mediu-se um espectro longo em baixa resolução (EP = 40eV) e espectros de alta resolução (EP=20eV) para os elementos mais abundantes e identificados no scan longo (Zr, O, C, Au). Iris e fenda foram mantidos em 20mm. Os espectros foram todos calibrados em energia mantendo o carbono 1s em 184.2 eV.

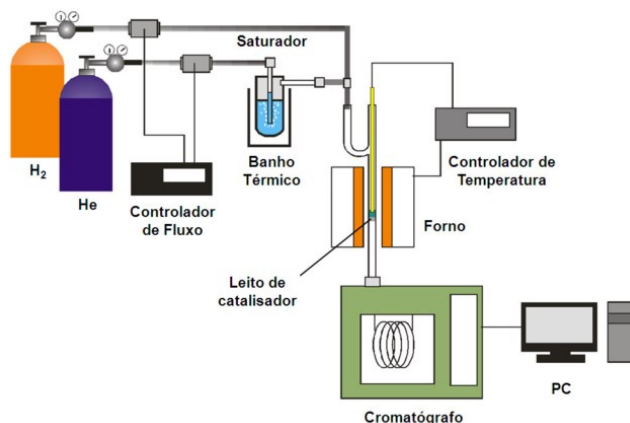
## 4.4 Ensaios catalíticos

### 4.4.1 Procedimento e instrumentação

A avaliação da atividade catalítica para as amostras sintetizadas foi realizada em um em um micro-reator tubular de leito fixo de vidro ou quartzo com 4 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento. Estes micro-reatores são posicionados verticalmente dentro de um forno elétrico com um braço lateral onde ocorre a alimentação dos gases, e na abertura da extremidade superior um poço de termopar, de vidro ou quartzo, localizado ao longo do eixo do reator onde está inserido um termopar. A extremidade inferior do poço do termopar encontra-se em contato com o catalisador sólido sobre um leito de lã de quartzo e na saída do reator um cromatógrafo Varian CG-3400 CX é acoplado.

A Figura 16 representa esquematicamente a linha de reação 2 do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Esta linha possui um sistema de alimentação de gases com controladores de fluxo mássico (marca MKS, modelo Type 247), um saturador, banho termostático (marca Technal, modelo TE-2005), um forno elétrico ( marca MAITEC, modelo INTI) com controlador de temperatura ( marca Flyever, modelo FE50RPN), uma válvula pneumática de 50 µl controlada pelo sistema *on line* do software do cromatógrafo, e um cromatógrafo Varian CG-3400 CX, equipado com uma coluna Chromosorb 102 Varian de 2m de comprimento, que realiza a separação dos produtos para análise por um detector de condutividade térmica (TCD).

Etanol anidro (99,9 %, J.T. Baker) presente no saturador é arrastado, em fase gasosa, por He puro (99,997 %) à pressão atmosférica. Para ajustar o fluxo de He, o qual determinará o fluxo de vapor do etanol em determinada temperatura, é utilizado um controlador de fluxo mássico. Para a manutenção da temperatura constante do etanol na fase líquida contido no saturador, e consequentemente do fluxo de etanol presente na fase gasosa, utilizou-se um banho termostático.



**Figura 16-** Esquema da linha de reação utilizada para os testes catalíticos.  
Fonte: SATO, 2012.

A pressão parcial do etanol ( $P_{EtOH}$ ), foi calculada através da equação de Antoine.

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

Onde A, B e C são os coeficientes para o etanol na equação de Antoine ( $A = 16,89$ ;  $B = 3795,17$ ;  $C = 230,918$ ), T é a temperatura do saturador, em °C, e P é a pressão de vapor do etanol na saída em kPa.

Considerando a temperatura do banho igual a 25°C, neste trabalho, o valor correspondente à pressão de vapor do etanol foi de 7,85 kPa.

O reator foi carregado com determinada massa de catalisador, no qual foi feito um tratamento térmico em atmosfera de Hélio puro, com fluxo de 50 mL.  $\text{min}^{-1}$  e aquecimento programado (taxa de 10°C.  $\text{min}^{-1}$ ), da temperatura ambiente até a temperatura desejada (200°C), mantido por uma hora nesse patamar. Posteriormente, os catalisadores são reduzidos em atmosfera de H<sub>2</sub> à 200°C com fluxo de 50 mL.  $\text{min}^{-1}$  por 1 hora nesse patamar.

Os produtos formados e analisados por Cromatografia Gasosa (CG), foram quantificados quanto aos parâmetros de conversão e seletividade. A

análise por cromatografia gasosa ocorre pela passagem do efluente gasoso sobre a coluna cromatográfica (fase estacionária), que é identificado pelo tempo correspondente de retenção e formam-se os picos correspondentes no cromatograma. A integral de cada pico juntamente com os fatores de resposta térmica relativa de cada componente para o detector (TCD que já possuem valores pré-determinados) possibilitam quantificar cada componente da mistura gasosa (SATO, 2012). As condições operacionais do cromatógrafo são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Parâmetros de operação do cromatógrafo a gás.

Parâmetro	Valor
<b>Gás de arraste</b>	He puro (99,997%)
<b>Vazão de He: coluna frontal e posterior</b>	30 mL. min <sup>-1</sup>
<b>Temperatura da coluna</b>	120°C: 3 minutos
<b>Taxa de aquecimento: 10°C/min</b>	130°C: 6 minutos
<b>Taxa de aquecimento: 30°C/min</b>	150°C: 12 minutos
<b>Temperatura do injetor</b>	150°C
<b>Temperatura do detector (TCD)</b>	150°C

#### 4.4.2 Tratamento dos dados dos ensaios catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos foram expressos nas seguintes formas:

##### a) Número de mols para os efluentes gasosos

A quantificação do número de mols de cada produto obtido da corrente de saída do reator foi calculada conforme a seguinte expressão:

$$Mols\ i = \frac{A_i}{R_i} \quad (4.2)$$

Onde:

Mols i = quantidade em mols do componente i;

A<sub>i</sub> = área sob o pico correspondente à espécie i no cromatograma;

R<sub>i</sub> = fator de resposta térmica para a espécie i de acordo com a Tabela 4.

**Tabela 4:** Fatores de resposta térmica (RTR) para os componentes reacionais.

Componente	RTR (mol <sup>-1</sup> )
Nitrogênio	42
CO <sub>2</sub>	48
Eteno	48
Água	33
Acetaldeído	65
Etanol	72
Acetato de etila	111

\*Fonte: Dietz , W.A.

### b) Conversão

O cálculo de conversão do etanol nos produtos foi calculado através da seguinte relação:

$$X_{EtOH} = \frac{\sum_j v_j \cdot Mols_j}{\sum_i v_i \cdot Mols_i} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

Onde:

- $X_{EtOH}$  = grau de conversão do etanol nos produtos  $j$ ;
- $j$  = componentes da corrente de saída que contêm átomos de carbono, exceto o etanol e H<sub>2</sub>;
- $i$  = componentes da corrente de saída que contêm átomos de carbono, exceto o H<sub>2</sub>;
- $v_j$  = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie  $j$ ;
- $v_i$  = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie  $i$ .

### c) Seletividade

A seletividade para os diferentes produtos da reação foi calculada através da equação:

$$S_i = \frac{v_i \cdot \text{Mols}_i}{\sum_j v_j \cdot \text{Mols}_j} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

Onde:

- $S_i$  = Seletividade para o componente  $i$  em porcentagem;
- $j$  = componentes da corrente de saída que contêm átomos de carbono, exceto o etanol;
- $i$  = componente cuja seletividade se deseja calcular;
- $v_j$  = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie  $j$ ;
- $v_i$  = número de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie  $i$ .

#### d) Rendimento

Os rendimentos para cada um dos produtos da reação foram calculados segundo a seguinte equação a partir da conversão () e seletividade () obtidos:

$$Y_i = X_{EtOH} \cdot S_i \quad (4.5)$$

#### e) Tempo de contato (W/F)

O tempo de contato entre as moléculas do reagente (etanol) e o leito catalítico utilizado nas reações foi calculado segundo a seguinte equação:

$$\frac{W}{F} = \frac{g_{cat}}{F_{EtOH}} \quad (4.6)$$

Onde:

- $W$ : massa do catalisador utilizado (g)
- $F_{EtOH}$ : Fluxo do etanol (mols.  $s^{-1}$ )

#### f) Velocidade de formação aparente para os produtos

A velocidade de formação aparente para os produtos acetaldeído (AcH) e acetato de etila (AcOEt) foram calculadas de acordo com as seguintes equações:

$$r_{apAcH} = \frac{X_{EtOH} \cdot \left( \frac{S_{AcH}}{100} + \frac{S_{AcOEt}}{200} \right) \cdot F_{EtOH}}{m_{cat}} \quad (4.7)$$

$$r_{apAcOEt} = \frac{X_{EtOH} \cdot \left( \frac{S_{AcOEt}}{200} \right) \cdot F_{EtOH}}{m_{cat}} \quad (4.8)$$

Onde:

- $X_{EtOH}\%$ : Conversão do etanol em diferentes produtos;
- $S_{produtos}\%$ : Seletividade para os diferentes produtos;
- $F_{EtOH}$  mmol/h: vazão molar de etanol na entrada;
- $m_{Au}$ : massa do metal ouro presente no catalisador (g).

### g) Energia de ativação aparente

Os cálculos para a obtenção dos valores de energia de ativação aparente para a formação do acetaldeído e acetato de etila foram efetuados por meio do ajuste da equação de Arrhenius.

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-E_{ap}}{RT}\right) \quad (4.9)$$

Onde:

- $k$ : constante cinética da velocidade da reação;
- $A_0$ : fator pré-exponencial;
- $E_{ap}$ : Energia de ativação aparente;
- $R$ : Constante universal dos gases;
- $T$ : Temperatura (K).

Utilizando-se o logaritmo natural na equação anterior, obtém-se a seguinte equação:

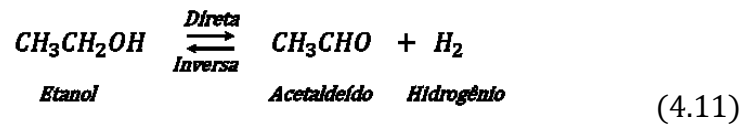
$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_{ap}}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (4.10)$$

Esta equação é caracterizada como uma equação geral para uma reta ( $y=ax+b$ ), sendo  $y = \ln k$ ;  $b = \ln A_0$ ;  $a = -\frac{E_{ap}}{R}$  e  $x = \frac{1}{T}$ .

### h) Velocidade da reação direta para os produtos

O cálculo da velocidade da reação direta foi realizado utilizando-se o valor da pressão parcial de cada componente, de acordo com a seguinte reação:





A equação usada no cálculo da velocidade direta baseia-se nas pressões parciais de cada componente, na constante de equilíbrio da reação (4.11) e na velocidade de formação observada, conforme descrito por Franckaerts e Froment (1964):

$$r_{\text{direta}} = \frac{r_{\text{obs}} \text{ ou } r_{\text{ap}}}{\left[1 - \frac{P_{\text{ACH}}P_{\text{H}_2}}{P_{\text{EtOH}}K_{\text{eq}}}\right]} \quad (4.12)$$

Onde:

- $r_{\text{direta}}$  : velocidade da reação direta;
- $r_{\text{obs}} \text{ ou } r_{\text{ap}}$ : velocidade observada ou aparente de formação de produtos e demonstrada no item f;
- $P_{\text{EtOH}}$ : Pressão parcial do Etanol;
- $P_{\text{ACH}}$ : Pressão parcial do Acetaldeído;
- $P_{\text{ACH}}$ : Pressão parcial do Hidrogênio;
- $K_{\text{eq}}$ : constante de equilíbrio termodinâmico da reação.

A pressão parcial para cada componente  $j$  pode ser obtida através da relação entre a pressão total e a fração molar do componente  $j$ :

$$P_T = \frac{P_j}{y_j} \quad (4.13)$$

Onde:

- $P_T$  : pressão total, sendo no caso atmosférica;
- $P_j$ : pressão parcial do componente  $j$ ;
- $y_j$ : fração molar do componente  $j$ .

A constante de equilíbrio termodinâmico da reação foi obtida a partir dos valores experimentais no estado padrão e utilizando-se a metodologia por Smith et al., 2000. Para o cálculo da energia livre de Gibbs utiliza-se a correção da capacidade calorífica e da entalpia com a temperatura. A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é dada pela equação 4.13. Para a resolução dos cálculos utilizou-se o software livre @Scilab.

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^o - \Delta H_0^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^o}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{RT} dT \quad (4.14)$$

Onde:

- $\Delta G^0$ : variação da energia livre de Gibbs;
- $\Delta G_0^o$ : energia de Gibbs padrão à 298K para cada espécie química j;
- $\Delta H_0^o$ : entalpia padrão da reação a 298K para cada espécie química j;
- $\Delta C_p^o$ : variação da capacidade calorífica da espécie j à pressão constante.

Os coeficientes A, B, C e D de cada um dos componentes químicos, obtidos através da literatura (PERRY,2008), bem como a variação desses para a reação de desidrogenação do etanol, são apresentados no Apêndice 1 com a resolução do método utilizando o software @Scilab.

Através da resolução da equação 4.13 pode-se obter os valores da constante de equilíbrio  $K_{eq}$  da reação para cada valor de temperatura T:

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (4.15)$$

### i) Energia de ativação para a reação direta

Os valores de energia de ativação da reação direta para a formação do acetaldeído foram calculados por meio do ajuste da equação de Arrhenius, conforme descrito no item g para a energia de ativação aparente.

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-E_{ard}}{RT}\right) \quad (4.16)$$

Utilizando-se o logaritmo natural na equação anterior, obtém-se a seguinte equação:

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_{ard}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.17)$$

Onde  $E_{ard}$  é a Energia de ativação da reação direta.

## 4.5 Teoria Funcional da Densidade (DFT)

Os cálculos descritos nesta seção, bem como toda a discussão dos resultados (Apêndice 2) foram desenvolvidos por Alejandro Lopez Castillo no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. A determinação do calor de adsorção do etanol ( $\Delta H_{\text{EtOH}}$ ) para diferentes clusters de Au ( $\text{Au}_3$  e  $\text{Au}_{13}$ ) foram realizados através de estudos teóricos por DFT. Os clusters e os complexos são otimizados usando a teoria funcional da densidade (KOHN e SHAM, 1965), a função híbrida B3LYP (correlação de troca corrigida com gradiente de Becke em conjunto com a correlação funcional de Lee-Yang-Parr com três parâmetros) (LEE et al., 1988) dentro do conjunto básico Def2-TZVPP (BECKE, 1993) do pacote de cálculos computacionais quânticos *Turbomole 7.1* (AHLRICHS et al., 1989) e utilizando a interface gráfica *Tmolex 4.2*. A energia total de  $10^{-6}$  u.a. e uma normalização máxima do gradiente de  $10^{-3}$  u.a. foram utilizados como critério de convergência do DFT. Utilizou-se uma precisão padrão do TURBOMOLE (média da etapa do gradiente de  $10^{-7}$  u.a.). Configurou-se o estado de transição (ET) a partir do reagente (R) e do produto (P), otimizados com o pacote *Turbomole* (AHLRICHS et al., 1989). Posteriormente, foi utilizado o programa *Avogadro 1.2.0* (HANWELL et al., 2012) ponderando as distâncias típicas dos átomos ativos no ET. Essas distâncias típicas são obtidas de R e P e também de ET semelhantes. A estrutura do estado de transição obtido é parcialmente otimizada com o programa *Turbomole*, mantendo congelados, nesta fase, os átomos ativos no ET. Esses átomos ativos são aqueles envolvidos na troca de átomos, incluindo o átomo de hidrogênio (H). Essa estrutura parcialmente otimizada é utilizada como entrada para obter o ET com o programa *Gaussiano 16* (FRISCH et al., 2016). Dessa maneira, o estado de transição é encontrado com maior facilidade e rapidez.

## 5 Resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões referentes as caracterizações físico-químicas dos catalisadores de ouro suportados, bem como os resultados obtidos para avaliação catalítica na reação de desidrogenação do etanol em acetaldeído e acetato de etila.

## 5.1 Composição química

A composição química das amostras (Tabela 5) foram determinadas por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e/ ou por fluorescência de raios X (FRX).

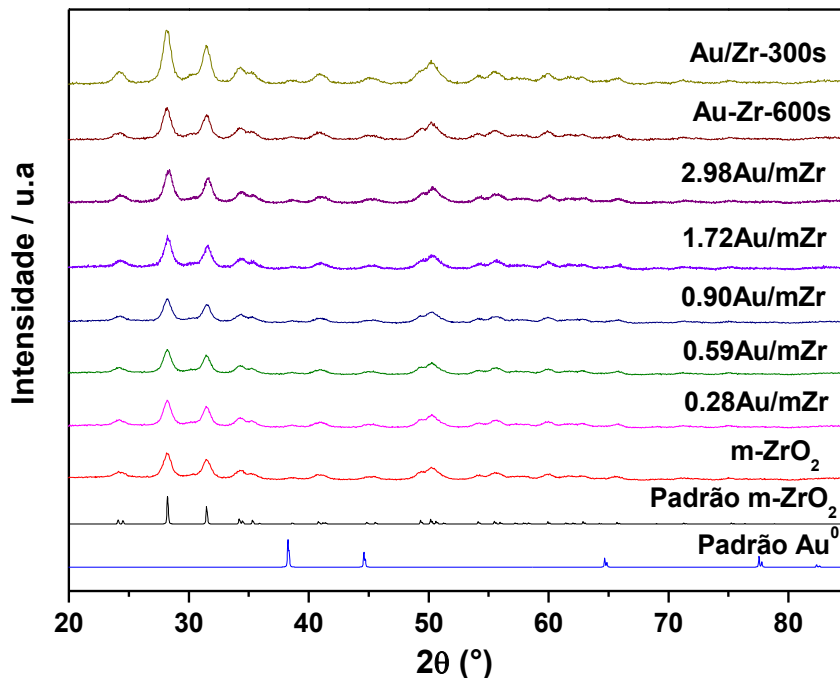
**Tabela 5** – Composição química para as amostras suportadas em m-ZrO<sub>2</sub> pelo método de deposição –precipitação e por magnetron sputtering.

Amostra	Carga de Au (m/m%)		
	Nominal	ICP-OES	FRX
<b>Au/mZr pH 6</b>	0,3	0,28	0,29
<b>Au/mZr pH 6</b>	0,7	-	0,59
<b>Au/mZr pH 6</b>	1,0	0,90	0,96
<b>Au/mZr pH 6</b>	2,0	1,72	1,89
<b>Au/mZr pH 6</b>	3,0	-	2,98
<b>Au/mZr pH 6</b>	5,0	5,01	-
<b>Au/mZr pH 8</b>	5,0	3,74	-
<b>Au/mZr pH 10</b>	5,0	1,45	-
<b>Au/Zr-300s</b>	-	-	0,13
<b>Au/Zr-600s</b>	-	-	0,15

É relatado que a eficiência do método deposição-precipitação é máxima (máxima deposição do Au) quando o pH de síntese é próximo ao ponto isoelétrico (PZC) do suporte (o ponto isoelétrico é reportado ser na faixa de 6.0-7.0 para a zircônia) (PARKS, 1965; IVANOVA et al., 2006). Para essa condição, a quantidade de sítios de nucleação disponíveis (grupos carregados positivamente (hidroxil protonado)) na superfície do suporte é máxima, enquanto que, em pH maior do que o correspondente ao PZC, a quantidade tende a diminuir. Portanto, evitou-se limitar a disponibilidade de sítios de nucleação para espécies aniônicas  $[Au(OH)_nCl_{4-n}]^-$  (n depende do pH) formadas em solução, podendo-se explicar a proximidade das cargas nominais com as reais obtidas neste trabalho. Nota-se que as amostras com conteúdo nominal de 5% m/m sintetizadas por Ribeiro (2018) e variando-se o pH entre 6 e 10 sofreram redução do teor real até 1,45% m/m. Este método de síntese é adequado para suportes óxidos cujo PZC é maior que 5, como é o caso da ZrO<sub>2</sub>, justificando, portanto, a sua utilização para as amostras estudadas neste trabalho (HARUTA, 2002; ZANELLA, 2005; WOLF, 2002).

## 5.2 Difração de Raios X

As amostras frescas (sem nenhuma etapa de tratamento) e analisadas por difração de raios X (DRX) são apresentadas na Figura 17.



**Figura 17-** Difrátogramas de raios X dos padrões de Au e zircônia monoclinica, dos materiais suportados (0,28Au/Zr, 0,59Au/Zr, 0,90Au/Zr e 1,72Au/Zr, 2,98Au/Zr, Au/Zr-300s e Au/Zr-600s) e do suporte utilizado ( $m\text{-ZrO}_2$ ).

As amostras de ouro em zircônia revelaram picos de difração nos ângulos  $2\theta = 28,2^\circ$ ,  $31,3^\circ$  e  $34,3^\circ$  característicos da  $\text{ZrO}_2$  monoclinica (JCPDS 37- 1484). Além disso, os difratogramas dessas amostras são similares àqueles do suporte puro, mostrando que a adição do metal (Au) não causou mudança na estrutura do suporte (não sendo detectado nenhuma outra fase da  $\text{ZrO}_2$ ). Picos de difração referentes aos metais não foram detectados nas amostras, indicando que estes se apresentam como pequenos cristalitos de difícil detecção por DRX convencional e/ou estão altamente dispersos no suporte (SONG et al., 2018).

## 5.3 Propriedades texturais

A área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), do suporte e dos materiais suportados foram determinados e são apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6-** Área superficial específica ( $S_{BET}$ ) do suporte puro e dos catalisadores suportados em m-ZrO<sub>2</sub>.

<b>Amostras</b>	<b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>)</b>
<b>m-ZrO<sub>2</sub></b>	99
<b>0,28Au/mZr</b>	95
<b>0,59Au/mZr</b>	95
<b>0,90Au/mZr</b>	97
<b>1,72Au/mZr</b>	97
<b>2,98Au/mZr</b>	98

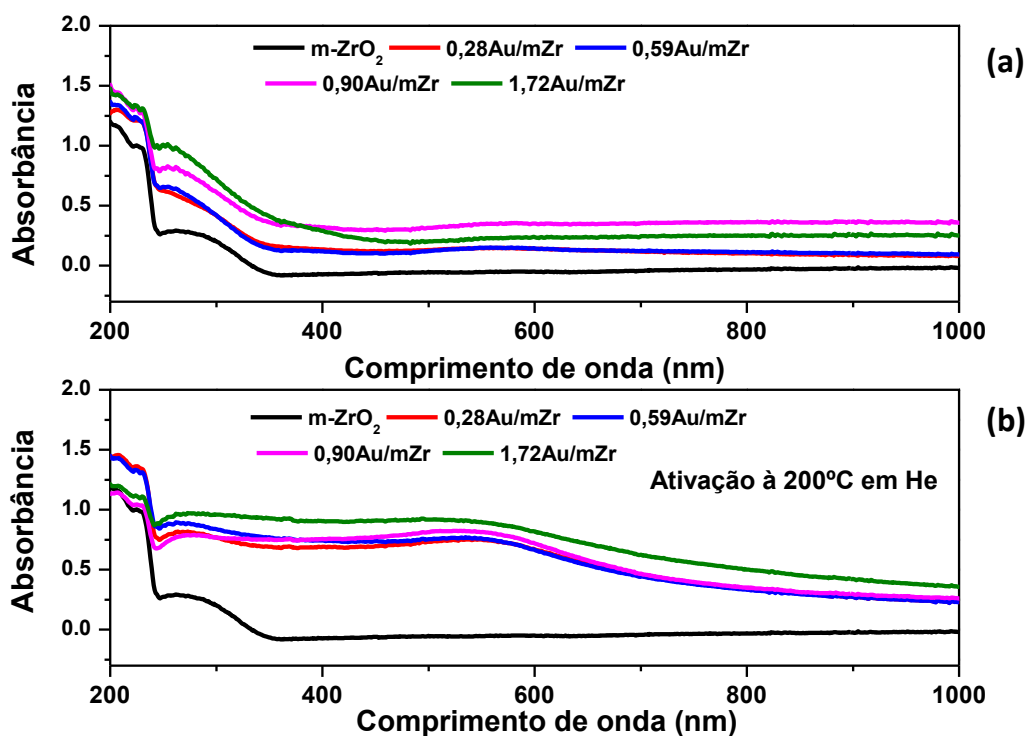
Pode-se perceber através da Tabela 6, que todos os materiais suportados não apresentaram mudança considerável nos valores de área específica em relação ao suporte, o que indica que a deposição-precipitação das nanopartículas metálicas podem promover uma alta dispersão no suporte e não sofrem efeito de aglomeração (LI et al., 2008).

#### **5.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV- Vis)**

Uma das propriedades ópticas interessantes para nanopartículas e clusters de Au, é que exibem a banda de absorção de ressonância plasmônica típica, com um máximo em torno de 550 nm. Essa absorção é observada quando o comprimento de onda da luz incidente é muito maior que o tamanho das nanopartículas, e é originado pela ressonância da luz com a oscilação plasmônica da superfície, causando oscilações dos elétrons livres no metal com a luz (LINK e EI- SAYED, 1999). Portanto, as amostras de Au suportadas em m-ZrO<sub>2</sub> foram caracterizadas por DRS UV- Vis à temperatura ambiente e os resultados são mostrados na Figura 18.

Zanella et al. (2006) estudaram a influência da temperatura de tratamento (atmosfera de hidrogênio ou calcinação em ar) em nanopartículas de Au suportadas em SiO<sub>2</sub> e verificaram um aumento na intensidade da banda plasmônica com o aumento da temperatura de tratamento. DOZZI et al. (2009) estudaram nanopartículas de Au sintetizadas com diferentes teores metálicos (0,06 a 2,5% m/m) pelo método de deposição-precipitação, utilizando-se TiO<sub>2</sub> como suporte e reduzidas em atmosfera de H<sub>2</sub> por 1 hora. Eles verificaram que

existe um incremento na intensidade da banda de ressonância plasmônica com o aumento da carga de Au, sem qualquer diferença apreciável no valor máximo de absorção, indicando um progressivo aumento da densidade de partículas, sem variação acentuada de suas dimensões. Ainda observaram que este aumento da absorção é muito menor quando há variação de 0,5 para 2,5% de Au, indicando uma espécie de saturação neste comportamento (Zanella et al., 2006; Dozzi et al., 2009).

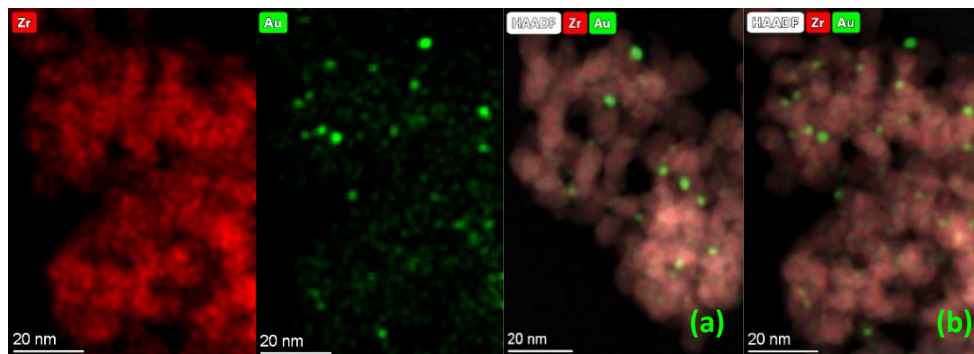


**Figura 18** – Espectros UV-VIS das amostras de Au suportadas (frescas (a) e ativadas em 200°C em atmosfera de He (b)) e do suporte m-ZrO<sub>2</sub>.

Como pode ser observado nos espectros da Figura 18, para as amostras frescas e que não foram submetidas a nenhum tratamento térmico ou redução, não há formação apreciável do pico na banda de ressonância plasmônica, diferentemente para as amostras que foram tratadas termicamente em He à 200°C. Além disso, nota-se uma pequena diferença no valor máximo de absorção, com o aumento do teor metálico na região considerada (550 nm), podendo ser atribuído a diferença na densidade de partículas com pequenas variações nas dimensões, descrito anteriormente por DOZZI et al. (2009).

## 5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 19 apresenta a análise de composição química por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para as amostras 0,59Au/mZr e 0,90Au/mZr, após tratamento térmico (200°C em hélio) e ativação em hidrogênio à 200°C.



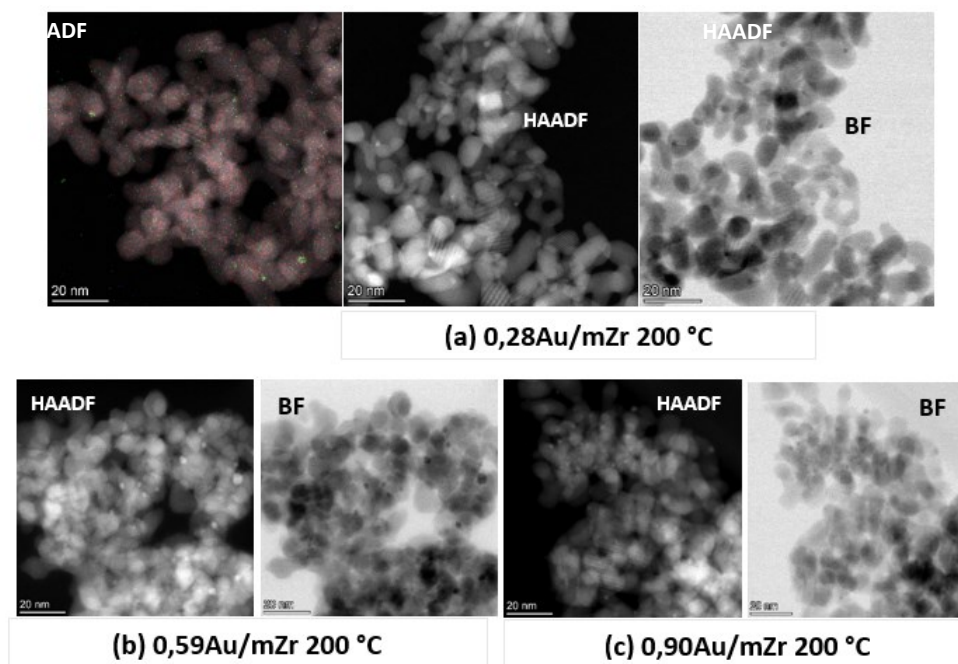
**Figura 19** – Micrografias da composição química por EDS das amostras 0,59Au/mZr (a) e 0,90Au/mZr (b) tratadas termicamente em He à 200°C e ativadas em hidrogênio à 200°C.

As Figuras 20 e 21 apresentam as micrografias obtidas das análises por campo claro (HAADF), campo escuro (BF) e os histogramas construídos para distribuição do tamanho de partículas das amostras 0,28Au/mZr, 0,59Au/mZr e 0,90Au/mZr.

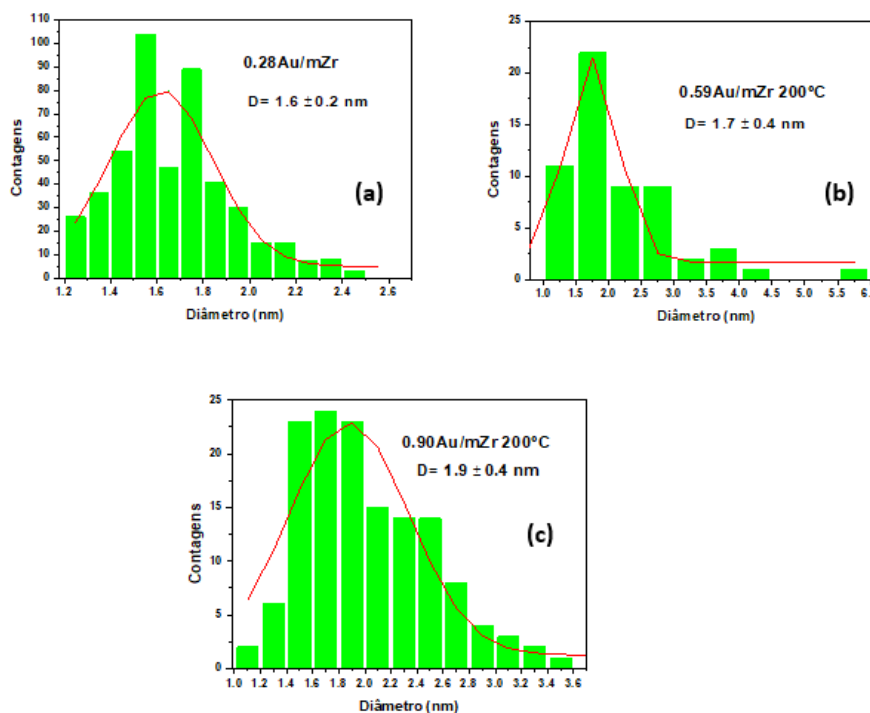
Como pode ser visto na Figura 19 as amostras apresentam em sua composição química Au e Zr, com uma alta dispersão das nanopartículas de Au (NPs-Au) no suporte. Além disso, realizando-se a contagem de partículas e através da construção do histograma da distribuição das NPs na Figura 21, obteve-se diâmetros médios entre 1,6 e 1,9 nm. Estudos anteriores realizados no grupo por Ribeiro (2108) através da Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS) para a borda  $L_3$  do ouro em duas amostras (3,74Au-mZr e 5,01Au/mZr) e sintetizadas pelo mesmo método deste trabalho, indicaram distâncias de ligação Au-Au e nenhum espalhamento Au-O dentro do limite experimental, no qual o metal presente nas amostras se encontra na forma  $Au^0$  após serem reduzidas em atmosfera de  $H_2$ . De acordo com o ajuste dos espectros experimentais para a primeira esfera de coordenação, após as análises em condição de reação dos catalisadores Au/m-ZrO<sub>2</sub>, observou-se que as distâncias de ligação  $R_{Au-Au}$  são menores do que para o Au bulk, sugerindo alta dispersão



do Au sobre o suporte. O número de coordenação  $N_{\text{Au-Au}}$  das partículas nas amostras variou entre 4,8 e 5,6 e inferiores ao padrão  $\text{Au}^0$ , o que pode ser atribuído a presença de pequenas partículas de Au nas amostras.

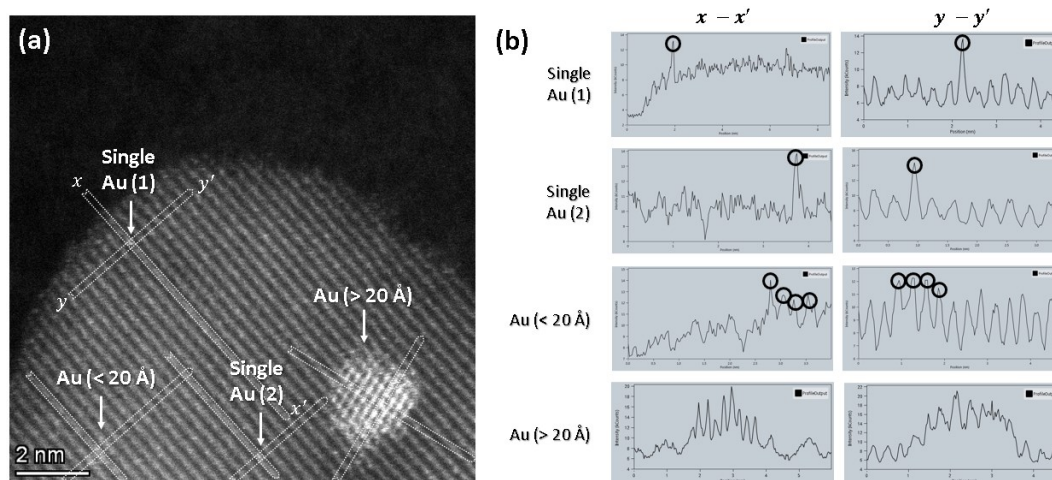


**Figura 20** – Micrografias por HRSTEM de HAADF e BF das amostras 0,28Au/mZr (a), 0,59Au/mZr (b) e 0,90Au/mZr (c) após tratamento térmico em He à 200°C.



**Figura 21** – Histogramas de distribuição do tamanho de partículas após análises das micrografias das amostras 0,28Au/mZr (a), 0,59Au/mZr (b) e 0,90Au/mZr (c) após tratamento térmico em He à 200°C.

Uma análise ultraestrutural das amostras com conteúdo de Au <1% foi realizada por Carlos Alberto Ospina Ramirez (LNNano 2021) e é demonstrada na Figura 22. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura de Alta Resolução (HAADF / BF - HRSTEM) foram obtidas com o objetivo de registrar a presença de átomos isolados, estruturas menores que 20 Å e estruturas maiores que 20 Å de Au suportadas em ZrO<sub>2</sub>. As estruturas menores que 20 Å são identificadas, por análise teórica, como configurações quase bidimensionais de átomos de Au (clusters) e as estruturas maiores que 20 Å são identificadas como configurações tridimensionais (nanopartículas). O registro das imagens de HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark-Field) se faz com um detector anular, abaixo da amostra, que coleta os elétrons do feixe espalhados elasticamente pelos núcleos atômicos da amostra, a alto ângulo, após o feixe atravessar a amostra. Ressalta-se que a intensidade das imagens (HAADF) registradas pelo detector anular é proporcional ao número atômico dos elementos químicos da amostra, na forma de  $Z^\alpha$ , onde alfa ( $\alpha$ ) pode assumir valores entre 1,6 e 1,8 Å identificação de elementos nas imagens é relativamente simples devido ao aspecto de 'auto-luminescência' delas. Isso se deve à grande área angular de coleta de elétrons do feixe de elétrons espalhados de forma incoerente em ângulos elevados pelos núcleos atômicos que compõem a amostra (ERNI, 2015).



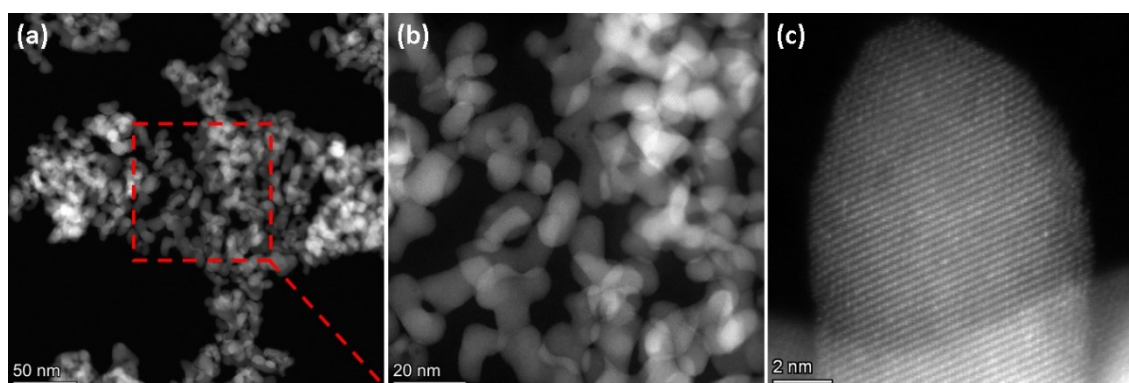
**Figura 22** – Imagem da análise ultraestrutural: HAADF-(HR)STEM: (a) 0.59Au/mZr, (b) perfis de intensidade mostrando o incremento no sinal nas posições de dois single átomos (Au(1) e Au(2)), uma estrutura menor que 20 Å e uma estrutura ligeiramente maior que 20 Å.

Fonte: Ospina, 2021.

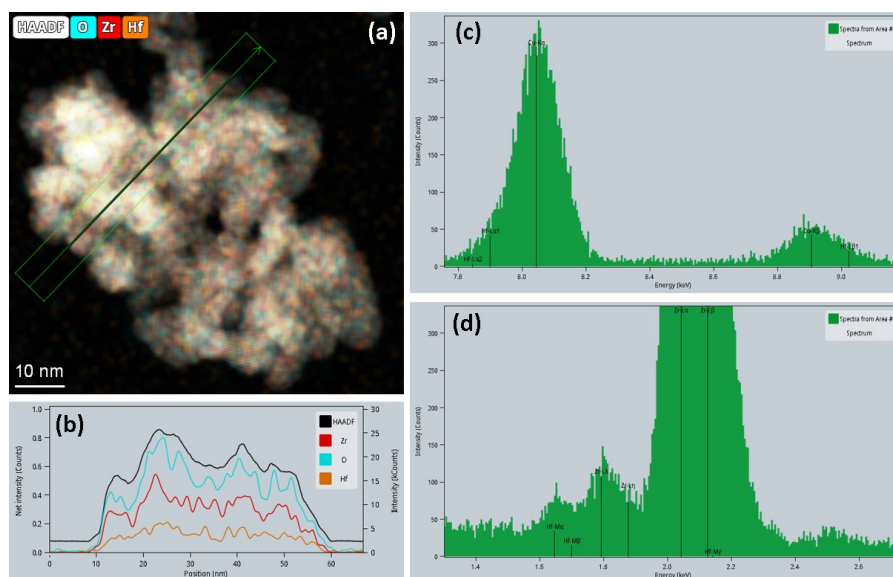
A intensidade registrada é proporcional ao número atômico. As imagens de HAADF em alta resolução podem mostrar diretamente as projeções das colunas atômicas e fornecer informações do peso atômico e espessura.

De forma complementar para certificar os elementos químicos presentes nas amostras, conforme comentado anteriormente e apresentado na Figura 19, a composição química das amostras foi analisada por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDXS ou EDS), utilizando um detector Super XG1 (composto por quatro detectores EDX). A metodologia implementada para o reconhecimento da presença das três diferentes configurações possíveis de Au (átomos individuais, clusters bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D)) suportados em  $ZrO_2$  foi a avaliação visual e o reconhecimento do aumento de contraste, em relação à intensidade correspondente ao suporte de  $ZrO_2$  e a análise da composição química dos elementos, obtida por *Spectrum Image* (SI) EDS (Figura 23). As análises das imagens obtidas por MET indicaram que as três configurações de Au podem coexistir na zircônia de cada uma das amostras analisadas após serem ativadas (tratamento térmico em He e redução em  $H_2$ ).

Por outro lado, por ser remanescente da síntese, o Háfnio foi encontrado como impureza na amostra de  $ZrO_2$  conforme apresentado por mapeamento químico através das análises por EDS (Figura 24). A Figura 23 apresenta as micrografias obtidas da m- $ZrO_2$  (HAADF/BF - HRSTEM).



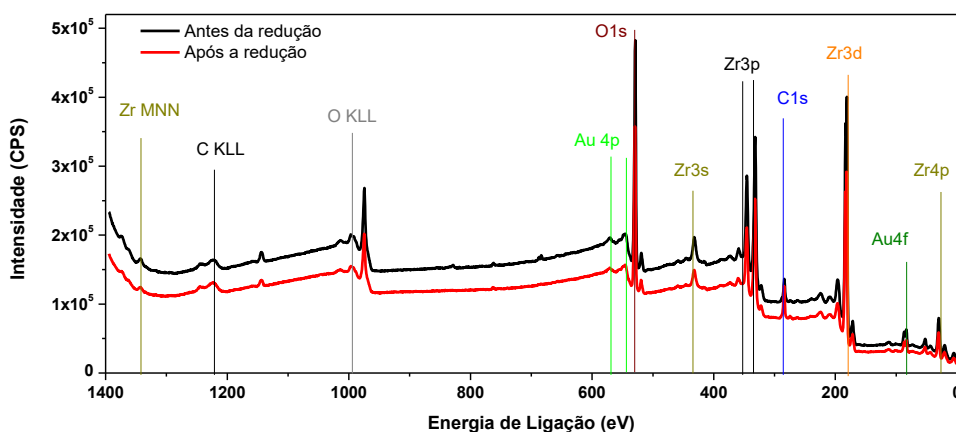
**Figura 23-** Imagens HAADF-(HR)STEM da amostra  $ZrO_2$  (a-c).



**Figura 24-** Imagem dos espectros obtidos por EDS HAADF-STEM da amostra de m-ZrO<sub>2</sub> (a), perfil de intensidade (b) ao longo da área (a). Em (c) e (d) mostram os picos L e M do elemento Hf, os picos K de Cu e os picos L de Zr.

## 5.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

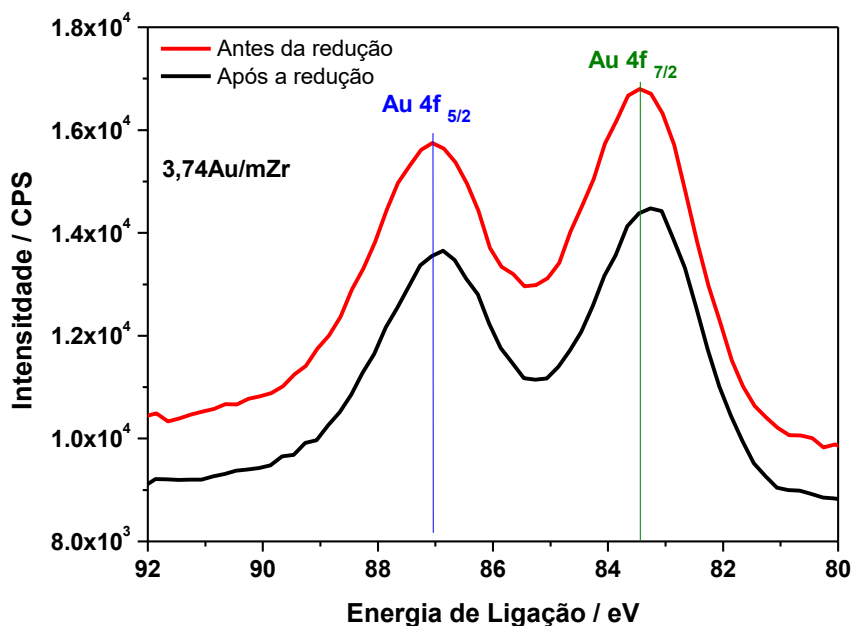
As amostras de conteúdo nominal de Au igual a 5% m/m foram analisadas por XPS *in situ* no LNLS. A figura 25 apresenta o espectro longo para a amostra 3,74Au/mZr antes e depois da redução em atmosfera de H<sub>2</sub> à 200°C.



**Figura 25-** Espectro longo obtido por XPS para a amostra 3,74Au/mZr antes e após a etapa de redução em atmosfera de H<sub>2</sub>.

A figura 26 apresenta espectros representativos da região que compreende o nível 4f do Au para a amostra 3,74Au/mZr. Nota-se uma pequena

variação da posição do pico após a redução. Os espectros foram ajustados após calibração da energia e remoção do background.



**Figura 26-** Espectros da região no nível 4f de Au para a amostra 3,74Au/mZr antes e após a redução em H<sub>2</sub> à 200°C.

A Tabela 7 apresenta os resultados para energia de ligação (BE) antes e após a redução em atmosfera de H<sub>2</sub> para as amostras estudadas.

**Tabela 7-** Resultados das análises de XPS *in situ* para as amostras reduzidas em atmosfera de H<sub>2</sub> à 200°C e ativadas em atmosfera de He à 200°C.

Amostra	BE (Antes da redução) / eV	BE (Após redução) / eV	FWHM
1,45Au/mZr He-200°C	82,7	82,9	2,3/2,5
3,74Au/mZr He-200°C	83,0	83,1	2,2/2,2
5,01Au/mZr He-200°C	83,2	82,9	2,2/2,1

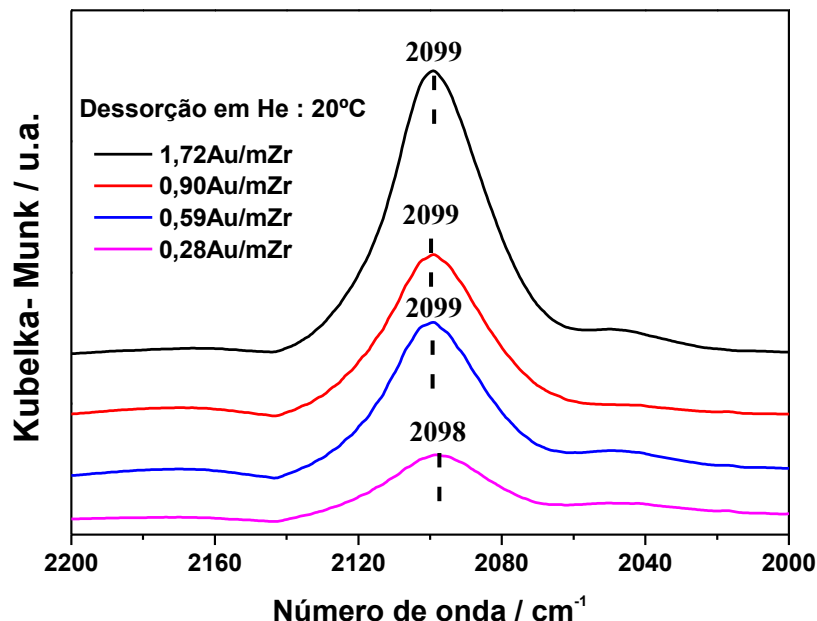
Conforme pode-se observar na Tabela 7, o sistema Au/ZrO<sub>2</sub> apresentou energia de ligação (BE Au 4f<sub>7/2</sub>) que foi sensível à carga metálica de Au variando

de 82,7 a 83,2 eV antes da redução, com o aumento do teor de Au e que indicam mudanças na densidade eletrônica. Conforme descrito anteriormente, estudos por EXAFS *in situ* realizados para essas 3 amostras indicaram variações no número de coordenação entre 4,8 a 5,6 e distância de ligação entre 2,789 a 2,814 Å. É reportado na literatura que mudanças na estrutura eletrônica em partículas de Au suportadas em diferentes óxidos foram observadas e refletem em variações no tamanho das partículas. Por estreitamento da banda d no nível de Fermi, com efeito de confinamento, ocorre menor hibridização entre os orbitais s, p e d em relação as partículas maiores, causando uma forte contração na distância de ligação  $R_{Au-Au}$  (Miller et al., 2006). Entretanto, realizando análises por microscopia eletrônica de transmissão no LCE, essas três amostras apresentaram tamanho médio de partículas iguais a  $1,7 \pm 0,3$ ,  $1,7 \pm 0,3$  e  $2,0 \pm 0$ , nm para 1,45 a 5,01% m/m de Au, respectivamente. Isso indica que utilizando a técnica convencional por HRTEM, partículas abaixo de 1nm são de difícil detecção e uma análise ultraestrutural conforme descrito anteriormente (seção 5.5) seria necessária para essas amostras, visto que para os valores obtidos por EXAFS *in situ* ( $N_{Au-Au}$  e  $R_{Au-Au}$ ) partículas abaixo de 1nm são reportadas (Bokhoven, 2009).

## 5.7 DRIFTS-CO

Para investigar superfície dos catalisadores utilizou-se a espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS- CO) associada com a técnica de dessorção a temperatura programada do CO (TPD-CO) com purga em fluxo de He. Os espectros de CO adsorvido sobre os catalisadores de Au/m-ZrO<sub>2</sub> foram divididos em duas regiões: região de alta frequência (2000-2200cm<sup>-1</sup>) (Figura 27) e região de baixa frequência (1800- 1200 cm<sup>-1</sup>) (Figura 28). As amostras foram submetidas previamente a um tratamento térmico em hélio à 200°C por 1 hora e em seguida ocorreu a ativação em atmosfera de hidrogênio à 200°C por 1 hora.

Pode-se observar na Figura 27 para as amostras ativadas à 200°C, a presença de uma banda alargada e intensa que é atribuída à adsorção do monóxido de carbono sobre partículas de ouro metálico altamente dispersas sobre o suporte (Au<sup>0</sup>-CO) (Bi et al., 2016; Ribeiro et al., 2008).



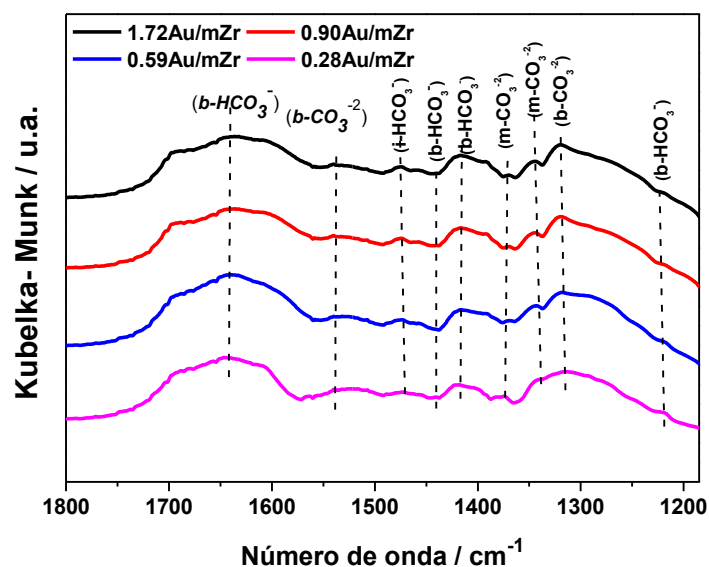
**Figura 27-** Espectros de FT- IR do CO adsorvido nos catalisadores de Au/m-ZrO<sub>2</sub> com diferentes conteúdos metálicos (0,28 a 1,72% de Au).

A posição das bandas relacionadas ao CO adsorvido pode ser interpretada através do modelo *Blyholder* que considera os sítios de adsorção metal-CO como resultado de duas contribuições principais. A primeira é a sobreposição do orbital preenchido  $5\sigma$  do átomo de carbono da molécula de CO (de fraca natureza antiligante) com o orbital vazio do ouro de simetria  $d_z^2$  (ligação  $\sigma$ ), implicando em uma transferência de densidade eletrônica a partir da molécula de CO para o centro metálico, ocasionando um aumento na frequência de estiramento  $\nu_{CO}$ . Como consequência, a posição da banda CO sofre um deslocamento para alta frequência se comparada com a molécula livre. A segunda contribuição é relacionada com a retrodoação  $\pi$  ( $d\pi \rightarrow p\pi$ ) devido à sobreposição do orbital  $d$  preenchido do metal com o orbital molecular degenerado  $2\pi^*$  antiligante da molécula de CO. Como consequência, a frequência de estiramento  $\nu_{CO}$  diminui, deslocando a posição da banda CO para baixa frequência, se comparada com a molécula livre (BLYHOLDER, 1964; AIZAWA e TSUNEYUKI, 1998; ABILD-PEDERSEN e ANDERSSON, 2007).

Essa banda intensa (Figura 27) é referente ao CO adsorvido linearmente nas nanopartículas de Au metálico em torno de  $2100\text{ cm}^{-1}$  e é deslocada para



maiores energias devido ao rompimento das interações dipolo-dipolo das moléculas de CO próximas ao longo do tempo da dessorção. É reportado que espécies  $\text{Au}^0\text{-CO}$  são observadas na região entre  $2090\text{-}2130\text{ cm}^{-1}$  (Bi et al., 2016; Bi et al., 2012; Rojas et al., 2012; MANZOLI, 2003; Chakarova et al., 2011). Geralmente, essas espécies são consideradas instáveis e somente uma fração de átomos de ouro localizada na superfície está envolvida na adsorção do CO (Mhaylov et al., 2007). A Figura 28 apresenta os espectros de dessorção em He à  $20^\circ\text{C}$  na região espectral da zircônia para os catalisadores estudados.



**Figura 28-** Espectros de FT- IR do CO adsorvido nos catalisadores de Au/m-ZrO<sub>2</sub> com diferentes conteúdos metálicos de Au. Região espectral da zircônia com as espécies: bicarbonato (mono ou bidentado: m-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou b-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), carbonato (mono ou bidentado: m-CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> ou b-CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) e espécies iônicas de bicarbonato (i- HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Para a região espectral da zircônia são observadas bandas correspondentes a formação de diferentes espécies de carbonatos monodentado, bidentado e/ou bicarbonatos. (Sato et al., 2012; Freitas et al., 2014; Schubert et al., 2004). Essas diferentes espécies são formadas na superfície do suporte, após a adsorção de moléculas de CO (uma base fraca) que pode interagir com os sítios ácidos de Lewis dos cátions Zr e com os grupos ácidos de Brønsted dos grupos hidroxilas presentes na superfície da ZrO<sub>2</sub> (JUNG, 2000). Assim, a adsorção fornece informações a respeito de sítios básicos da superfície de grupos OH de baixa basicidade e/ou centros coordenados não saturados (*cus*) de O<sup>-2</sup>, bem como a existência de pares ácido-



base de centro *cus*  $Zr^{+4}-O^{-2}$ . (Sato et al., 2012; Freitas et al., 2014; BACHILLER-BAEZA, 1998; Bianchi et al., 1994). A desidratação da superfície da zircônia monoclinica gera íons  $Zr^{+4}$  (*cus*) assim como pares ânion- cátion.

A adsorção de CO nos catalisadores de Au/mZr (Figura 28) indicou bandas em torno de 1635, 1527, 1475, 1420, 1340, 1325 e 1220  $cm^{-1}$ , as quais estão relacionadas ao CO ligado aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. Após a adsorção, parte do CO adsorvido sobre a superfície do  $Au^0$  pode migrar para a superfície do suporte via *spillover* (KONOVA et al., 2004). Posteriormente, através da reação do CO e íons de oxigênio presentes na interface suporte/metal, espécies carbonatos podem ser formadas, enquanto que as espécies bicarbonato podem ser formadas através da reação do  $CO_2$  (obtido através da oxidação do CO) com grupos OH na superfície do suporte (Ribeiro et. al, 2008).

As espécies bicarbonato são formadas pela adsorção do CO nos sítios básicos de grupos OH. A formação desses grupos foi descrita como sendo majoritariamente do tipo terminal (JUNG, 2000; Bianchi et al., 1994). As estruturas carbonato são formadas por interação do oxigênio do CO com os cátions  $Zr^{+5}$  da rede. O complexo superficial do tipo bidentado envolve pares ácido- base (*cus*  $Zr^{+4}-O^{-2}$ ), enquanto que o carbonato monodentado envolve os centros (*cus*  $O^{-2}$ ), de alta basicidade (Cerrato et al., 1997; BACHILLER-BAEZA, 1998; COSIMO, 1998).

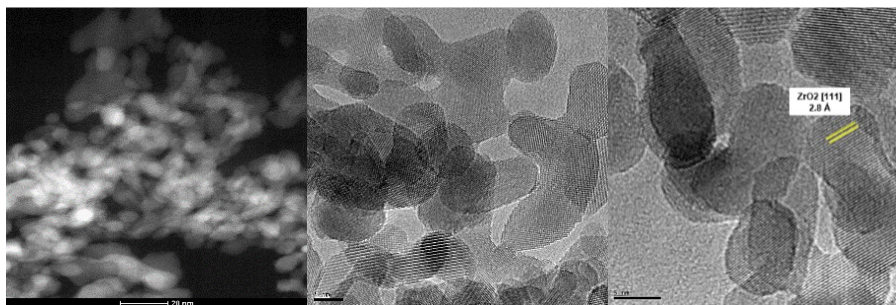
As bandas em 1635 e 1420  $cm^{-1}$  (estiramento assimétrico e simétrico do CO) e a banda em 1220  $cm^{-1}$  ( $\delta_{OH}$ ) são atribuídas à formação de espécies bicarbonato bidentado (*b-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>*). A banda 1475  $cm^{-1}$  pode estar associada à formação de espécies iônicas de bicarbonato (*i- HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>*) (Sato et al., 2012). São observados, geralmente três grupos OH na superfície da zircônia, dos quais são atribuídos aos tipos dupla ponte, tripla ponte e terminal (JUNG, 2000). As espécies bicarbonato na superfície da  $ZrO_2$  monoclinica são formadas principalmente devido aos grupos OH básicos terminais (BACHILLER-BAEZA, 1998). As bandas em 1527 e 1325  $cm^{-1}$  são atribuídas à espécie carbonato bidentado (*b-CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>*), enquanto que as bandas em 1370 e 1345  $cm^{-1}$  são atribuídas à espécie carbonato monodentado (*m-CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>*) (JUNG, 2000).

## 5.8 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados com o objetivo de avaliar a influência da carga metálica para a formação dos produtos da reação de desidroacoplamento do etanol. A escolha dos conteúdos metálicos de Au entre 0,3 a 3,0% m/m baseou-se no fato de que estudos anteriores do grupo indicaram que uma redução no conteúdo metálico para catalisadores estudados, promoveram um aumento na atividade para a reação de desidrogenação do etanol. Além disso, testes catalíticos foram realizados com as amostras sintetizadas pelo método de deposição por Sputtering Au/Zr-300s e Au/Zr-600s para as mesmas condições estudadas com as amostras sintetizadas por deposição - precipitação.

Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: massa de catalisador ( $m_{\text{catalisador}} = 100 \text{ mg}$ ), pressão do sistema ( $P = 1 \text{ atm}$ ); pressão de vapor do etanol ( $P_{\text{vap EtOH}} = 7,85 \text{ kPa}$  para a temperatura do banho do saturador  $T_{\text{saturador}} = 25^\circ\text{C}$ ) e temperatura de reação ( $T_{\text{reação}} = 200, 215, 230 \text{ e } 245^\circ\text{C}$ ). A escolha da massa de catalisador baseou-se em estudos prévios do grupo.

As amostras depositadas por Sputtering não apresentaram atividade catalítica para a reação de desidrogenação do etanol, o que pode estar relacionado com efeitos de aglomeração das partículas do metal no suporte m-ZrO<sub>2</sub> durante o processo de síntese para as condições descritas no item 4.2.3. Algumas micrografias das análises por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra Au/Zr-300s e realizadas no LCE são apresentadas na Figura 29.

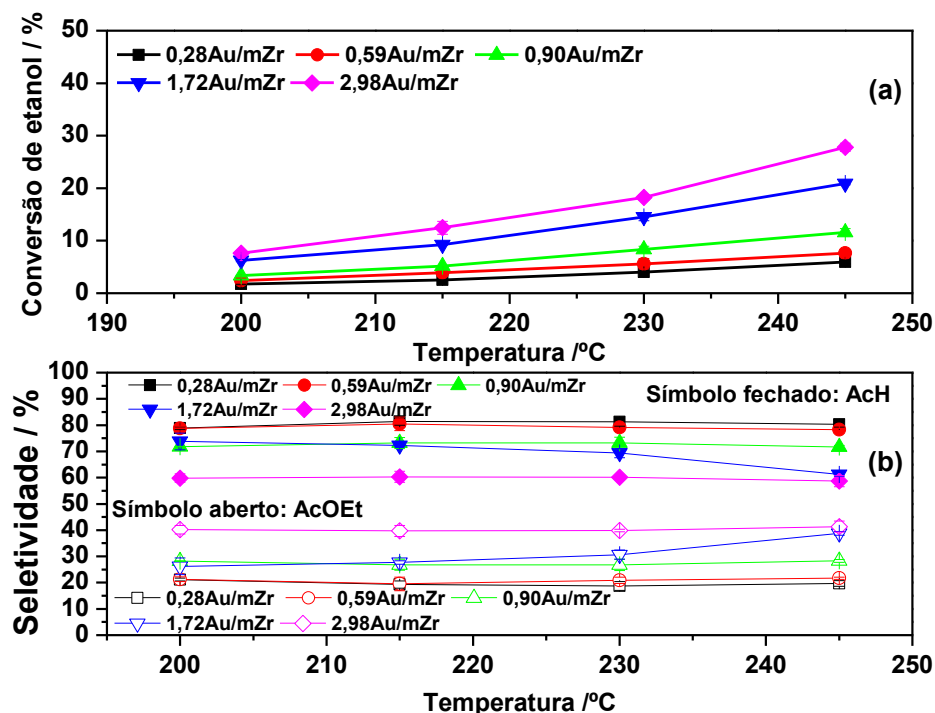


**Figura 29-** Micrografias obtidas das análises por HR-STEM da amostra Au/mZr-300s.

Realizou-se uma análise da distância da rede cristalina e identificou-se a zircônia com orientação (111) correspondente a zircônia monoclinica e distância interplanar igual a 2,8 Å. As imagens indicam que as espécies metálicas

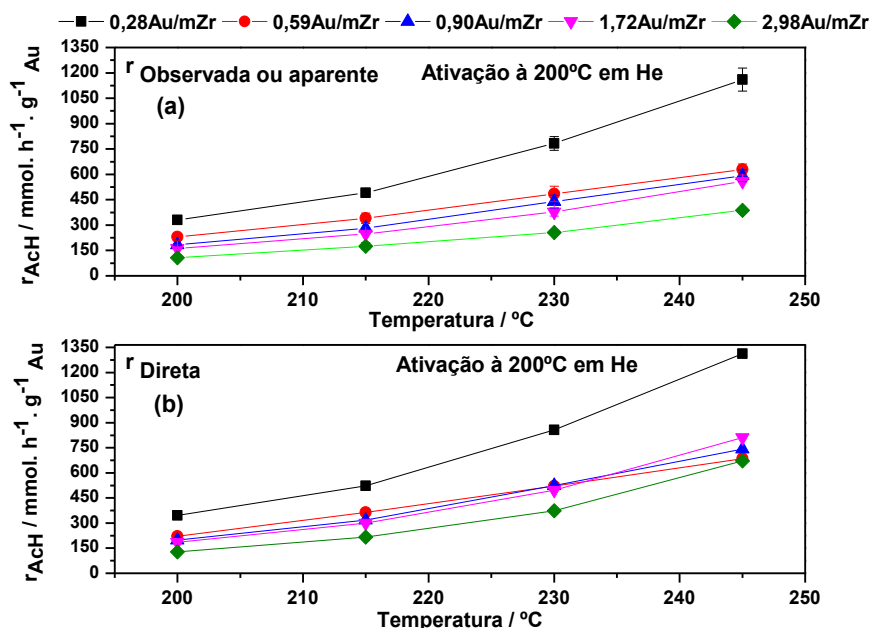
encontram-se aglomeradas, o que justifica o fato de não apresentarem atividade catalítica para a reação de desidrogenação.

A Figura 30 apresenta os resultados de conversão e seletividade aos produtos formados para as amostras sintetizadas pelo método de deposição-precipitação (0,28Au/mZr, 0,59Au/mZr, 0,90Au/mZr, 1,72Au/mZr e 2,98Au/mZr).



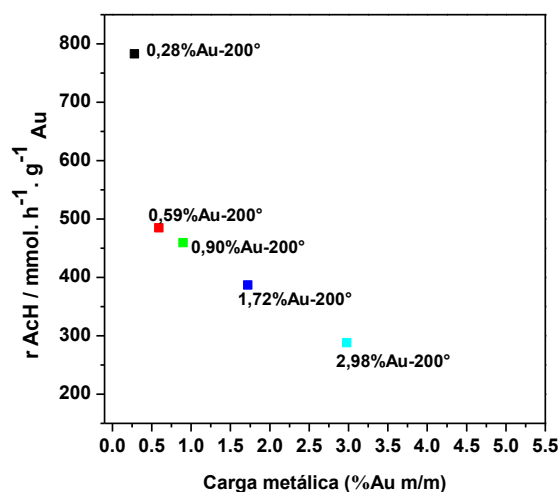
**Figura 30** – Conversão do etanol (a) e seletividade para acetaldeído (AcH) e acetato e etila (AcOEt) (b) como função da temperatura de reação. Reação realizada sob tempos espaciais de etanol iguais a  $56 \times 10^3$ ,  $54 \times 10^3$ ,  $59 \times 10^3$ ,  $53 \times 10^3$  e  $54 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para 0,28Au/mZr, 0,59Au/mZr, 0,90Au/mZr, 1,72Au/mZr e 2,98Au/mZr, respectivamente.

Nas condições estabelecidas formam-se apenas acetaldeído (AcH) e acetato de etila (AcOEt). As reações para a formação de AcH e AcOEt devem ocorrer seguindo rotas diferentes, sendo a desidrogenação em acetaldeído predominantemente na superfície do metal e o acoplamento desidrogenativo entre acetaldeído e etanol para formação do acetato de etila preferencialmente na superfície do suporte e na interface metal-suporte. Para determinar a atividade dos catalisadores, calculou-se a velocidade de formação aparente ou observada, bem como da reação direta para o produto acetaldeído (AcH) por massa de metal ( $g_{Au}$ ) e os resultados são apresentados na Figura 31.



**Figura 31** - Velocidades de formação de AcH observada (a) e da reação direta para as amostras 0,28Au/mZr, 0,59Au/mZr, 0,90Au/mZr, 1,72Au/mZr e 2,98Au/mZr como função da temperatura de reação. Reação realizada sob tempos espaciais de etanol iguais a  $56 \times 10^3$ ,  $54 \times 10^3$ ,  $59 \times 10^3$ ,  $53 \times 10^3$  e  $54 \times 10^3$  g. s.  $\text{mol}^{-1}$  para 0,28Au/mZr, 0,59Au/mZr, 0,90Au/mZr, 1,72Au/mZr e 2,98Au/mZr, respectivamente.

Através da Figura 31, pode ser observado que conforme aumenta-se o conteúdo metálico de Au, tem-se uma diminuição das velocidades de formação da reação aparente ou observada (a) e da reação direta (b) para o acetaldeído. A Figura 32 apresenta uma correlação entre o conteúdo metálico de Au (entre 0,28 e 2,98%) e a velocidade de formação observada para o acetaldeído à 230 $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 32-** Velocidade de formação observada do acetaldeído à 230 $^{\circ}\text{C}$  para diferentes cargas metálicas de Au (%) em m-ZrO<sub>2</sub>.

O efeito de tamanho de partícula de metal na atividade catalítica tem sido descrito na literatura, a qual aumenta exponencialmente para partículas abaixo de 1,5 nm (BOKHOVEN, 2009). Este aumento de atividade atribui-se as mudanças na estrutura eletrônica, tornando a banda d mais estreita no nível de Fermi. Essa mudança deve-se ao efeito de confinamento, onde ocorre menor hibridização entre as orbitais s, p e d em relação as partículas maiores. As partículas de Au suportadas em diferentes óxidos apresentam uma forte contração contínua da distância de ligação  $R_{\text{Au-Au}}$  (Miller et al., 2006). Em uma alteração em  $R_{\text{Au-Au}}$  de  $\sim 2,82$  para  $2,74 \text{ \AA}$ , tem-se partículas de 1,5 para 0,8 nm, respectivamente, as quais estariam indicando uma intensa variação de propriedades eletrônicas por efeito de confinamento. O abrupto aumento de atividade para catalisadores com  $R_{\text{Au-Au}}$  menor que  $2,82 \text{ \AA}$ , observada para amostras com conteúdo de 3,74% Au/Zr-200°C e 5,01% Au/Zr-200°C estudadas anteriormente no grupo e analisadas por Espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS *in situ*), poderiam estar associados ao aumento de densidade eletrônica.

Nesse sentido, as diferenças observadas para as amostras estudadas e apresentadas nas Figuras 31 e 32 poderiam estar associadas com as alterações nas distâncias de ligação Au-Au, bem como aumento da densidade eletrônica, destacando-se as amostras de conteúdo  $<1\%$ .

A Tabela 8 apresenta os dados obtidos nos testes catalíticos para conversão, seletividade aos produtos AcH e AcOEt e as velocidades aparentes de formação para AcH e AcOEt em  $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Au}}^{-1}$ .

Os dados apresentados na Tabela 8 estão correlacionados com o trabalho de Ribeiro (2018), que utilizou catalisadores de Au/m-ZrO<sub>2</sub> com maiores conteúdos de Au, aplicados à mesma reação. O autor sugeriu que, à medida em que ocorre um aumento na carga metálica (1,45% a 5,01% de Au, em massa), aumenta-se o recobrimento dos sítios ativos do suporte (m-ZrO<sub>2</sub>), que foi comprovado pela diminuição da seletividade aos produtos de condensação aldólica do acetaldeído (metil-etil-cetona, crotonaldeído e acetona), pois essa condensação depende dos sítios ativos do suporte.

**Tabela 8-** Resultados dos testes catalíticos para os catalisadores 0,28 a 2,98Au/mZr.

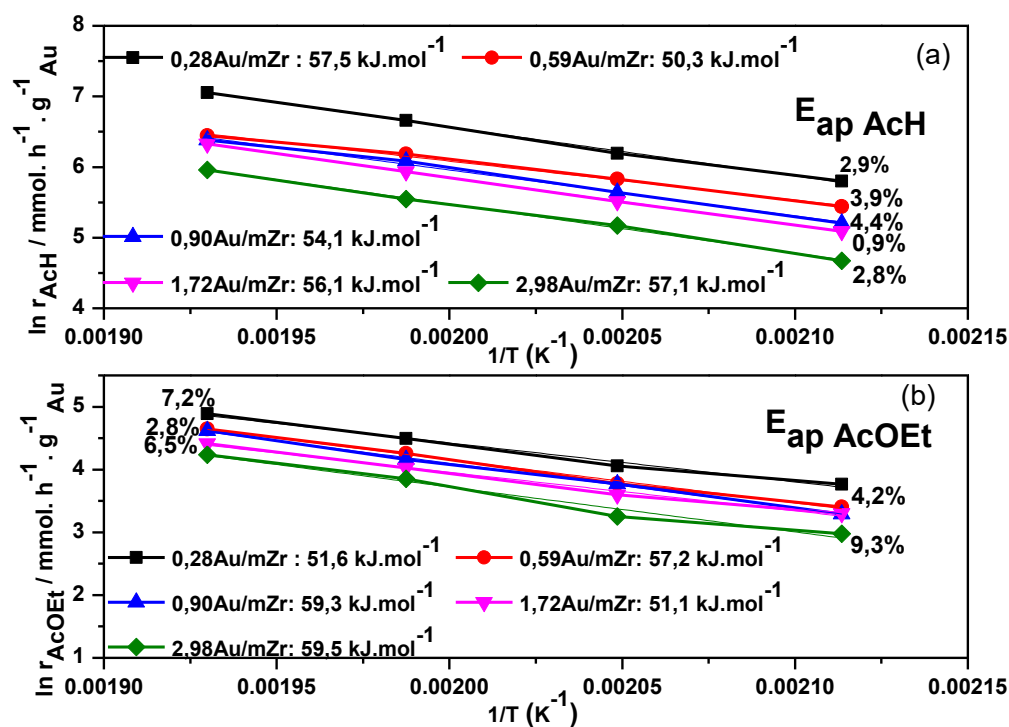
<b>Amostra</b>	<b>T<sub>reação</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Conversão</b> <b>(%)</b>	<b>S<sub>AcH</sub></b> <b>(%)</b>	<b>S<sub>AcOEt</sub></b> <b>(%)</b>	<b>r<sub>AcH</sub></b> <b>(mmol.h<sup>-1</sup>.g<sub>Au</sub><sup>-1</sup>)</b>	<b>r<sub>AcOEt</sub></b> <b>(mmol.h<sup>-1</sup>.g<sub>Au</sub><sup>-1</sup>)</b>
<b>0,28Au/mZr</b>	<b>200</b>	2,1	83,6	16,4	330,1	43,1
	<b>215</b>	2,7	82,1	17,9	490,9	57,8
	<b>230</b>	3,7	82,0	18,0	782,6	89,4
	<b>245</b>	5,2	80,7	19,3	1160,1	132,8
<b>0,59Au/mZr</b>	<b>200</b>	2,4	78,7	21,3	230,7	30,1
	<b>215</b>	3,9	80,5	19,5	340,1	43,6
	<b>230</b>	5,6	79,2	20,8	437,5	70,6
	<b>245</b>	7,6	78,3	21,7	628,5	104,2
<b>0,90Au/mZr</b>	<b>200</b>	2,4	71,8	28,2	182,6	26,9
	<b>215</b>	3,5	73,2	26,8	281,9	43,4
	<b>230</b>	5,8	71,8	28,2	438,5	63,9
	<b>245</b>	8,5	74,3	25,7	592,1	101,2
<b>1,72Au/mZr</b>	<b>200</b>	4,1	73,7	26,3	162,4	27,1
	<b>215</b>	6,1	72,3	27,7	247,9	36,5
	<b>230</b>	8,9	69,3	30,7	377,8	56,0
	<b>245</b>	12,0	61,2	38,8	559,6	82,6
<b>2,98Au/mZr</b>	<b>200</b>	5,9	64,3	35,7	106,9	19,6
	<b>215</b>	9,2	69,7	30,3	175,8	25,9
	<b>230</b>	14,5	71,1	28,9	256,7	47,1
	<b>245</b>	21,3	66,6	33,9	387,8	62,4

Miller et al. (2006) concluíram em seus trabalhos que o aumento da dispersão do metal (Au) causa contração do comprimento da ligação Au-Au, sendo independente do tipo de suporte, pois os resultados foram similares para partículas de Au não suportadas. Eles concluíram que para partículas maiores que 4 nm, existe pouca alteração no comprimento da ligação, mas para catalisadores com dispersão próximas de 100% (entre 1 nm) esta contração poderia chegar a 0,015 nm. E por fim, através da técnica de XANES, identificaram que ocorre um aumento da densidade eletrônica em partículas pequenas.

Assim, pode-se afirmar que para catalisadores com determinado tamanho de partícula, poderão ocorrer mudanças consideráveis no comprimento da

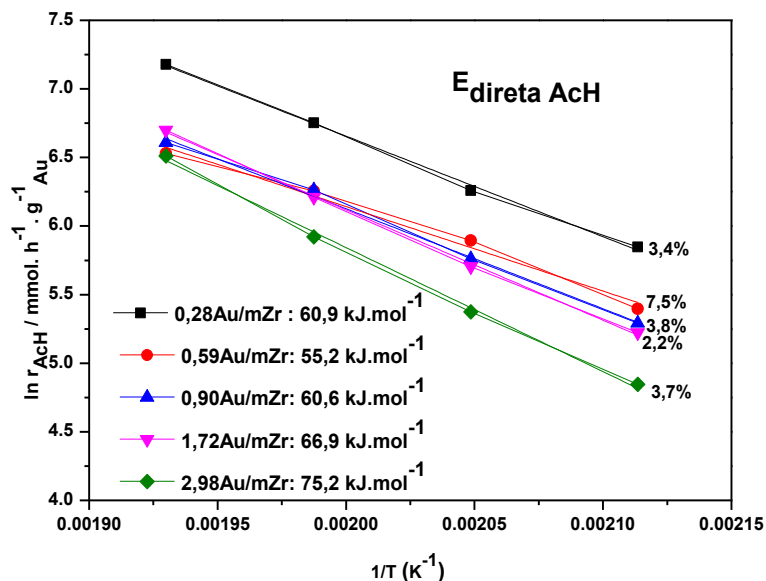
ligação Au-Au, e conseqüentemente irão alterar a atividade catalítica dos materiais, corroborando os dados obtidos (destaque para a amostra 0,28Au/mZr).

Afim de se determinar a energia de ativação aparente ( $E_{ap}$ ) e da reação direta ( $E_{direta}$ ) para os catalisadores, foram realizadas linearizações da Equação de Arrhenius, como relatado na seção 4.4.2. As Figura 33 apresenta os resultados obtidos.



**Figura 33-** Energia de ativação aparente para formação de AcH ( $E_{ap}$  AcH) e AcOEt ( $E_{ap}$  AcOEt) para os catalisadores 0,28Au/mZr, 0,59Au/mZr, 0,90Au/mZr, 1,72Au/mZr e 2,98Au/mZr ativados à 200°C em hélio e reduzidos em hidrogênio. Reação realizada sob tempos espaciais de etanol iguais a  $56 \times 10^3$ ,  $54 \times 10^3$ ,  $59 \times 10^3$ ,  $53 \times 10^3$  e  $54 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para 0,28Au/mZr, 0,59Au/mZr, 0,90Au/mZr, 1,72Au/mZr e 2,98Au/mZr, respectivamente.

A Figura 34 apresenta as energias de ativação da reação direta para a formação do acetaldeído.



**Figura 34-** Energia de ativação da reação direta para formação de AcH ( $E_{\text{direta AcH}}$ ) para os catalisadores 0,28Au/mZr, 0,59Au/mZr, 0,90Au/mZr, 1,72Au/mZr e 2,98Au/mZr ativados à 200°C em hélio e reduzidas em hidrogênio.

Os resultados obtidos indicaram que as amostras estudadas com diferentes conteúdos metálicos de ouro apresentaram valores similares das energias de ativação aparente para os produtos AcH 50,3 a 57,5 kJ.mol<sup>-1</sup> e AcOEt 51,1 a 59,5 kJ.mol<sup>-1</sup> (Fig. 33), considerando os erros percentuais. No entanto, os valores obtidos para a energia de ativação da reação direta (Fig. 34) indicaram uma similaridade para as amostras com conteúdo <1% de Au (55,2 a 60,9 kJ.mol<sup>-1</sup>), enquanto que as amostras com maiores teores de Au (1,72 e 2,98%) obtiveram maiores valores de energia 66,9 e 75,2 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

BORONAT et al. (2011) avaliaram por DFT e experimentalmente, a influência da mudança na estrutura de modelos de clusters de Au com diferentes números de coordenação e teores metálicos para nanopartículas de Au suportadas em óxido de titânio na reação de oxidação de álcoois em aldeídos. Eles verificaram que há uma clara tendência no aumento da reatividade dos modelos com a diminuição do número de coordenação (NC) para o metal, sugerindo que pode existir uma distribuição de sítios metálicos de Au com atividades diferentes. Além disso, verificaram experimentalmente que à medida em que se tem um aumento da carga metálica nos catalisadores sintetizados de Au/TiO<sub>2</sub> de 0,4 a 10,0 % m/m, ocorre um aumento no diâmetro médio das



nanopartículas (1,9 a 9,7 nm), bem como um aumento na energia de ativação ( $7,9 \pm 1,3$  à  $10,4 \pm 0,6$  kcal. mol<sup>-1</sup>), corroborando os dados obtidos nos estudos teóricos. Eles sugerem que a relação direta entre tamanho das nanopartículas e atividade não podem ser atribuídos apenas a uma maior concentração de sítios de Au subcoordenados nas menores partículas, mas também ao fato de que nem todos os sítios são igualmente ativos. Isso implica que os catalisadores de Au reais podem ter superfícies heterogêneas, indicando que possam ser sensíveis à estrutura para a desidrogenação do álcool.

Neste sentido, as possíveis similaridades para os valores da energia de ativação aparente encontrados nas amostras ativadas à 200°C em hélio, bem como reduzidas em hidrogênio e apresentados nas Figura 33 (a e b), poderiam ser explicadas por semelhanças nas etapas de ativação do etanol e formação dos produtos acetaldeído e acetado de etila via rota desidrogenativa, que poderiam ocorrer na presença de nanopartículas (NPs) heterogêneas. Essas partículas com diferenças de tamanho são provenientes da dificuldade do controle das mesmas, conforme foi discutido nas seções 3.3.1 para o método de síntese e 5.5 para as análises por microscopia eletrônica de transmissão. Entretanto, a energia de ativação da reação direta que considera parâmetros termodinâmicos em função da temperatura de reação (constante de equilíbrio no Apêndice 1), poderia representar melhor os dados experimentais para as nanopartículas, o que explica o comportamento para as amostras com baixo conteúdo metálico (<1%) e diferindo dos catalisadores com maior conteúdo (>1,7%).

## 5.9 Estudos por DFT

Estudos dos mecanismos de reação envolvidos na desidrogenação do etanol foram realizados por Castillo (2021) através de cálculos por DFT para clusters Au<sub>3</sub> e Au<sub>13</sub> que apresentam uma estrutura 2D e 3D, respectivamente. Os resultados e a discussão encontram-se no apêndice.

## 6 Estudo do efeito da temperatura de ativação nos catalisadores de Au

Nesta seção optou-se por realizar uma discussão sobre a influência da temperatura do pré-tratamento na interação das nanopartículas de Au com o suporte e na atividade catalítica.

Para esse tratamento, o reator foi carregado com determinada massa de catalisador, no qual foi realizado um tratamento térmico em atmosfera de Hélio puro, com vazão de 50 mL. min<sup>-1</sup> e aquecimento programado (taxa de 10°C. min<sup>-1</sup>) da temperatura ambiente até a temperatura desejada (200, 400 ou 600 °C) e mantido por uma hora nesse patamar.

## 6.1 Caracterização dos catalisadores

### 6.1.1 Propriedades texturais

A Tabela 9 apresenta as propriedades texturais do suporte (m-ZrO<sub>2</sub>), das amostras xAu/mZr frescas e após os tratamentos térmicos (200, 400 e 600°C).

**Tabela 9** – Propriedades texturais para as amostras ativadas termicamente.

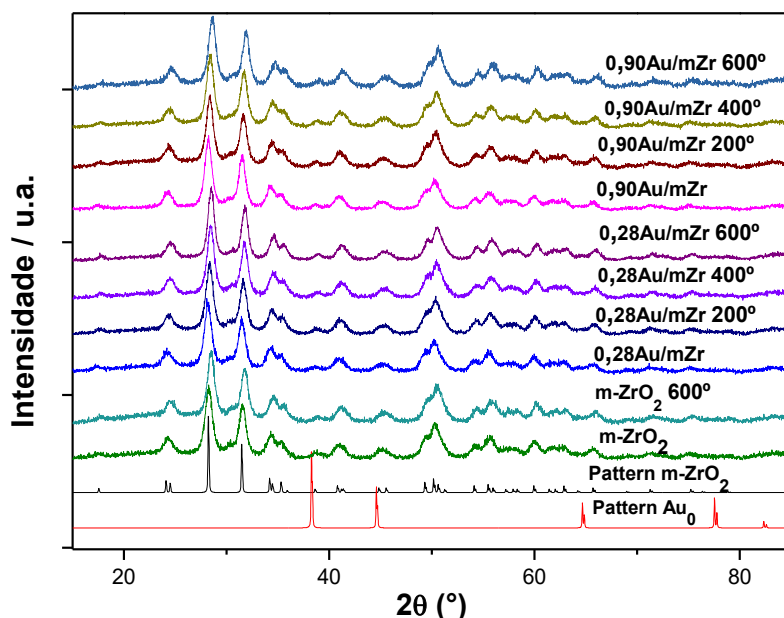
Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g <sub>cat</sub> )
m-ZrO <sub>2</sub>	99
m-ZrO <sub>2</sub> -600°	91
0,28Au/mZr	95
0,28Au/mZr-200°	94
0,28Au/mZr-400°	96
0,28Au/mZr-600°	87
0,90Au/mZr	97
0,90Au/mZr-200°	95
0,90Au/mZr-400°	96
0,90Au/mZr-600°	89

Com exceção das amostras tratadas à 600°C, cujos resultados das áreas BET (S<sub>BET</sub>) foram cerca de 8, 10 e 12% menores para a m-ZrO<sub>2</sub>, 0,90Au/mZr e 0,28Au/mZr, respectivamente, se comparadas com o suporte sem tratamento, em todos os demais catalisadores, a deposição do Au e o aumento da temperatura do pré-tratamento térmico não mostrou um efeito notável nesses valores. ORAS et al. (2020) estudaram o efeito do pré-tratamento na morfologia e mobilidade de nanopartículas de Au, sintetizadas pelo método coloidal e suportadas em SiO<sub>2</sub>. Eles observaram que com o aumento da temperatura de tratamento (200 à 800°C por 1 hora), ocorre uma mudança na geometria das partículas, tornando-se mais arredondadas. Eles concluíram que as partículas

não tratadas apresentavam formas irregulares e que acima de 400°C o efeito é mais proeminente, tornando-se partículas esféricas. Sendo assim, o efeito do aumento da temperatura nas amostras 0,28Au/mZr e 0,90Au/mZr à 600°C podem ter promovido uma modificação na geometria desses materiais, alterando a área superficial. Estudos por microscopia irão ajudar a compreender essa hipótese que será discutida em sequência.

### 6.1.2 Difração de Raios X

Os difratogramas das amostras 0,28 e 0,90%Au m/m tratadas termicamente e sintetizadas nesta seção, além do suporte puro, são apresentados na Figura 35.



**Figura 35-** Difratogramas de raios X dos padrões de Au e zircônia monoclinica, dos materiais suportados em m-ZrO<sub>2</sub> (0,28Au/Zr e 0,90Au/Zr antes e após tratamento térmico) e do suporte utilizado (m-ZrO<sub>2</sub>).

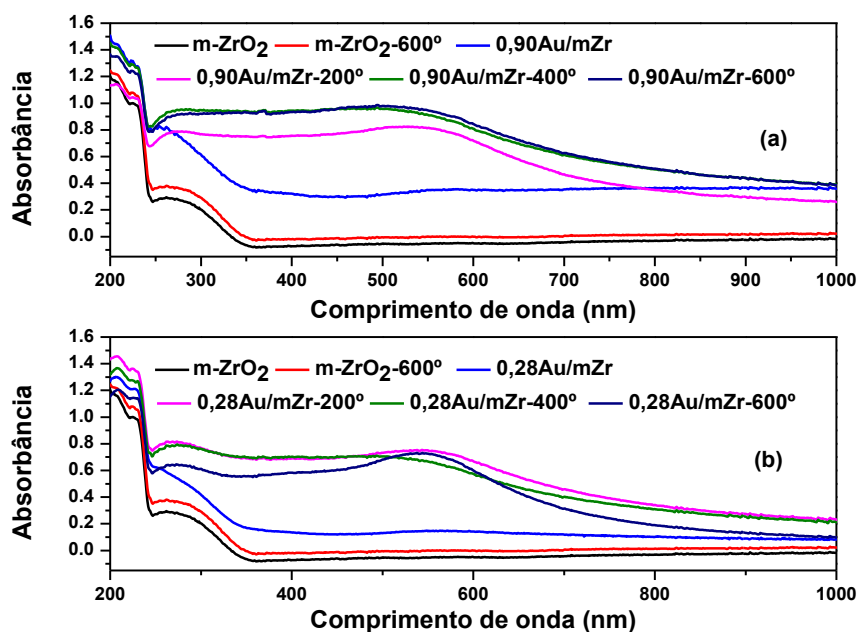
Na Figura 35, os resultados de Difração de Raios X (DRX) de todas as amostras suportadas em zircônia monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>) revelaram picos de difração característicos da m-ZrO<sub>2</sub> em  $2\theta = 28.2^\circ$  e  $31.3^\circ$  (JCPDS 37-1484). Além disso, após o pré-tratamento térmico, os difratogramas de DRX dos catalisadores Au/m-ZrO<sub>2</sub> são semelhantes àquele do suporte puro, e nenhum pico de difração referente ao Au foi detectado nas amostras, indicando que as nanopartículas de ouro são muito pequenas para serem detectadas e/ou estão altamente dispersas sobre o suporte (SONG et al., 2018). Neste sentido, as

ativações térmicas em diferentes temperaturas não promoveram mudanças nos picos dos difratogramas, indicando que os catalisadores possivelmente apresentam estabilidade quanto a ativação térmica nos valores estudados (200 a 600°C). Isso corrobora a ideia sobre o suporte zircônia que promove uma elevada dispersão metálica e possibilita uma alta estabilidade térmica aos catalisadores.

### 6.1.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV- Vis)

As amostras 0,28Au/mZr e 0,90Au/mZr antes e após o tratamento térmico, foram caracterizadas por DRUV- VIS à temperatura ambiente e os resultados são apresentados na Figura 36.

Assim como descrito na seção 2.4, estudos de Zanella et. al (2006) verificaram que nanopartículas de Au após os tratamentos térmicos, exibiram aumento na intensidade da banda plasmônica (cerca de 550 nm) com o aumento da temperatura, o que é observado claramente para as amostras 0,28Au/mZr e 0,90Au/mZr, após o tratamento térmico em hélio.



**Figura 36** – Espectros UV-VIS das amostras de Au suportadas e do suporte m-ZrO<sub>2</sub>: (a) 0,28 Au/mZr e (b) 0,90Au/mZr antes e após os tratamentos térmicos em He.

Bocuzzi et al. (2001) estudaram catalisadores de Au/ZrO<sub>2</sub> do ponto de vista das caracterizações, como DRS UV-Vis, para amostras sintetizadas pelo método de deposição- precipitação (frescas) e após tratamento em atmosfera redutora e oxidante. Eles verificaram através dos espectros obtidos, que após o tratamento das amostras, ocorre uma ampliação no pico atribuído a banda plasmônica e uma redução na borda de absorção de monocristais da ZrO<sub>2</sub>. Além disso, eles relataram que com a redução do tamanho das partículas, nota-se um aumento no pico plasmônico. Eles relataram que mudanças na morfologia das partículas metálicas, como um achatamento, podem produzir efeitos na forma do pico plasmônico após a etapa de tratamento (Bocuzzi et al., 2001)

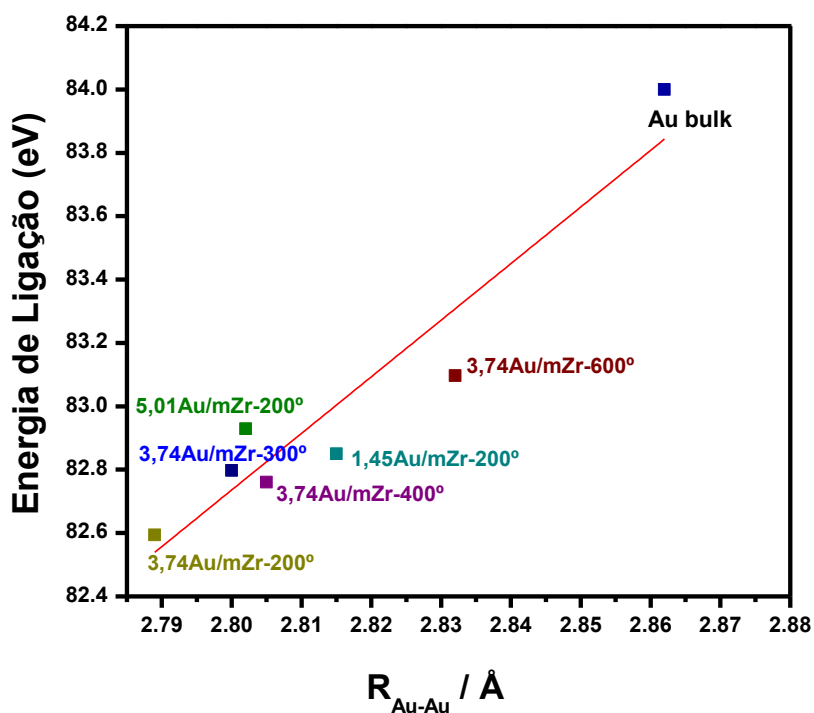
#### 6.1.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Com o objetivo de se avaliar a influência da temperatura de ativação térmica em He a amostra 3,74Au/mZr foi avaliada *in situ* entre 200 e 600°C por XPS. As amostras foram reduzidas em H<sub>2</sub> à 200°C antes da etapa de tratamento térmico em He. A Tabela 10 apresenta os resultados para energia de ligação (BE) antes e após a redução em atmosfera de H<sub>2</sub> para todas as amostras estudadas.

**Tabela 10-** Resultados das análises de XPS *in situ* para a amostra 3,74Au/mZr ativada em 200, 300, 400 e 600°C.

Amostra	BE (Antes da redução) / eV	BE (Após redução) / eV	FWHM
<b>3,74Au/mZr</b> <b>He-200°C</b>	83,0	83,1	2,2/2,2
<b>3,74Au/mZr</b> <b>He-300°C</b>	82,7	82,8	2,1/2,3
<b>3,74Au/mZr</b> <b>He-400°C</b>	82,8	82,9	2,2/2,1
<b>3,74Au/mZr</b> <b>He-600°C</b>	82,4	82,6	1,9/1,9

Conforme pode-se observar na Tabela 10, o sistema Au/ZrO<sub>2</sub> apresentou energia de ligação (BE Au 4f<sub>7/2</sub>) que foi sensível à temperatura de pré-tratamento térmico em He. Para o catalisador contendo 3,74% Au, tratado termicamente entre 200 a 600 °C, os valores de energia de ligação (BE Au 4f<sub>7/2</sub>) situavam-se entre 82,6 e 83,1 eV, característicos de espécies de Au metálico. No entanto, estes valores de energia de ligação (BE Au 4f<sub>7/2</sub>) foram consideravelmente inferiores aos valores de referência para Au bulk (84,1 eV), correspondendo a desvios superiores a 1,0 eV. Desvios de níveis de núcleos de nanopartículas de Au são geralmente relatados na literatura e atribuídos a modificações na densidade electrónica (Radnik et al.,2003). Notavelmente, as variações das energias de ligação Au 4f medidas por XPS correlacionam-se bem com o parâmetro estrutural de distância de ligação R<sub>Au-Au</sub>. Esta correlação é apresentada na Figura 37.



**Figura 37-** Correlação entre a energia de ligação Au4f<sub>7/2</sub> obtidas por XPS *in situ* e a distância de ligação (R<sub>Au-Au</sub>) determinadas por análises de EXAFS *in situ* para amostras Au/mZr.

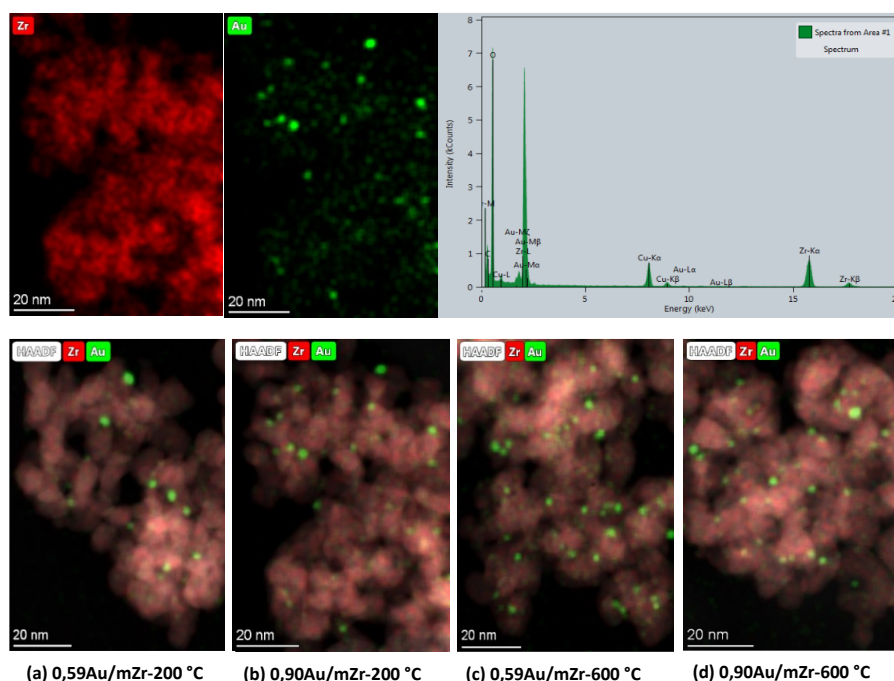
As análises por EXAFS *in situ* indicaram que o aumento na temperatura de tratamento térmico em He causa uma significativa expansão na distância de ligação (R<sub>Au-Au</sub>) e aumento no número de coordenação (NC<sub>Au-Au</sub>) (Ribeiro, 2018).

Isto pode ser explicado pela influência no NC na densidade eletrônica de nanopartículas de Au e confirmado por análises de XPS *in situ* (Tabela 10 e Figura 37). Para a amostra 3,74Au/mZr ativada à 200°C em He, a distância de ligação ( $R_{Au-Au}$ ) igual a  $2,789 \pm 0.004$  Å foi obtida, correspondendo a transição de estrutura de clusters do tipo 3D para 2D e contendo 12 átomos de Au com tamanho em torno de 0,7 nm (Fernández et al., 2004).

Para avaliar a influência da temperatura de tratamento térmico na distribuição do tamanho das partículas das amostras de Au/ZrO<sub>2</sub> com menores conteúdos metálicos (inferior a 1% m/m), realizou-se análises por microscopia eletrônica de transmissão no LNNano. Os resultados e a discussão serão descritos na próxima seção.

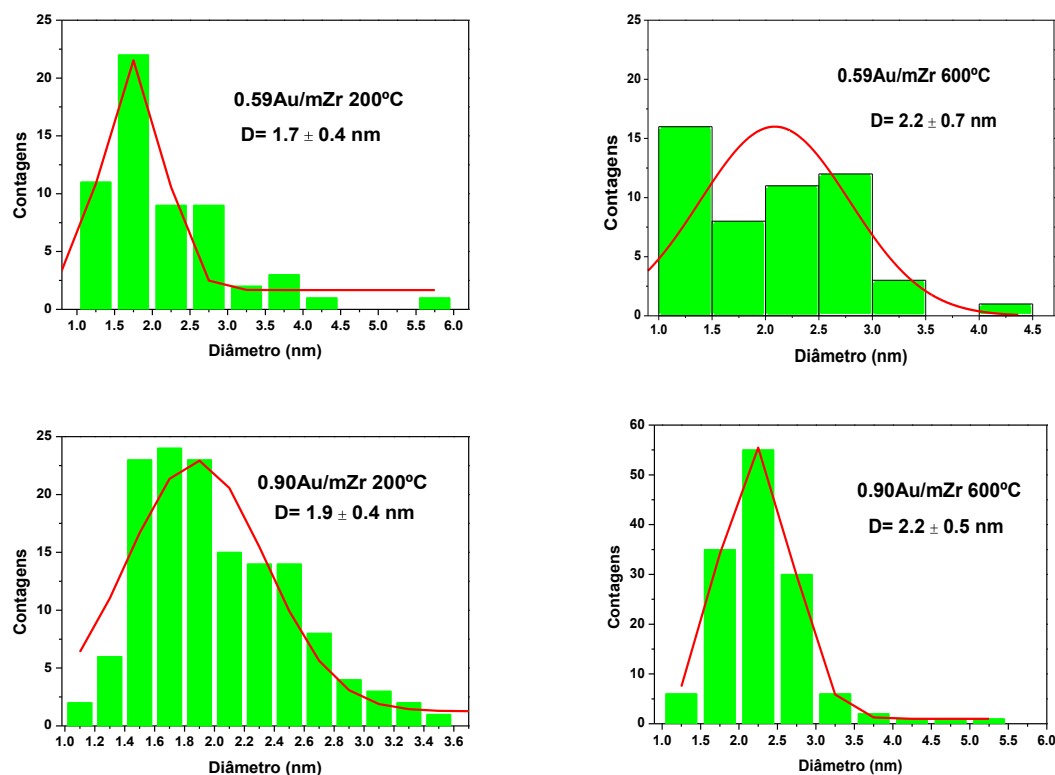
### 6.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 38 apresenta a análise de composição química por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para as amostras 0,59Au/mZr e 0,90Au/mZr, após tratamento térmico (200 ou 600°C em hélio) e ativação em hidrogênio à 200°C.



**Figura 38** – Micrografias da composição química por EDS das amostras 0,59Au/mZr e 0,90Au/mZr tratadas termicamente em He à 200 ou 600°C e ativadas em hidrogênio à 200°C.

A Figura 39 apresenta os histogramas construídos para distribuição do tamanho de partículas das amostras 0,59Au/mZr e 0,90Au/mZr.



**Figura 39** – Histogramas de distribuição do tamanho de partículas após análises das micrografias das amostras 0,59Au/mZr e 0,90Au/mZr ativadas em hélio.

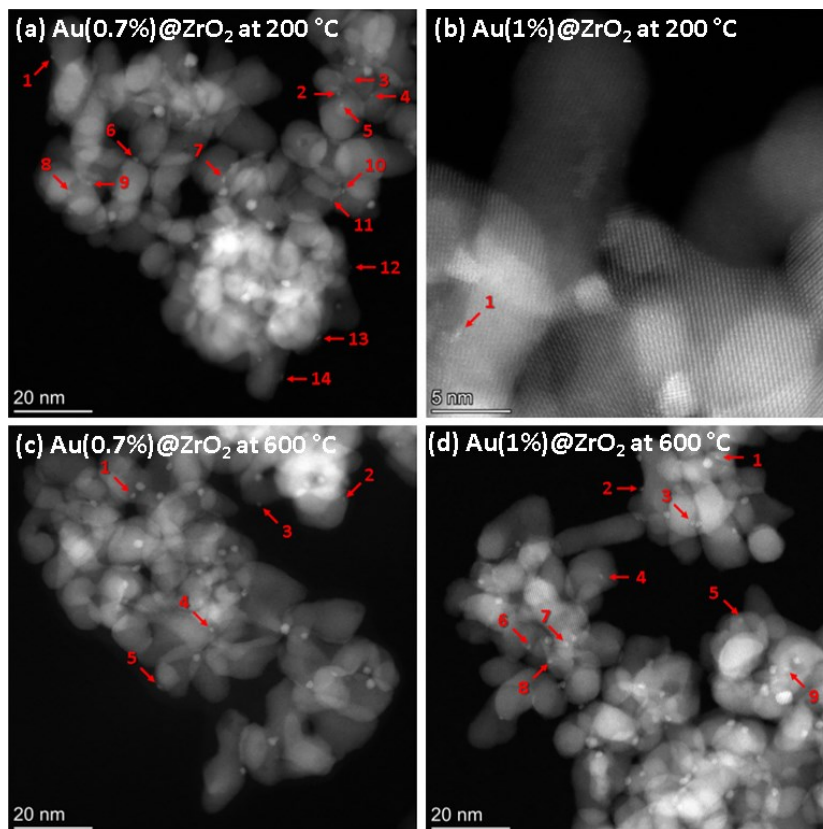
Como pode ser visto na Figura 38 as amostras apresentam em sua composição química Au e Zr, com uma alta dispersão das nanopartículas de Au (NPs-Au) no suporte. Além disso, realizando-se a contagem de partículas para as amostras ativadas à 600°C e através da construção do histograma da distribuição das NPs na Figura 39, obteve-se diâmetros médios de 2,2 nm para ambas as amostras (0,59Au/mZr e 0,90Au/mZr) com um incremento, se comparadas com os valores encontrados para as amostras à 200°C (1,7 e 1,9 nm, respectivamente), conforme descrito na seção 5.5 e novamente apresentadas nesta seção. Akita e colaboradores (2008) estudaram o efeito da temperatura de tratamento sob diferentes atmosferas (ar e hidrogênio) para catalisadores de Au/CeO<sub>2</sub> e sintetizados por deposição à vapor. Os autores observaram que em atmosfera de ar, as amostras após deposição a vapor, 200, 300, 400 e 600°C por 4 horas e analisadas por HR-STEM sofrem alteração no



diâmetro médio entre 1,9 a 6,1nm, enquanto que em atmosfera redutora por 4 horas e analisando as amostras após deposição, 200,300 e 400°C, praticamente não sofrem alteração no diâmetro médio (2,2 a 2,4nm). Eles sugerem que o fenômeno de crescimento das partículas sob atmosfera de ar e chamado de *Maturação Ostwald* é caracterizado pela formação de partículas maiores em detrimento das menores, anteriormente observado em outro trabalho dos pesquisadores por TEM *in situ*. Atribuições a vacâncias na superfície da CeO<sub>2</sub> em atmosfera redutora e também relatadas para partículas de Au/TiO<sub>2</sub> poderiam explicar a supressão dessa maturação. Conforme apresentado através dos histogramas (Fig.49), as amostras Au/ZrO<sub>2</sub> não sofrem uma significativa variação, o que pode indicar que para a atmosfera de tratamento (200 ou 600°C em He e redução em H<sub>2</sub> à 200°C) não promoveram mudanças típicas de maturação de Ostwald (Akita et al, 2008; Akita et al., 2007; Okazaki et al.,2004).

Estudos utilizando-se Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS) para a borda L<sub>3</sub> do ouro para a amostra 3,74%Au-mZrO<sub>2</sub> tratada termicamente sob diferentes temperaturas em atmosfera de He (200, 300, 400, 600°C) mostraram que o aumento da temperatura de ativação do catalisador (entre 200 a 600°C) promoveu uma expansão significativa em R<sub>Au-Au</sub> e número de coordenação N<sub>Au-Au</sub> (Ribeiro, 2018).

Conforme as análises teóricas foram discutidas na seção 5.5, as estruturas 2D de Au estão presentes nas amostras. A Figura 40 apresenta imagens HAADF-HRSTEM das amostras 0,59Au/Zr e 0,90Au/Zr ativadas à 200 e 600°C. Na imagem as posições das configurações de Au semi-bidimensionais (menores do que 20 Å) são indicadas pelas setas vermelhas e por números. Os clusters presentes nas amostras apresentadas (Figura 40) contém um número de átomos de Au ao redor de 13, região na qual os clusters de Au sofrem uma mudança de estrutura entre 2D para 3D. Estes clusters devem apresentar uma distância de ligação ao redor de ligação de 2,81 Å, conforme observado por EXAFS para amostras contendo 3,74 %Au m/m no trabalho de Ribeiro, 2018.



**Figura 40-** Imagens obtidas por HAAD- HR(STEM) das amostras 0,59Au/Zr-200°C (a), 0,90Au/Zr-200°C (b), 0,59Au/Zr-600°C (c) e 0,90Au/Zr-600°C (d). Setas vermelhas indicam configurações semi-bidimensional menores do que 20 Å.

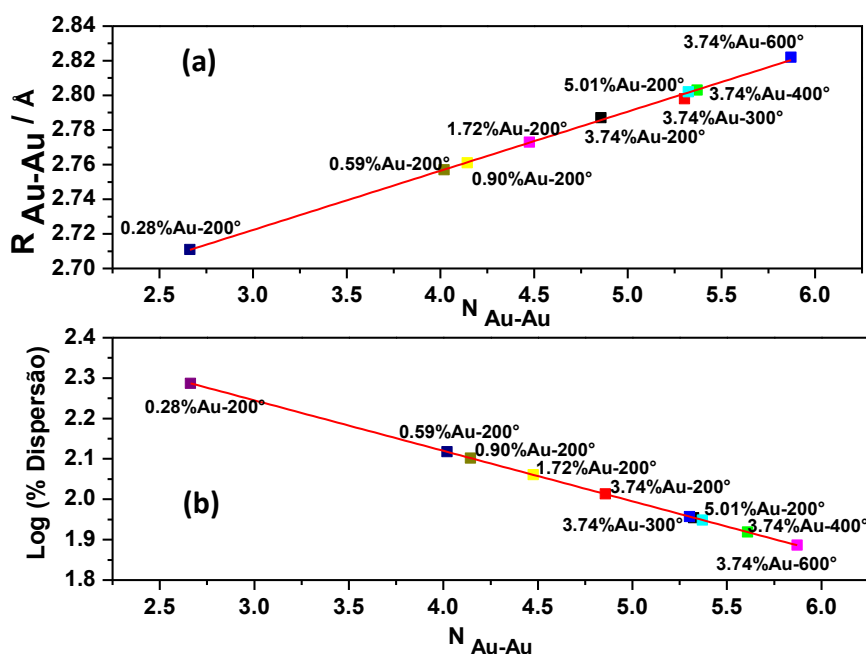
Determinou-se o número de átomos das amostras através de cálculos teóricos utilizando-se correlações encontradas na literatura (JENTYS, 1999; Fernandez et al., 2004). Por meio da Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS), o tamanho e a forma das partículas podem ser determinados pela análise do número de coordenação em uma ou mais camadas. Tais métodos são rotineiramente usados para caracterizar nanopartículas de metais cúbicos de face centrada (FCC), isto é, Pt, Ni, Cu, Pd, Rh, Ag, Au, por exemplo. Os parâmetros usados para o número de coordenação ( $N_i$ ) para cada esfera de coordenação ( $N_i$ ,  $i = 1 - 5$ ) em função do número de átomos ( $N_{at}$ ) presentes no cluster foi modelado usando uma função hiperbólica (Equação 6.1) e com quatro parâmetros (a- d), conforme a Tabela 11.

$$N_i = \frac{a.N_{at}}{b+N_{at}} + \frac{c.N_{at}}{d+N_{at}} \quad (6.1)$$

**Tabela 11-** Parâmetros utilizados para ajustes do número de coordenação  $N_i$  em função do número de átomos  $N_{at}$ .

Parâmetros	$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$
<b>A</b>	8,981	3,922	13,204	6,830	10,609
<b>B</b>	9,640	7,368	39,134	55,369	37,582
<b>C</b>	3,026	2,192	11,593	5,684	14,265
<b>D</b>	1462,61	989,28	1292,24	1541,86	1020,82

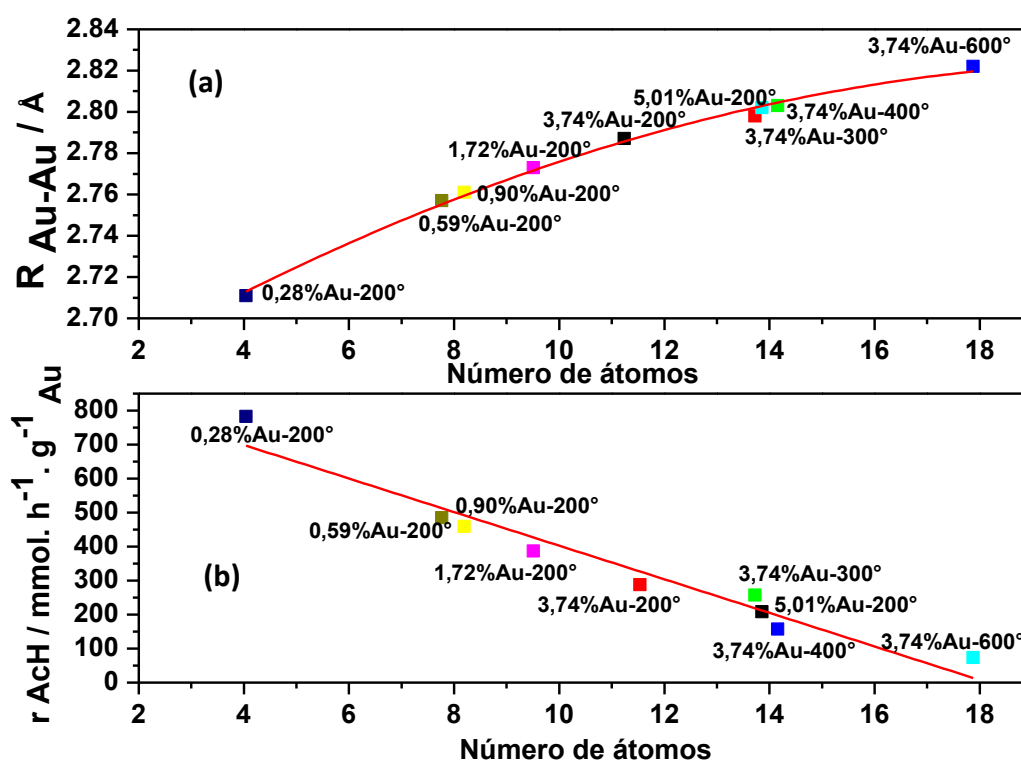
As Figuras 41.a e 41.b apresentam a correlação entre o número de coordenação Au-Au ( $N_{Au-Au}$ ) com a distância de ligação ( $R_{Au-Au}$ ) e o grau de dispersão do Au com  $N_{Au-Au}$ , respectivamente. Considerando-se os parâmetros obtidos por EXAFS experimentalmente para as amostras estudadas *in situ* no grupo por Ribeiro (2018), obteve-se os valores para as amostras de baixo teor deste trabalho através da correlação linear entre  $N_{Au-Au}$  e  $R_{Au-Au}$ . O grau de dispersão foi obtido através da correlação encontrada nos estudos de Bokhoven e colaboradores (2009) em função do número de coordenação das amostras.



**Figura 41-** Correlações entre número de coordenação  $N_{Au-Au}$  e distância de ligação  $R_{Au-Au}$  (a) e grau de dispersão e número de coordenação  $N_{Au-Au}$  (b).

Pode-se perceber na Fig. 41.a que conforme o número de coordenação ( $N_{Au-Au}$ ) diminui, ocorre uma redução significativa no comprimento de ligação do metal ( $R_{Au-Au}$ ). Conforme as partículas de Au se tornam mais dispersas, neste caso, as amostras de menor teor (0,28 a 1,72%Au), observa-se que maiores são as contrações nas distâncias de ligação  $R_{Au-Au}$ . Estudos de partículas de Au em diferentes suportes ( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Nb_2O_5$  e  $ZrO_2$ ) por Bokhoven e colaboradores (2006) indicaram que independente do suporte utilizado, existe uma correlação linear entre o grau de dispersão com o número de coordenação, e que com o aumento da dispersão em cerca de 30%, tem-se uma contração na distância de ligação em cerca de 0,16 Å.

As Figuras 42.a e 42.b apresentam os dados obtidos para o número de átomos teóricos calculados através das correlações citadas anteriormente. O número de átomos para as amostras estudadas por Ribeiro (2018), bem como as amostras de menor teor deste trabalho, é apresentado em função da distância de ligação e da atividade catalítica de formação do produto acetaldeído à 230°C.



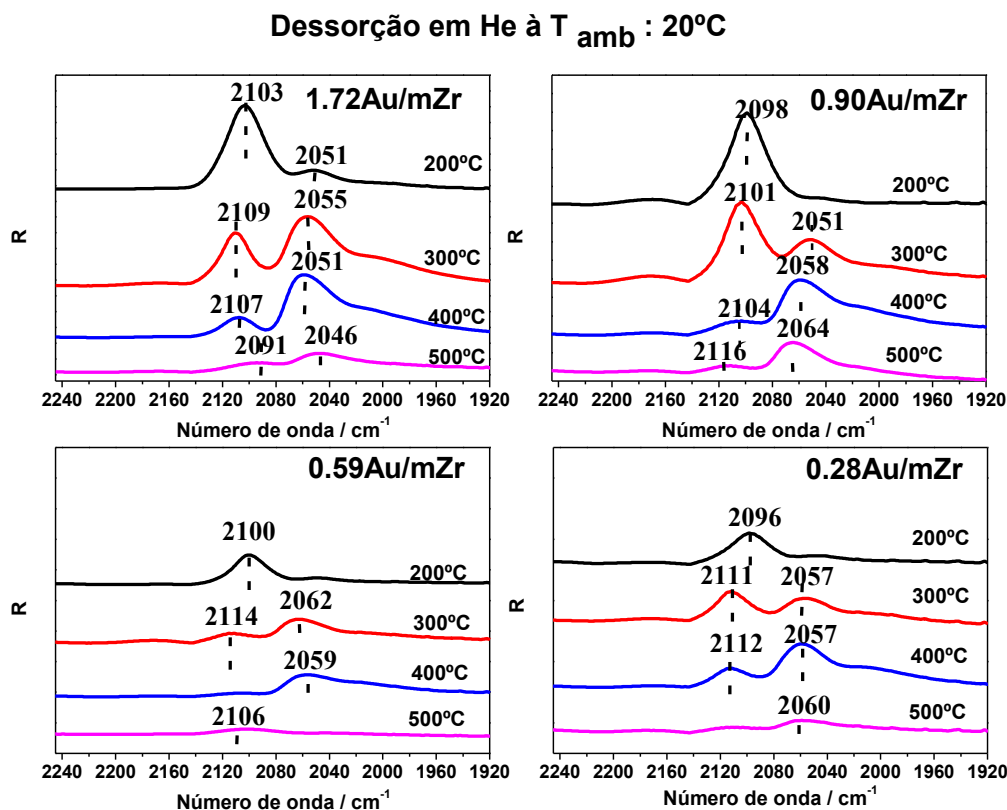
**Figura 42-** Número de átomos estimados por EXAFS através das correlações entre a distância de ligação (a) e para atividade catalítica para formação do AcH à 230°C (b).

Os resultados obtidos para o número de átomos das nanopartículas indicaram uma variação entre 4 e 18 átomos. Nota-se que para as amostras estudadas anteriormente no grupo (3,74 e 5,01%Au/mZr e tratadas termicamente em diferentes temperaturas de Hélio), tem-se um maior número de átomos variando entre 11 e 18. Sendo assim, para as amostras de menor teor (0,28 à 1,72%Au) os cálculos indicaram que estas nanopartículas apresentam número de átomos abaixo de 10. Neste sentido, através das correlações apresentadas e estudadas por Fernández et. al, 2004 e Jenthys (1999), pode-se afirmar que para número de átomos abaixo de 12 tem-se um número de coordenação ( $N_{Au-Au}$ ) de aproximadamente 5,0 e conseqüentemente partículas menores do que 0,8 nm, relacionadas a clusters bidimensionais (2D). Estes clusters provavelmente favorecem uma alta atividade catalítica para a reação de desidrogenação do etanol e na medida em que se tem um aumento na distância de ligação ( $R_{Au-Au}$ ) a atividade tende a reduzir significativamente (Figura 43.b). Entretanto, as medidas realizadas por microscopia eletrônica de transmissão de forma convencional, não foram capazes de identificar esses clusters, somente quando realizou-se uma análise ultraestrutural (Figura 40).

### 6.1.6 DRIFTS-CO

As amostras foram submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico em hélio (200, 300, 400 e 500°C) para avaliar a influência da temperatura na superfície dos catalisadores. A Figura 43 apresenta os espectros de dessorção em Hélio obtidos para as amostras tratadas à 200, 300, 400 e 500°C.

Pode-se observar que para as amostras ativadas à 200°C, tem-se a banda referente ao CO adsorvido linearmente nas nanopartículas de Au metálico em torno de 2100  $cm^{-1}$ . Observa-se também a banda ao redor de 2050  $cm^{-1}$ , para a amostra 1,72Au/mZr e atribuída a adsorção do tipo ponte (CO-Au<sub>s</sub>). Com o aumento da temperatura de ativação em He (300 à 500°C), tem-se uma forte supressão da adsorção de CO linear acompanhada da adsorção em ponte.

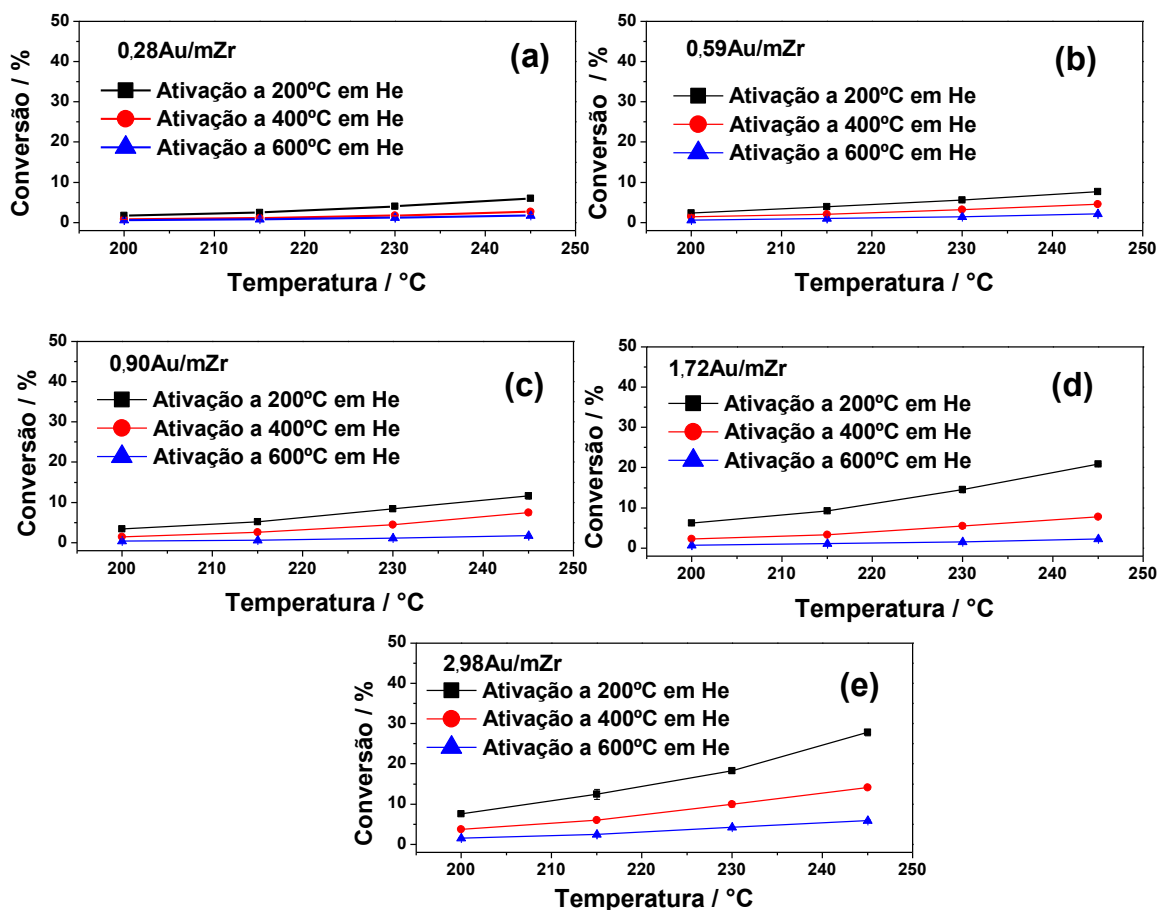


**Figura 43-** DRIFTS-CO à temperatura ambiente (20°C) das amostras tratadas a diferentes temperaturas em hélio (200 a 500°C).

Considerando conforme demonstrado previamente por BUENO (2004) a presença de defeitos na superfície de Pt geram efeitos dipolo que impedem a adsorção do CO em ponte em relação ao CO linear. Nessa região a adsorção ocorre em sítios de Pt<sup>0</sup> do tipo cantos e defeitos. Conforme relatado por Blyholder (1964), a ligação do CO ao metal ocorre através da doação de elétrons do CO para o metal por meio da ligação  $\sigma$  e uma retrodoação do metal para o CO via ligação  $\pi$ . Estudos sugerem que a ordem de frequência ( $\nu$ ) em superfície e sítios de defeito segue a tendência:  $\nu_{\text{superfície}} > \nu_{\text{bordas}} > \nu_{\text{cantos}}$  (Brieger et al., 2015). Portanto, seria coerente propor que o aumento de temperatura de tratamento térmico em He resulta em uma forte diminuição de defeitos na superfície das nanopartículas de Au, conduzindo a uma superfície de maior coordenação Au-Au e com uma menor densidade eletrônica de bordas e cantos, favorecendo a adsorção do tipo ponte nesses catalisadores.

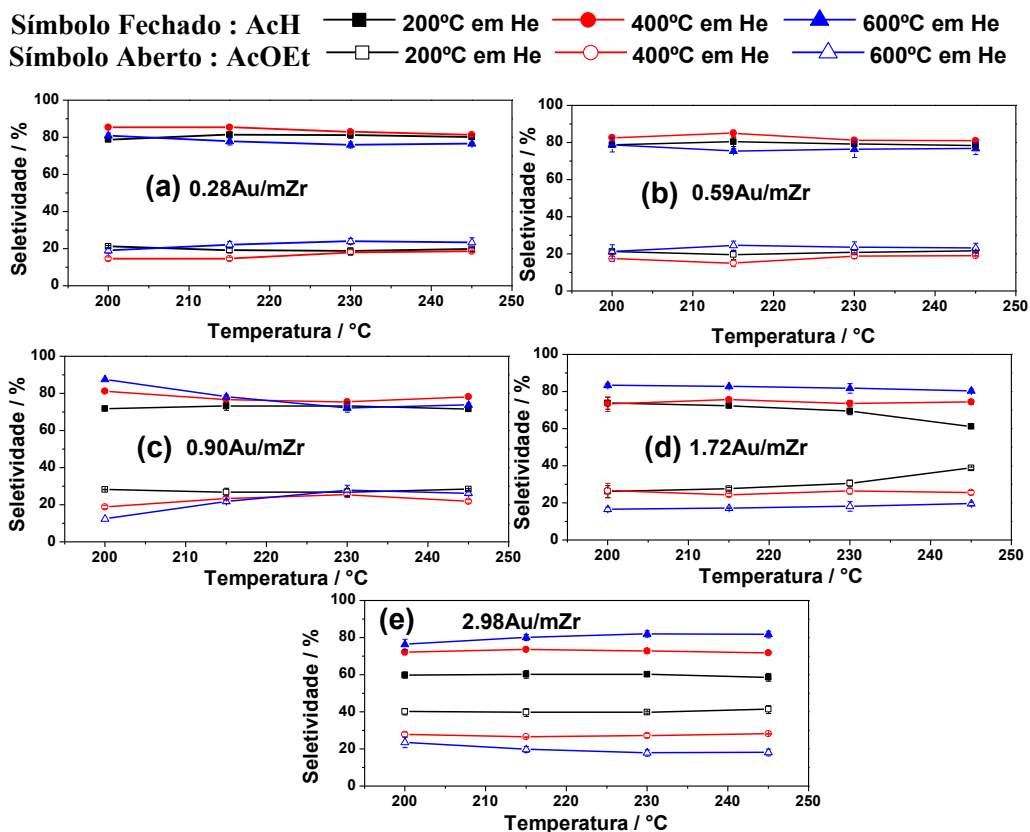
## 6.2 Testes Catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados nas mesmas condições citadas nas seções 1.4 e 2.6. A Figura 44 apresenta os resultados de conversão para todos os catalisadores 0,28Au/mZr à 2,98Au/mZr tratados termicamente em atmosfera e hélio sob diferentes temperaturas (200, 400 e 600°C).



**Figura 44-** Conversão de etanol em função da temperatura de reação para as amostras 0,28Au/mZr a 2,98Au/mZr (a), (b), (c), (d) e (e). Reação realizada sob tempos espaciais de etanol iguais a  $57 \times 10^3$ ,  $55 \times 10^3$  e  $52 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (a),  $54 \times 10^3$ ,  $55 \times 10^3$  e  $55 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (b),  $59 \times 10^3$ ,  $58 \times 10^3$  e  $57 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (c),  $55 \times 10^3$ ,  $54 \times 10^3$  e  $54 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (d) e  $55 \times 10^3$ ,  $53 \times 10^3$  e  $55 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (e) ativadas à 200, 400 e 600°C, respectivamente.

A Figura 45 apresenta os dados de seletividade aos produtos formados acetaldeído (AcH) e acetato de etila (AcOEt) para os catalisadores tratados em diferentes temperaturas (200 à 600°C) em Hélio.

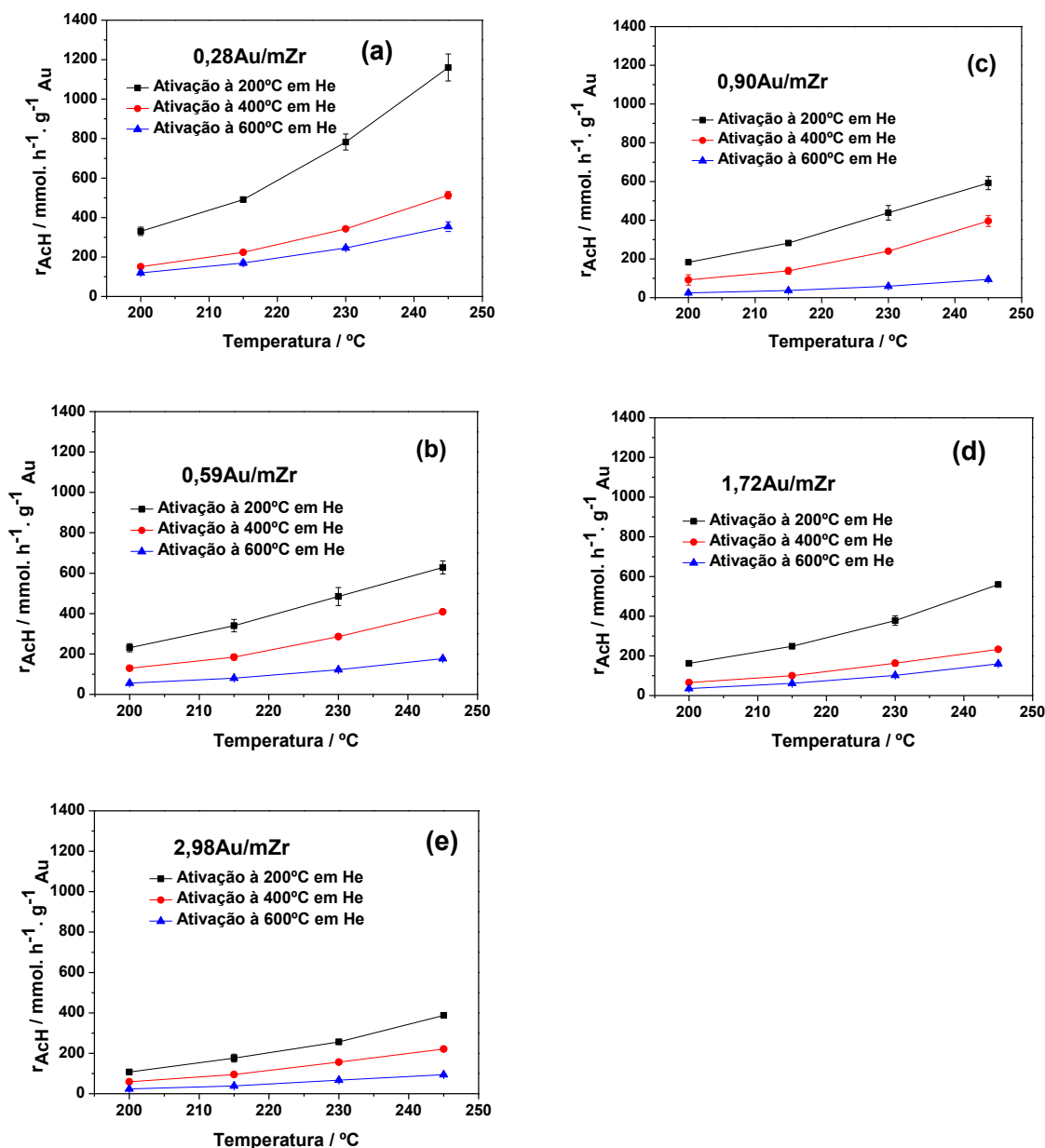


**Figura 45-** Seletividade para acetaldeído (AcH) e acetato de etila (AcOEt) em função da temperatura de reação para as amostras 0,28Au/mZr a 2,98Au/mZr (a), (b), (c), (d) e (e). Reação realizada sob tempos espaciais de etanol iguais a  $57 \times 10^3$ ,  $55 \times 10^3$  e  $52 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (a),  $54 \times 10^3$ ,  $55 \times 10^3$  e  $55 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (b),  $59 \times 10^3$ ,  $58 \times 10^3$  e  $57 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (c),  $55 \times 10^3$ ,  $54 \times 10^3$  e  $54 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (d) e  $55 \times 10^3$ ,  $53 \times 10^3$  e  $55 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (e).

Analisando-se as Figuras 44 e 45, pode-se observar que o incremento na medida da temperatura de ativação das amostras estudadas (200 à 600°C), promove um decréscimo nas conversões de etanol e a seletividade para os produtos formados (AcH e AcOEt) tende a reduzir também. Destaca-se que os efeitos são mais pronunciados nos catalisadores com maior conteúdo de ouro (1,72 e 2,98Au/mZr), atingindo-se reduções de 50% nos valores de conversão e seletividade nas maiores temperaturas de reação (245°C).

A influência da temperatura de ativação térmica foi avaliada com relação a velocidade de formação aparente ou observada para o produto acetaldeído (AcH). Os resultados por grama de metal são apresentados na Figura 46.



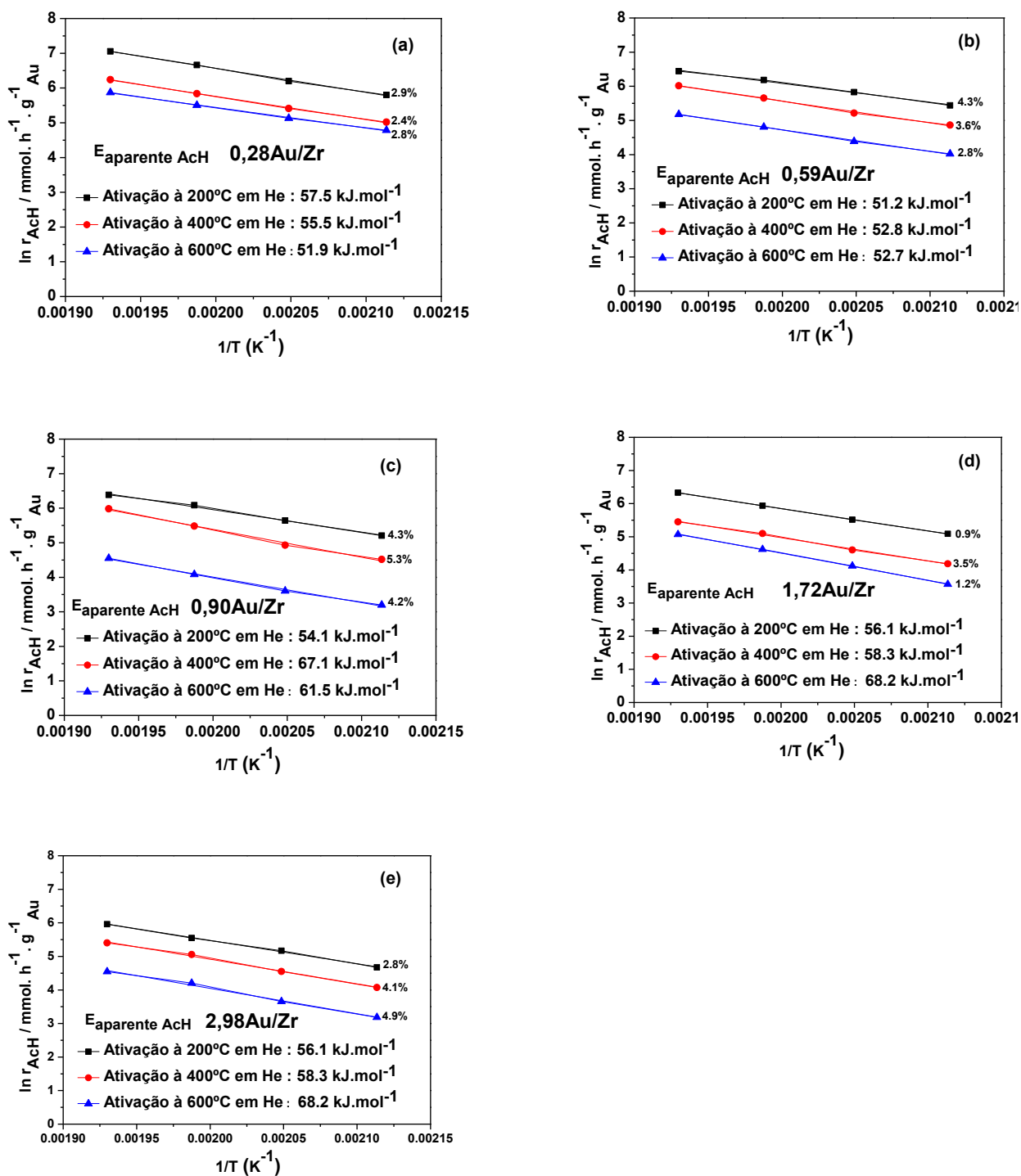


**Figura 46** - Velocidade aparente de formação de AcH para as amostras 0,28Au/m-Zr a 2,98Au/m-Zr (a), (b), (c), (d) e (e). Reação realizada sob tempos espaciais de etanol iguais a  $57 \times 10^3$ ,  $55 \times 10^3$  e  $52 \times 10^3$  g. s.  $\text{mol}^{-1}$  para (a),  $54 \times 10^3$ ,  $55 \times 10^3$  e  $55 \times 10^3$  g. s.  $\text{mol}^{-1}$  para (b),  $59 \times 10^3$ ,  $58 \times 10^3$  e  $57 \times 10^3$  g. s.  $\text{mol}^{-1}$  para (c),  $55 \times 10^3$ ,  $54 \times 10^3$  e  $54 \times 10^3$  g. s.  $\text{mol}^{-1}$  para (d) e  $55 \times 10^3$ ,  $53 \times 10^3$  e  $55 \times 10^3$  g. s.  $\text{mol}^{-1}$  para (e).

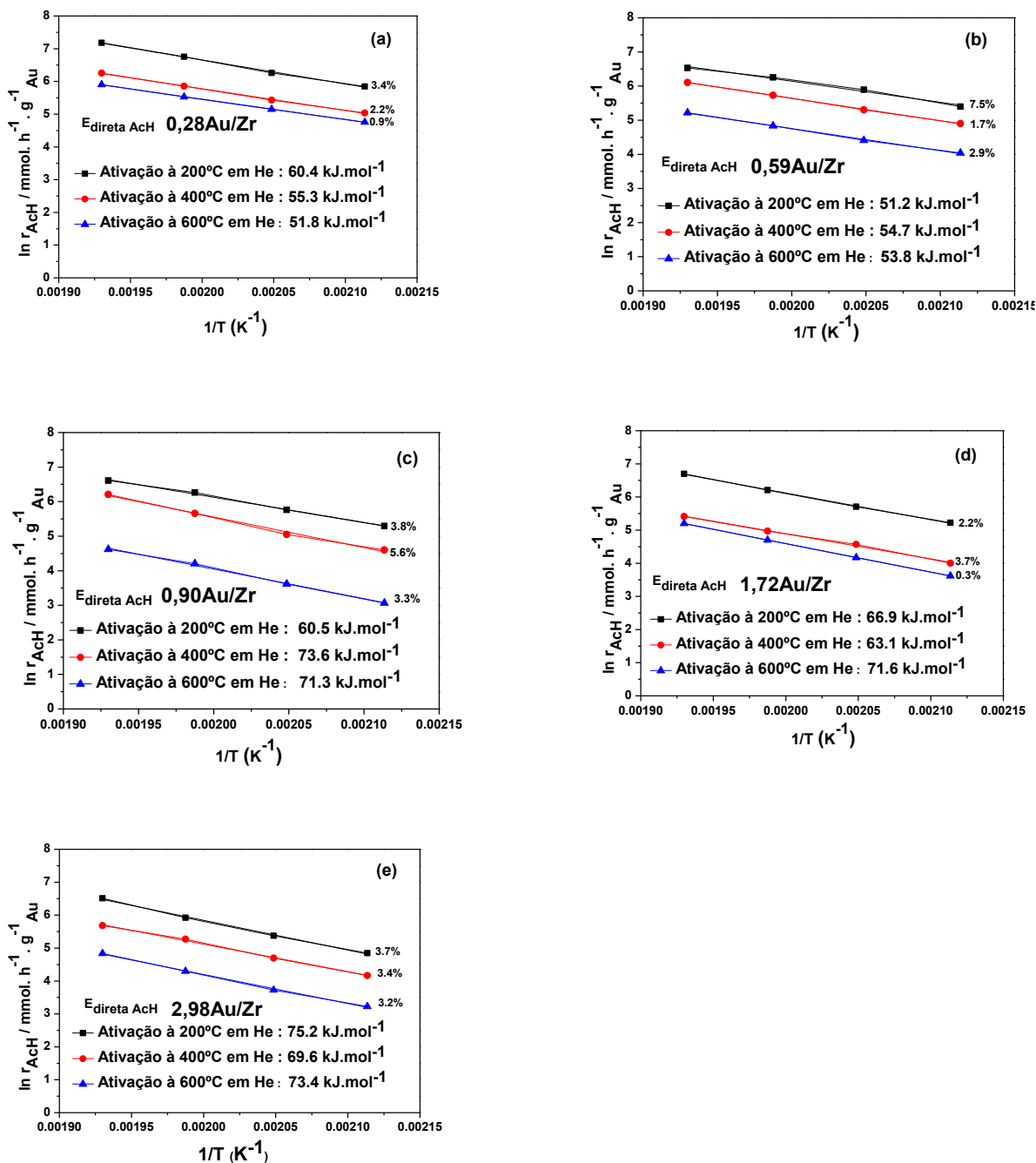
A Figura 46 evidencia claramente a diferença entre as velocidades de formação para o produto acetaldeído, sendo que a amostra de menor conteúdo de ouro (0,28Au/mZr) apresentou maior atividade após o tratamento térmico, em todas as temperaturas estudadas. Conforme aumenta-se o conteúdo de ouro nas amostras, a atividade catalítica tende a reduzir, conforme discutido na seção

anterior (5.8). Conforme discutido anteriormente, estudos prévios por EXAFS *in situ* para amostras com conteúdo de 5% de Au suportadas em m-ZrO<sub>2</sub> e ativadas em diferentes temperaturas em He (200, 300, 400 e 600°C) mostraram que uma alteração na distância de ligação  $R_{Au-Au}$  de  $\sim 2,74$  para 2,82 Å indicam uma intensa variação das propriedades eletrônicas, conforme apresentado por análises através de XPS *in situ*. Assim, pode-se explicar o aumento da atividade nas amostras tratadas em menores temperaturas com maior densidade eletrônica e confirmadas pelas variações das energias de ligação (BE Au 4f <sub>7/2</sub>) por XPS *in situ*. Além disso, os estudos realizados por DRIFTS-CO para as amostras estudadas anteriormente, bem como para as amostras de menor conteúdo deste trabalho (Figura 44), indicam que as espécies de CO adsorvidas em ponte sobre a superfície de Au é desfavorecida pela presença de defeitos na superfície. Neste sentido, as amostras tratadas em 200°C apresentam predominantemente CO adsorvido de forma linear e baixos valores de  $N_{Au-Au}$  e  $R_{Au-Au}$ . Com o aumento da carga de Au e especialmente com o aumento da temperatura em He (300 à 500°C), a adsorção de CO na forma linear para a forma do tipo em ponte é favorecida, acompanhado do aumento do número de coordenação ( $N_{Au-Au}$ ) e distância de ligação ( $R_{Au-Au}$ ). Portanto, a ativação térmica pode promover a remoção de defeitos na superfície, com menor densidade eletrônica e baixa atividade catalítica.

Foram determinadas as energias de ativação aparente ( $E_{app}$ ) e da reação direta ( $E_{direta}$ ) para os catalisadores, através linearizações da Equação de Arrhenius, como relatado na seção 4.4.2. As Figuras 47 e 48 apresentam os resultados obtidos.



**Figura 47** – Energia de ativação aparente de formação de AcH para as amostras 0,28Au/m-Zr a 2,98Au/m-Zr (a), (b), (c), (d) e (e). Reação realizada sob tempos espaciais de etanol iguais a  $57 \times 10^3$ ,  $55 \times 10^3$  e  $52 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (a),  $54 \times 10^3$ ,  $55 \times 10^3$  e  $55 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (b),  $59 \times 10^3$ ,  $58 \times 10^3$  e  $57 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (c),  $55 \times 10^3$ ,  $54 \times 10^3$  e  $54 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (d) e  $55 \times 10^3$ ,  $53 \times 10^3$  e  $55 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (e).



**Figura 48** – Energia de ativação da reação direta para os catalisadores 0,28Au/mZr a 2,98Au/mZr (a), (b), (c), (d) e (e). Reação realizada sob tempos espaciais de etanol iguais a  $57 \times 10^3$ ,  $55 \times 10^3$  e  $52 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (a),  $54 \times 10^3$ ,  $55 \times 10^3$  e  $55 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (b),  $59 \times 10^3$ ,  $58 \times 10^3$  e  $57 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (c),  $55 \times 10^3$ ,  $54 \times 10^3$  e  $54 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (d) e  $55 \times 10^3$ ,  $53 \times 10^3$  e  $55 \times 10^3$  g. s. mol<sup>-1</sup> para (e).

Analisando-se as Figuras 47 e 48, nota-se que as energias de ativação aparente e da reação direta seguiram as mesmas tendências após o tratamento térmico em 400 e 600°C, se comparadas com a análise realizada para as

amostras à 200°C e discutidas na seção 5.8. A energia de ativação aparente apresenta similaridade para as amostras, independente do teor com os valores variando entre 51 a 68 kJ.mol<sup>-1</sup> entre a menor e a maior temperatura de ativação térmica, considerando os erros percentuais. Entretanto, a energia de ativação para a reação direta e calculada usando os parâmetros termodinâmicos, permitiu identificar uma diferença mais perceptível entre as amostras de menor conteúdo metálico (<0.6%) e aquelas com maior conteúdo (entre 0,9 e 2,98%). Pode-se afirmar que existe uma tendência no aumento da energia de ativação da reação direta com o aumento da temperatura de tratamento térmico para as amostras de maior teor.

## 7 Considerações Finais

Os catalisadores sintetizados à base de ouro pelo método de deposição – precipitação (DP) com NaOH obtiveram alta dispersão como indicados pelos difratogramas de raios –X e confirmado pelas análises de microscopia de alta resolução. A adição de diferentes cargas metálicas de Au (0,3 a 3,0% m/m) sobre o suporte estudado (m-ZrO<sub>2</sub>) não causou mudanças significativas nas propriedades texturais (área específica, volume dos poros e diâmetro) analisados por fisissorção de N<sub>2</sub>.

As análises por reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRUV-VIS) indicaram que os espectros das nanopartículas metálicas (NPs) apresentam a banda de ressonância plasmônica, após ativação térmica em He e não são encontradas nas amostras frescas. É relatado que, uma vez que a síntese das nanopartículas de Au pelo método de deposição- precipitação devem passar por uma etapa de tratamento térmico, após o processo de secagem em temperatura ambiente, a ressonância plasmônica torna-se visível.

O aumento da carga metálica (de 0,3 a 3% m/m) nos materiais influenciou o desempenho catalítico, indicando uma forte dependência da atividade com o teor de Au, com maiores velocidades de formação por grama de Au aos produtos acetaldeído e acetato de etila no catalisador de menor carga (0,28Au/Zr). Além disso, as energias de ativação aparente e da reação direta foram determinadas e existe uma tendência de aumento na energia de ativação da reação direta e com o incremento das cargas metálicas.

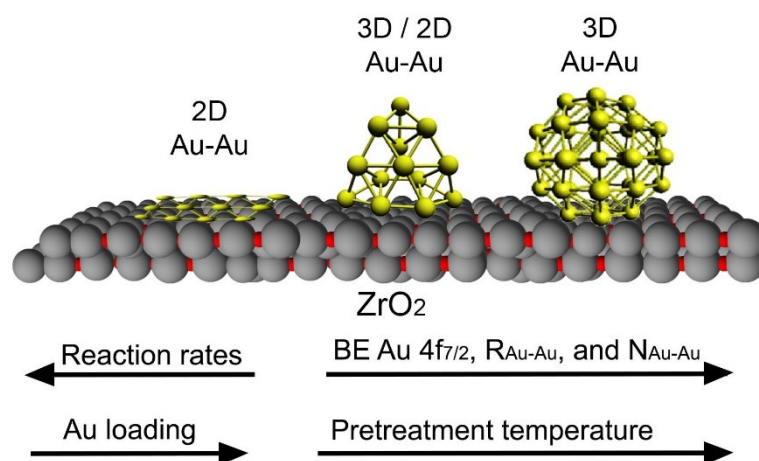
Estudos por DFT em modelos de clusters de Au ( $\text{Au}_3$  e  $\text{Au}_{13}$ ) demonstraram que a ativação do etanol deve ocorrer no suporte ( $\text{ZrO}_2$ ) e o processamento da reação na interface metal-suporte. O etóxi não apresenta estabilidade na  $\text{ZrO}_2$  e a reação não ocorreria na ausência de átomos de Au ou clusters. Portanto, foi proposto que a reação para a formação do acetaldeído deve ocorrer inicialmente na  $\text{ZrO}_2$  e os átomos de Au presentes na vizinhança promovem o processamento da reação. Ou seja, a reação de formação do acetaldeído deve ocorrer na interface Au/ $\text{ZrO}_2$ .

Em termos de reatividade dos clusters, existe uma dependência com a densidade eletrônica, que por sua vez está correlacionada ao número de coordenação de átomos e suas distâncias internucleares. Os números de coordenação de átomos de Au (3,85 para  $\text{Au}_{13}$ ) e suas distâncias internucleares entre os átomos de Au (2,71 Å para  $\text{Au}_{13}$ ) em agrupamentos 2D são menores do que em agrupamentos 3D (4,15 e 2,82 Å para  $\text{Au}_{13}$ ). A transição de geometrias do tipo 3D para bidimensional pode ocorrer através das etapas de adsorção.

A influência da temperatura de tratamento térmico foi avaliada, indicando que com o incremento (temperatura de 200 a 600°C) a atividade dos catalisadores reduz significativamente. Além disso, as energias de ativação foram determinadas e observa-se a correlação entre o aumento da energia de ativação com o aumento da temperatura de tratamento. É sugerido por estudos anteriores, que o aumento da temperatura causa mudanças importantes nas propriedades eletrônicas (medidas realizadas *in situ* por EXAFS e DRIFTS-CO) como aumento nas distâncias de ligação Au-Au e número de coordenação Au-Au, ocasionadas por uma possível reconstrução das nanopartículas após os tratamentos térmicos. As medidas por DRIFTS *in situ* em baixas temperaturas indicaram a presença da banda em torno de 2100  $\text{cm}^{-1}$  e atribuída ao CO adsorvido linearmente, porém, com o aumento da temperatura de ativação térmica, essa banda começa a ser suprimida com aparecimento da banda em torno de 2050  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última é atribuída ao CO adsorvido em ponte, favorecida em sítios de maior coordenação, o que pode explicar uma possível reconstrução com a diminuição de defeitos na superfície dos catalisadores e queda da atividade catalítica. Além disso, análises por XPS *in situ* para amostras de maior conteúdo de Au (1,45 a 5,01% $\text{m/m}$ ) indicaram uma forte influência na energia de

ligação com o conteúdo metálico e especialmente com a temperatura de tratamento térmico, correlacionando-se com os dados obtidos anteriormente para distância de ligação através de EXAFS *in situ* e demonstrando aumento na densidade eletrônica com menores distâncias de ligação  $R_{\text{Au-Au}}$  e maior atividade catalítica para a reação de desidrogenação do etanol.

Uma análise ultraestrutural das micrografias obtidas por microscopia de alta resolução para as amostras com conteúdo de  $\text{Au} < 1\%$  permitiram identificar a presença de átomos isolados com estruturas menores do que 20 Å, com configurações quase bidimensionais de clusters de Au e maiores do que 20 Å com configurações tridimensionais (nanopartículas). Nesse sentido, conforme estudado anteriormente, esses clusters de Au que sofrem mudança de estrutura entre 2D para 3D devem apresentar uma distância de ligação ao redor de 2,81 Å.



**Figura 49-** Esquema apresentado no artigo submetido em anexo resumindo as mudanças das propriedades eletrônicas e da atividade catalítica dos clusters para a reação de desidrogenação do etanol.

Fonte: Próprio autor

## 8 Conclusões

Os catalisadores de  $\text{Au/ZrO}_2$  foram seletivos e ativos ao acetaldeído e acetato de etila na reação de desidrogenação do etanol, apresentando elevada sensibilidade ao conteúdo metálico de Au e à temperatura de pré-tratamento térmico em Hélio. A combinação dos resultados obtidos através de FTIR por

adsorção de CO, MET, XPS e DFT revelaram que os parâmetros superficiais, estruturais e propriedades eletrônicas foram dependentes do carregamento metálico de Au e tratamento térmico. Entretanto, as propriedades catalíticas não são explicadas pelo tamanho médio das NPs de Au.

O acoplamento entre Au e ZrO<sub>2</sub> produziu um catalisador bifuncional com estudos teóricos indicando que a adsorção molecular do etanol e a formação do intermediário etóxido representou um caminho viável para a ativação do etanol no suporte ZrO<sub>2</sub>. A presença do etóxi na interface favorece a desidrogenação para acetaldeído na superfície do metal (Au).

Análises detalhadas das micrografias por MET indicaram a presença de átomos individuais de Au, clusters 2D e nanopartículas com diâmetros < 2nm nos catalisadores mais ativos com < 1%<sub>m/m</sub> de Au. A atividade catalítica para a desidrogenação e formação do acetato de etila apresentou valores similares para E<sub>app</sub>, indicando que estas reações são controladas por etapas similares. Em ambas as reações, a atividade específica diminuiu com o incremento da temperatura de tratamento térmico e acompanhadas por um incremento da E<sub>app</sub>. Sendo assim, a presença de sítios ativos de baixa coordenação nos catalisadores de Au implicaram em um aumento da densidade eletrônica em menores temperaturas e aumento da atividade catalítica.

## Referências Bibliográficas

ABDIL-PEDERSEN, F.; ANDERSON, M. P. CO adsorption energies on metals with correction for high coordination adsorption sites- A density functional study. **Surf. Sci.** 601, p. 1747-1753, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/>. Acesso em 10 de março de 2020.

AKITA, T.; TANAKA, K.; KOHYAMA, M.; HARUTA, M. "Analytical TEM Study on Structural Changes of Au Particles on Cerium Oxide Using a Heating Holder." **Catal. Today**, 122: 233, 2007.

AKITA, T.; TANAKA, K.; KOHYAMA, M. TEM and HAADF-STEM study of the structure of Au nano-particles on CeO<sub>2</sub>. **J. Mater Sci**, 43, p.3917-3922, 2008.

AHLRICH, R.; BAR, M.; HASER, M.; HORN, H.; KOLMEL, C. "Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole". **Chem. Phys. Lett.** ,162: 165–169, 1989.

AIZAWA, H.; TSUNYUKI. First- principles study of CO bonding to Pt (111): validity of the Blyholder model. **Surf. Sci. Lett.**, 399, p. 1364-1370; 1998.



- ALSHAMMARI, A. S. "Heterogeneous Gold Catalysis : From Discovery to Applications". **Catal. Rev.**, 9, 2019.
- ANDRADE, R. L.; HORI, C. E.; SATO, A. G.; OLIVEIRA, K. D. "Thermodynamic Assessment of Ethyl Acetate Production via Ethanol Dehydrogenation." **Biomass Convers. Biorefinery.**, 7: 59, 2016.
- AMENOMIYA, Y. "Methanol synthesis from carbon dioxide + hydrogen . Copper- based binary and ternary catalysts." **Appl. Catal.** , 30: 57–68,1987.
- BACHILLER-BAEZA, B.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia. *Langmuir*, 3556, 14, p. 3556-3564,1998.
- BALAT, M.; BALAT, H. "Recent trends in global production and utilization of bio- ethanol fuel." **Appl Energy.**, 86: 2273–82, 2009.
- BAMWENDA, G. R.; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTA, M. "The Influence of the Preparation Methods on the Catalytic Activity of Platinum and Gold Supported on TiO<sub>2</sub> for CO Oxidation." **Catal. Letters**, 44: 83, 1997.
- BARTEY, G. J. J.; BURCH, R. "Investigation of the dispersion of supported copper catalysts by oxygen adsorption and nitrous oxide decomposition". **Appl. Catal.**,43: 141–153, 1988.
- BELEVANTSEV, V. I.; KOLONIN, C. K.; RYAHOVSKAYA ,S. K. R. "Hydrolysis of the AuCl<sub>4</sub> – ion in the Range 21–90°C". **Russ. J. Inorg. Chem.**,17: 1303-1306, 1972.
- BECKE, A. D. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange". **J. Chem. Phys.**,98 : 5648–5652, 1993.
- BHAKTA, M. A.; TAYLOR, H. A. "Sites for Dehydrogenation of Formic Acid on Gold". **J. Chem. Phys.**, 44, p. 1264, 1966.
- 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, p.8926, 2012.
- BI, Q.-Y.; LIN, J.-D.; LIU, Y.-M.; HE, H.-Y.; HUANG, F.-Q.; CAO, Y. "Gold Supported on Zirconia Polymorphs for Hydrogen Generation from Formic Acid in Base-Free Aqueous Medium." **J. Power Sources**, 328: 463, 2016.
- BIANCHI, D.; CHAFIK, T.; KHALFALLAH, M.; TEICHNER, S. J. Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: III. Adsorption of carbon monoxide on copper containing solids. **Appl. Catal. A Gen.**, v.112, p.57-73, 1994.
- BLYHOLDER, G. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. **J. Phys. Chem.** V. 68, 10, p. 2772- 2777, 1964.
- BOCCUZZI, F.; CHIORINO, A; MANZOLI, M.; LU, P.; AKITA, T.; ICHIKAWA, S.; HARUTA, M. "Au/TiO<sub>2</sub> Nanosized Samples: A Catalytic, TEM, and FTIR Study of the Effect of Calcination Temperature on the CO Oxidation." **J. Catal.**, 202: 256, 2001.
- BOKHOVEN, J. A. van. Catalysis by Gold: Why Size Matters. **Chimia**, 63, p. 257-260, 2009.

- BOND, G. C. "Catalysis by metals". **Academic Press in London**, New York, 519p., 1962.
- BOND, C.; SERMON, A.; WELLS, B. "Hydrogenation over Supported Gold Catalysts." **J.C.S. Chem. comm.**, 444, 1973.
- BOND, G. C.; THOMPSON, D. T. "Catalysis by Gold". **Catal. Rev.**, 41: 319- 388, 1999.
- BOND, G.; THOMPSON, D. "Gold-Catalysed Oxidation of Carbon Monoxide." **Gold Bull.**, 33: 41, 2000.
- BORONAT, M.; CORMA, A.; ILLAS, F.; RADILLA, J.; RÓDENAS, T.; SABATER, M. J. "Mechanism of selective alcohol oxidation to aldehydes on gold catalysts: Influence of surface roughness on reactivity". **J. Catal.**, 278: 50-58, 2011.
- BORONAT, M.; LEYVA-PEREZ, A.; CORMA, A. "Theoretical and Experimental Insights into the Origin of the Catalytic Activity of Subnanometric Gold Clusters: Attempts to Predict Reactivity with Clusters and Nanoparticles of Gold". **Acc. Chem. Res.**, 47: 834-844, 2014.
- BOYD, D.; GOLUNSKI, S.; HEARNE, G. R.; MAGADZU, T.; MALLICK, K.; RAPHULU, M. C.; VENUGOPAL, A.; SCURRELL, M. S. "Reductive Routes to Stabilized Nanogold and Relation to Catalysis by Supported Gold." **Appl. Catal. A Gen.**, 292: 76, 2005.
- BREEN, J. P.; ROSS, J. R. H. "Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts". **Catal. Today**, 51: 521-533, 1999.
- BRUST, M.; KIELY, C. "Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review". **Colloids Surf A: Phys Eng Aspects.**, 202: 175-186, 2002.
- CERRATO, G. A surface study of monoclinic zirconia (m-ZrO<sub>2</sub>). **Surf. Sci.**, v.377-379, p. 50-55, 1997.
- CHAKAROVA, K.; MIHAYLOV, M.; IVANOVA, S.; CENTENO, M.A.; HADJIIVANOV, K. Well- defined negatively charged gold carbonyls on Au/SiO<sub>2</sub>. **J. Phys. Chem. C**, 2123, p.115, 2011.
- CHANG, C. K.; CHEN, Y. J.; YEH, C. T. "Characterizations of alumina- supported gold with temperature- programmed reduction". **Appl. Catal. A.**, 174:13-23, 1998.
- CHAZIN, E. L. Ethyl Acetate (CAS No. 141-78-6). **Revista Virtual de Química**, v. 4, 2012.
- CHEN, W., ZHANG, J., CAI, W. "Sonochemical preparation of Au, Ag, Pd/SiO<sub>2</sub> mesoporous nanocomposites". **Scr. Mater.**, 48, 2, 1061-1066, 2003.
- CHEN, M., GOODMAN, D. W. "Catalytically active gold: From nanoparticles to ultrathin films". **Acc. Chem. Res.**, 39: 739-746, 2006.
- CHRISTENSEN, C. H.; JØRGENSEN, B.; RASS-HANSEN, J.; EGEBLAD, K.; MADSEN, R.; KLITGAARD, S. K.; HANSEN, S. M.; HANSEN, M. R.; ANDERSEN, H. C.; RIISAGER, A. "Formation of Acetic Acid by Aqueous-Phase Oxidation of Ethanol with Air in the Presence of a Heterogeneous Gold Catalyst." **Angew. Chemie**, 45: 4648, 2006.

CIRINO, G. A.; VERDOCK, P.; MANSANO, R. D.; NETO, L. G. **International Conference and Packaging**. Pirenópolis, GO, Brasil, 140p., 2001.

COLLEY, S. W.; TABATABAEI, J.; WAUGH, K. C.; WOOD, M. A. "The Detailed Kinetics and Mechanism of Ethyl Ethanoate Synthesis over a Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst." **J. Catal.**, 236: 21, 2005.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Ficha de Informação Toxicológica: Acetaldeído. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br>. Acesso em 20/09/2021.

COSIMO, J. I. D. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. **J. Catal.**, v. 178, p. 499-510, 1998.

DEBECKER, D. P.; MUTIN, P. H. "Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts". **Chem. Soc. Rev.**, 41: 3624–3650, 2012.

DEMIRBAS, A. "Progress and recent trends in biofuels". **Prog Energy Combust Sci.**, 33:1–18, 2007.

DEMIRBAS, A. "Biofuels securing the planet's future energy needs". **Energy Convers Manag.**, 50:2239–49, 2009.

DEMIRBAS, A. "Competitive liquid biofuels from biomass". **Appl Energy.**, 88:17–28, 2011.

DIMITRATOS, N.; LOPEZ-SANCHES, J. A.; ANTHONYKUTTY, J. M.; BRETT, G.; CARLEY, A. F.; TIRUVALAM, R. C.; HERZING, A.; KIELY, C. J.; KNIGHT, D. W.; HUTCHINGS, G. J. "Oxidation of glycerol using gold-palladium alloy-supported nanocrystals". **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 11:4952–4961, 2009.

DOZZI, M. V.; PRATI, L.; CANTON, P.; SELLI, E. "Effects of gold nanoparticles deposition on the photocatalytic activity of titanium dioxide under visible light". **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 11: 7171–7180, 2009.

DU, X.; FU, N.; ZHANG, S.; CHEN, C.; WANG, D.; LI, Y. "Au/CuSiO<sub>3</sub> Nanotubes: High-Performance Robust Catalysts for Selective Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde." **Nano Res.**, 9: 2681, 2016.

DUTIA, P. "Ethyl Acetate: A Techno- Commercial Profile". **Chem. Weekly Bombay.**, 49:179–186, 2004.

EDWARDS, J. K.; SOLSONA, B. E.; LANDON, P.; CARLEY, A. F.; HERZING, A.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. "Direct synthesis of hydrogen peroxide from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using TiO<sub>2</sub>- supported Au-Pd catalysts". **J. Catal.**, 236: 69-79, 2005.

ERNI, R. **Aberration- Corrected Imaging in Transmission Electron Microscopy: An Introduction**. 2ed. Imperial College Press, 432p., 2015.

EVANOFF, C. G. Size-controlled synthesis of nanoparticles. 2. measurement of extinction, scattering, and absorption cross sections. **J. Phys. Chem. B.**, 108: 13957–13962, 2004.

FAHLMAN, B. D. "What is Materials Chemistry?". **Springer**, Netherlands, 2011.

FERNANDEZ, E. M.; SOLER, J. M.; GARZÓN, I. L.; BALBÁS, L. C. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters. **Phys. Rev. B.**, 70, p.165403, 2004.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Cpc**, 74–98, 2009.

FIGUEIREDO, N. M.; SERRA, R.; MANNINEN, N. K.; CAVALEIRO, A. "Production of Au clusters by plasma gas condensation and their incorporation in oxide matrixes by sputtering". **Applied Surface Science**: 440: 144- 152, 2018.

FREITAS, I. C.; DAMYANOVA, S.; OLIVEIRA, D. C.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. "Effect of Cu Content on the Surface and Catalytic Properties of Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for Ethanol Dehydrogenation." **J. Mol. Catal. A Chem.**, 381: 26, 2014.

FREITAS, I. C.; GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; MARQUES, C. M. P. "The Effect of Ag in the Cu/ZrO<sub>2</sub> Performance for the Ethanol Conversion." **Top. Catal.**, 59: 357, 2016.

FRISCH, M. J.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; et al., J. B. Foresman, and D. J. Fox Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2016.

FU, Q.; SALTSBURG, H.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. "Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts." **Science**, 301: 935, 2003.

GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. "Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries". **J. Braz. Chem. Soc.**, 25: 2229, 2014.

GASPAR, A. B.; ESTEVES, A. M. L.; MENDES, F. M. T.; BARBOSA, F. G.; APPEL, L. G. "Chemicals from ethanol—The Ethyl Acetate One-Pot Synthesis." **Appl. Catal. A Gen.**, 363: 109, 2009.

GASPAR, A. B.; BARBOSA, F. G.; LETICHEVSKY, S.; APPEL, L. G. "The One-Pot Ethyl Acetate Syntheses: The Role of the Support in the Oxidative and the Dehydrogenative Routes." **Appl. Catal. A Gen.**, 380: 113, 2010.

GONZALEZ-YAÑEZ, E. O.; FUENTES, G. A.; HERNÁNDEZ-TERÁN, M. E.; FIERRO-GONZALEZ, J. C. "Influence of Supported Gold Particles on the Surface Reactions of Ethanol on TiO<sub>2</sub>." **Appl. Catal. A Gen.**, 464–465: 374, 2013.

GOSZER, K.; BISCHOF, H. The decomposition of hydrogen peroxide on silver- gold alloys. **J. Catal.**, v. 32, p. 175-182, 1974.

GUAN, Y.; HENSEN, E. J. M. "Ethanol Dehydrogenation by Gold Catalysts: The Effect of the Gold Particle Size and the Presence of Oxygen." **Appl. Catal. A Gen.**, 361: 49, 2009.

GUZMAN, J.; GATES, B. C. "A Mononuclear Gold Complex Catalyst Supported on MgO: Spectroscopic Characterization during Ethylene Hydrogenation Catalysis." **J. Catal**, 226: 111, 2004.

HAGGIN, J. "New processes target methanol production, off-gas cleaning". **Chem. Eng. News**, 72: 28–36, 1994.

HAN, Y.; ZHU, J. "Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts." **Top. Catal.**, 56: 1525, 2013.

HANWELL, M.D.; CURTIS, D.E.; LONIE, D.C. "Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform". **J Cheminform**, 4: 17 (2012).

HARDY, J. G.; ROBERTS, M. W. Mechanism of the catalytic decomposition of methanol on gold filaments. **Chem. Commun.**, v.147, 10, p. 494-495.

HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H. "Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature Far Below 0°C." **Chemistry Lett.**, 16: 405, 1987.

HARUTA, M.; TSUBOTA, S.; KOBAYASHI, T.; KAGEYAMA, H.; GENET, M. J.; DELMON, B. "Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>". **J. Catal.**, 144: 175- 192, 1993.

HARUTA, M. "Size-and Support-Dependency in the Catalysis of Gold." **Catal. Today**, 36: 153, 1997.

HARUTA, M. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. **Cattech**, 6, p. 102-115, 2002.

HARUTA, M. "Nanoparticulate Gold Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation." **J. New Mater. Electrochem. Syst.**, 7: 163, 2004.

HERTL, W. "Surface Chemistry of Zirconia Polymorphs." **Langmuir**, 5: 96, 1989.

HUTCHINGS, G. J. "Vapor Phase Hydrochlorination of Acetylene: Correlation of Catalytic Activity of Supported Metal Chloride Catalysts." **J. Catal.**, 96: 292, 1985.

HUTCHINGS, G. J.; HARUTA, M. "A Golden Age of Catalysis: A Perspective." **Appl. Catal. A Gen.**, 291: 2, 2005.

INAMI, S. H.; WOOD, B. J.; WISE, H. Isomerization and dehydrogenation of butane catalyzed by noble metals and their alloys. **J. Catal.**, v.13, 4, p. 397-403, 1969.

INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 237, p. 53–61, 2002a.

INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol carried out under pressure. **J. Catal.**, v. 212, p. 207–215, 2002b.

INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S.; ICHIKAWA, N. "Effective Formation of Ethyl Acetate from Ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O Catalyst." **J. Mol. Catal. A Chem.**, 216: 147, 2004.

IVANOVA, S.; PETIT, C.; PITCHON, V. "A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support". **Appl. Catal. A: Gen.**, 267: 191- 201, 2004.

IVANOVA, S.; PITCHON, V.; PETIT, C. "Application of the Direct Exchange Method in the Preparation of Gold Catalysts Supported on Different Oxide Materials." **J. Mol. Catal. A Chem.**, 256: 278, 2006.

IWASA, N.; TAKEZAWA, N. IWASA "Reforming of Ethanol- Dehydrogenation to Ethyl Acetate and Steam Reforming To Acetic Acid over Copper-Baed Catalysts-." **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 64: 2619, 1991.

JAENICKE, S.; CHUAH, G. K.; RAJU, V.; NIE, Y. T. "Structural and Morphological Control in the Preparation of High Surface Area Zirconia." **Catal. Surv. from Asia**, 12: 153, 2008.

JAIN, P. K. A DFT-Based Study of the Low-Energy Electronic Structures and Properties of Small Gold Clusters. **Struct. Chem**, 16, p. 421-426, 2005.

JENTYS, A. Estimation of mean size and shape of small particles by EXAFS. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 1, p. 4059-4063, 1999.

JIN, R. "Quantum sized, thiolate-protected gold nanoclusters". **Nanoscale.**, 2: 343–362, 2010.

JØRGENSEN, B.; EGHOLM CHRISTIANSEN, S.; DAHL THOMSEN, M. L.; CHRISTENSEN, C. H. "Aerobic Oxidation of Aqueous Ethanol Using Heterogeneous Gold Catalysts: Efficient Routes to Acetic Acid and Ethyl Acetate." **J. Catal.**, 251: 332, 2007.

JUNG, K. T.; BELL, A. T. The Effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia in CO oxidation. **Catal. Comm.**, 5, p. 537, 2004.

KEGNAES, S.; MIELBY, J.; MENTZEL, U. V; CHRISTENSEN, C. H.; RIISAGER, A. "Formation of Imines by Selective Gold-Catalysed Aerobic Oxidative Coupling of Alcohols and Amines under Ambient Conditions." **Green Chem.**, 12: 1437, 2010.

KIM, S. J.; JUNG, S. M.; PARK, Y. C.; PARK, K. "Lipase catalyzed transesterification of soybean oil using ethyl acetate, an alternative acyl acceptor". **Biotechnol Bioprocess Eng.**, 12: 441–445, 2007.

KNELL, A.; BARNICKEL, P.; BAIKER, A.; WOKAUN, A. "CO Oxidation over Au/ZrO<sub>2</sub> Catalysts: Activity, Deactivation Behavior, and Reaction Mechanism." **J. Catal.**, 137: 306, 1992.

KNICKELBEIN, M. B. "Reactions of transition metal clusters with small molecules". **Annu. Rev. Phys. Chem.**, 50: 79-115, 1999.

KOHN, W.; SHAM, L. J. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". **Phys. Rev.**, 140: A1133--A1138, 1965.

KOPPEL, R. A.; BAIKER, A.; WOKAUM, A. "Copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide: Influence of preparation variables on structural and catalytic properties of catalysts". **Appl. Catal. A: Gen.**, 84: 77–102, 1992.

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. "Anhydrous ethanol: a renewable source of energy". **Renew Sustain Energy Rev.**, 14: 1830–44, 2010.

LACERDA, C. R. Síntese direta do acetato de etila a partir do etanol sobre catalisadores de Au, Cu e AuCu suportados em zircônia monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>). Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2018.

LEE, C.; YANG,.; PARR, R. G. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". **Phys. Rev. B.**, 37: 785–789, 1988.

- LI, J.; CHEN, J.; SONG, W.; LIU, J.; SHEN, W. "Influence of Zirconia Crystal Phase on the Catalytic Performance of Au/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Low-Temperature Water Gas Shift Reaction." **Appl. Catal. A Gen.**, 334: 321, 2008.
- LI, L.; LARSEN, A. H.; ROMERO, N. A.; MOROZOV, V. A.; GLINSVAD, C.; ABILD-PEDERSEN, F.; GREELEY, J.; JACOBSEN, K. W.; NØRKOV, J. K. Investigation of Catalytic Finite- Size- Effects of Platinum Metal Clusters. **J. Phys. Lett.**, 4, p. 222-226, 2013.
- LI, W.; HUANG, H.; LI, H.; ZHANG, W.; LIU, H. "Facile Synthesis of Pure Monoclinic and Tetragonal Zirconia Nanoparticles and Their Phase Effects on the Behavior of Supported Molybdena Catalysts for Methanol-Selective Oxidation." **Langmuir**, 24: 8358, 2008.
- LIN, S., VANNICE, M. A. "Gold dispersed on TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>: Adsorption properties and catalytic behavior in hydrogenation reactions". **Catal. Lett.**, 10: 47–61, 1991.
- LINK, S.; El-Sayed, M. "Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods". **J. Phys. Chem. B.**, 103: 8410, 1999.
- LIU, L.; CORMA, A. "Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles". **Chem. Rev.**, 118: 4981- 5079, 2018.
- LIU, P.; HENSEN, E. J. M. "Highly Efficient and Robust Au/MgCuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for Gas-Phase Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde." **J. Am. Chem. Soc.**, 135: 14032, 2013.
- LIU, P.; ZHU, X.; YANG, S.; LI, T.; HENSEN, E. J. M. "On the Metal–support Synergy for Selective Gas-Phase Ethanol Oxidation over MgCuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Supported Metal Nanoparticle Catalysts." **J. Catal.**, 331: 138, 2015.
- LIU, P.; LI, T.; CHEN, H.; HENSEN, E. J. M. "Optimization of Au<sup>0</sup>–Cu<sup>+</sup> Synergy in Au/MgCuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalysts for Aerobic Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde." **J. Catal.**, 347: 45, 2017.
- LOPEZ-SANCHES, J.A.; DIMITRATOS, N.; MIEDZIAK, P.; NTAINJUA, E.; EDWARDS, J.K.; MORGAN, D.; CARLEY, A.F.; TIRUVALAM, R.; KIELY, C.J.; HUTCHINGS, G.J. "Au-Pd supported nanocrystals prepared by a sol immobilisation technique as catalysts for selective chemical synthesis". **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 10: 1921–1930, 2008.
- LOPEZ, O. W. P. Desenvolvimento de catalisadores, modelagem cinética e modelagem de reator para a desidrogenação do 2- butanol. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2001.
- MA, Z.; OVERBURY, S. H.; Dai, S. "Gold Nanoparticles as Chemical Catalysts". In **Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives**; Lukehart, C. M., Scott, R. A., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 247–266, 2008.
- MANZOLI, M.; CHIORINO, A.; BOCCUZZI, F. FTIR Study of nanosized gold on ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. **Surf. Sci.**, 377, p. 532-535, 2003.
- MARTIN, T. P. "Shells of atoms". **Phys. Rep.**, 273: 199- 241, 1996.
- MASTALIR, A. et al. Steam reforming of metanol over Cu/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts: a kinetic study. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 464-475, 2005.

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

MERCHANT RESEARCH & CONSULTING LTD, 2022. Disponível em: <http://www.mcgroup.co.uk> . Acesso em 15 de dezembro de 2022.

MERGA, G.; WILSON, R.; LYNN, G.; MILOSAVLJEVIC, B.; MEISEL, D. "Redox Catalysis on "naked" silver nanoparticles". **J Phys Chem C.**, 111: 12220–12206, 2007.

MEYER, R.; LEMIRE, C.; SHAIKHUTDINOV, S. K.; FREUND, H.-J. "Surface Chemistry of Catalysis by Gold." **Gold Bull.**, 37: 72, 2004.

MIELBY, J.; ABILDSTROM, J. O.; WANG, F.; KASAMA, T.; WEIDENTHALER, C.; KEGNOES, S. "Oxidation of Bioethanol Using Zeolite-Encapsulated Gold Nanoparticles." **Angew. Chemie.**, 53: 12513, 2014.

MIHAYLOV, M.; KNOZINGER, H.; HADJIIVANOV, K.; GATES, B. C. Characterization of the oxidation states of supported gold species by IR spectroscopy of adsorbed CO. **Chemie-Ingenieur-Technik**, 795, p.79, 2007.

MILLER, J. T.; KROPF, A. J.; ZHA, Y.; REGALBUTO, J. R.; DELANNOY, L.; LOUIS, C.; BUS, E.; VAN BOKHOVEN, J. A. "The Effect of Gold Particle Size on Au{single bond}Au Bond Length and Reactivity toward Oxygen in Supported Catalysts." **J. Catal.**, 240: 222, 2006.

MODI, M. K.; REDDY, J. R. C.; RAO, B. V. S. K.; PRASAD, R. B. N. "Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor". **Bioresour Technol.**, 98 :1260–1264, 2007.

MOREAU, F.; BOND, G. C.; TAYLOR, A. O. "Gold on Titania Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide: Control of pH during Preparation with Various Gold Contents." **J. Catal.**, 231: 105, 2005.

MORI, T.; HEGMANN, T. Determination the composition of gold nanoparticles: a compilation of shapes, sizes, and calculations using geometric considerations. **J. Nanopart Res**, 18, p.295, 2016.

MUSSATO, S. I.; DRAGONE, G.; GUIMARÃES, P. M.; SILVA, J. P.; CARNEIRO, L. M.; ROBERTO, I. C.; et al. "Technological trends, globalmarket and challenges of bio-ethanol production". **Biotechnol Adv.**, 28: 817–30, 2010.

NAITO, S.; TANIMOTO, M. "Mechanism of Deuterium Addition and Exchange of Propene over Silica-Supported Gold and Silver Catalysts." **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, 84: 4115, 1998.

NECHAYEV ,Y. A.; ZVONAREVA, G. V. **Geokhimiya**, 6: 919, 1983.

NIELSEN, I. S.; TAARNING, E.; EGEBLAD, K.; MADSEN, R.; CHRISTENSEN, C. H. "Direct Aerobic Oxidation of Primary Alcohols to Methyl Esters Catalyzed by a Heterogeneous Gold Catalyst." **Catal. Letters.**, 116: 35, 2007.

NIVEN, R. K. "Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article". **Renew Sustain Energy Rev.**; 9: 535–55, 2005.



NOUAILHAT, A. "An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology". **Wiley**, London, 2010.

NØRSKOV, J. K.; STUDD, F.; ABILD-PEDERSEN, F. T. B. Fundamentals Concepts in Heterogeneous Catalysis, **Jhon Willey & Sons, New Jersey**, 2014.

OLIVEIRA, M.; UGARTE, D.; ZANCHET, D.; ZARBIN, A. "Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiolstabilized silver nanoparticles". **J Colloid Interface Sci.**, 292: 429–435, 2005.

ORAS, S.; VLASSOV, S.; POLYAKOV, B.; ANTISOV, M.; LOHMUS, R.; MOUGIN, K. "The effect of heat-treatment on morphology and mobility of Au nanoparticles". **Beilstein J. Nanotechnol.**, 11: 61-67, 2020.

OSMARI, A. T. Efeito do tamanho de partículas de Cu nas propriedades estruturais e eletrônicas e suas correlações com propriedades catalíticas na desidrogenação do etanol em Cu/SiO<sub>2</sub>. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2019.

PARK, E. D.; LEE, J. S. "Effects of Pretreatment Conditions on CO Oxidation over Supported Au Catalysts." **J. Catal.**, 186: 1, 1999.

PARKS, G. A. "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems." **Chem. Rev.**, 65: 177, 1965.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8ed. McGraw-Hill: New York, 2735p., 2008.

PESHTEVICKII, V. I.; BELEVANTSEV, I. V. ; KURBATOVA, V.I. **Zh. Neorg. Chim.**, 16: 1898, 1971.

PESTRYAKOV, A.; LUNIN, V. V.; KHARLANOV, A. N.; KOCHUBEY, D. I.; BOGDANCHIKOVA, N.; STAKHEEVE, A. Y. "Influence of modifying additives on electronic state of supported gold". **J. Mol. Struct.** 642: 129- 136, 2002.

PESTRYAKOV, A.; TUZOVSKAYA, I.; SMOLENTSEVA, E.; BOGDANCHIKOVA, N.; JENTOFT, F. C.; KNOP-GERICKE, A. "Formation of gold nanoparticles in zeolites". **Int. J. Mod. Phys.** ,19: 2321- 2326, 2005.

PRATI, L.; ROSSI, M. "Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols. **J. Catal.**, 176: 552-560, 1988.

PROTASOVA, L. N.; REBROV, E. V.; SKELTON, H. E.; WHEATLEY, A. E. H.; SCHOUTEN, J. C. "A Kinetic Study of the Liquid-Phase Hydrogenation of Citral on Au/TiO<sub>2</sub> and Pt-Sn/TiO<sub>2</sub> Thin Films in Capillary Microreactors." **Appl. Catal. A Gen.**, 399: 12, 2011.

RADNIK, J.; MOHR, C.; CLAUS, P. On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 5, 172-177, 2003.

RHODES, M. D.; BELL, A. T. The Effects of Zirconia Morphology on Methanol Synthesis from CO and H<sub>2</sub> over Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts". **J. Catal.**, 233: 198–209, 2005.

RIBEIRO, C. M. Catalisadores Au/m-ZrO<sub>2</sub> aplicados na conversão direta do etanol em acetato de etila: Efeito do grau de recobrimento do suporte nas propriedades catalíticas. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, 2018.

RIBEIRO, N. F. P.; MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A. C. C.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. Selective CO oxidation with nano gold particles-based catalysts and ZrO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. A Gen.*, 347, 62, 2008.

RICO, J. A. P.; MERCEDES, S. S. P.; SAUER, I. L. "Genesis and consolidation of the Brazilian bioethanol: A review of policies and incentive mechanisms". **Renew Sustain Energy Rev.**, 14: 1874- 1887, 2010.

RO, I.; LIU, Y.; BALL, M. R.; JACKSON, D. H. K.; CHADA, J. P.; SENER, C.; KUECH, T. F.; MADON, R. J.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. The role of the Cu-ZrO<sub>2</sub> interfacial sites for ethanol conversion to ethyl acetate and methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. **ACS Catalysis**, 6: 7040-7050, 2016.

ROBERTS, M. W.; STEWART, T. I. *Chemisorption and Catalysis*, ed. P. Hepple, **Institute of Petroleum, London**, p.16, 1972.

ROBERTSON, A. J. B. "**Catalysis of Gas Reactions by Metals**". Logos, London, 1970.

ROJAS, H.; DÍAZ, G.; MARTÍNEZ, J. J.; CASTAÑEDA, C.; GÓMEZ-COTÉS, A.; ARENAS-ALATORRE, J. Hydrogenation of  $\alpha$ - $\beta$ -unsaturated carbonyl compounds over Au and Ir supported on SiO<sub>2</sub>. **J. Mol. Catal. A. Chem.**, 122, p.363-364, 2012.

ROTTIG, A.; WENNING, L.; BROKER, D.; STEINBUHEL, A. "Fatty acid alkyl esters: perspectives for production of alternative biofuels". **Appl Microbiol Biotechnol.**, 85:1713–1733, 2010.

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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." **J. Phys. Chem. C.**, 113: 8194, 2009.

RUSSEL, J. B. *Química Geral- Volume 1*. **Ed. Pearson Universidades**, UK, 1994.

SALAMA, T.; SHIDO, T.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. "EXAFS/XANES, XDR, and UV-Vis Characterization of Intrazeolitic Gold (I) Prepared by Monolayer Dispersion of AuCl<sub>3</sub> inside Na- Y Zeolite" **J. Phys Chem.**, 100: 3688, 1996.

SÁNCHEZ, A. B.; HOMS, N.; FIERRO, J. L. G.; DE LA PISCINA, P. R. "New Supported Pd Catalysts for the Direct Transformation of Ethanol to Ethyl Acetate under Medium Pressure Conditions." **Catal. Today**, 107–108: 431, 2005.

SÁNCHEZ, A. B.; HOMS, N.; MIACHON, S.; DALMON, J.; FIERRO, J. L. G.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P. "Direct Transformation of Ethanol into Ethyl Acetate through Catalytic Membranes Containing Pd or Pd-Zn: Comparison with Conventional Supported Catalysts." **Green Chem.**, 13: 2569, 2011.

SANTACESARIA, E.; CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; DI SERIO, M. "Ethanol Dehydrogenation to Ethyl Acetate by Using Copper and Copper Chromite Catalysts." **Chem. Eng. J.**, 179: 209, 2012.

SATO, A. G.; VOLANTI, D. P.; DE FREITAS, I. C.; LONGO, E.; BUENO, J. M. C. "Site-Selective Ethanol Conversion over Supported Copper Catalysts." **Catal. Commun.**, 26: 122, 2012.

SATO, A. G.; VOLANTI, D. P.; MEIRA, D. M.; DAMYANOVA, S.; LONGO, E.; BUENO, J. M. C. "Effect of the ZrO<sub>2</sub> Phase on the Structure and Behavior of Supported Cu Catalysts for Ethanol Conversion." **J. Catal.**, 307: 1, 2013.

SCHUBERT, M. M.; VENUGOPAL, A.; KAHLICH, M.J.; PLZAK, V.; BEHM, R.J. Influence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> on the selective CO oxidation in H<sub>2</sub>- Rich gases over Au/a-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **J. Catal.**, 32, p.222, 2004.

SCHWARTZ, V.; MULLINS, D. R.; YAN, W.; CHEN, B.; DAI, S.; OVERBURY, S. H. "XAS study of Au supported on TiO<sub>2</sub>: Influence of oxidation state and particle size on catalytic activity". **J. Phys. Chem. B.**, 108: 15782-15790, 2004.

SENNEWALD, K.; VOGT, W.; GLASER, H. "Process for the preparation of vinyl acetate". **Patent DE1244766B**, 20 July, 1967.

SHARMA, A.S.; KAUR, H.; SHAH, D. "Selective oxidation of alcohols by supported gold nanoparticles: Recent advances". **RSC Adv.**, 6: 28688–28727, 2016.

SHEN, Y.; YANG, X.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHU, H.; GAO, L.; JIA, M. "The States of Gold Species in CeO<sub>2</sub> Supported Gold Catalyst for Formaldehyde Oxidation." **Appl. Catal. B Environ.**, 79: 142, 2008.

SIGNORETTO, M.; MENEGAZZO, F.; CONTESSOTTO, L.; PINNA, F.; MANZOLI, M.; BOCCUZZI, F. "Au/ZrO<sub>2</sub>: An Efficient and Reusable Catalyst for the Oxidative Esterification of Renewable Furfural." **Appl. Catal. B Environ.**, 129: 287, 2013.

SIMAKOVA, O. A.; SOBOLEV, V. I.; KOLTUNOV, K. Y.; CAMPO, B.; LEINO, A. R.; KORDÁS, K.; MURZIN, D. Y. "Double-Peak" Catalytic Activity of Nanosized Gold Supported on Titania in Gas-Phase Selective Oxidation of Ethanol." **Chem. Cat. Chem.**, 2: 1535, 2010.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ed. Rio de Janeiro: LCT, 697p., 2000.

SMOLENTSEVA, E.; PESTRYAKOV, A. N.; BOGDANCHIKOVA, N.; SIMAKOV, A.; AVALOS, M.; FARIAS, M.; DIAZ, J.; GURIN, V.; TOMPOS, A. **Int. J. Mod. Phys.**, 19: 2496, 2005.

SO, M. H.; LIU, Y.; HO, C. M.; CHE, C. M. "Graphite-Supported Gold Nanoparticles as Efficient Catalyst for Aerobic Oxidation of Benzylic Amines to Imines and N-Substituted 1,2,3,4- Tetrahydroisoquinolines to Amides: Synthetic Applications and Mechanistic Study." **Chem. - An Asian J.**, 4: 1551, 2009.

SOBOLEV, V. I.; KOLTUNOV, K. Y.; SIMAKOVA, O. A.; LEINO, A. R.; MURZIN, D. Y. "Low Temperature Gas-Phase Oxidation of Ethanol over Au/TiO<sub>2</sub>." **Appl. Catal. A Gen.**, 88: 433–434, 2012.

SOBOLEV, V. I.; KOLTUNOV, K. Y. "Gas-Phase Oxidation of Alcohols with O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O Catalyzed by Au/TiO<sub>2</sub>: A Comparative Study." **Catal. Letters**, 145: 583, 2014.

SOLSONA, B.; GARCÍA, T.; HUTCHINGS, G. J.; TAYLOR, S. H.; MAKKEE, M. "TAP reactor study of the deep oxidation of propane using cobalt oxide and gold-containing cobalt oxide catalysts". **Appl. Catal. A.**, 365: 222–230, 2009.

SONG, L.; CAO, X.; LI, L. "Engineering Stable Surface Oxygen Vacancies on ZrO<sub>2</sub> by Hydrogen- Etching Technology: An Efficient Support of Gold Catalysts for Water-Gas Shift Reaction". **ACS Appl. Mater. Interfaces**:10, 31249–31259, 2018.

SOUZA, K. R.; DE LIMA, A. F. F.; DE SOUSA, F. F.; APPEL, L. G. "Preparing Au/ZnO by Precipitation-Deposition Technique." **Appl. Catal. A Gen.**, 340: 133, 2008.

SUN, K. Q.; LUO, S. W.; XU, N.; XU, B. Q. "Gold Nano-Size Effect in Au/SiO<sub>2</sub> for Selective Ethanol Oxidation in Aqueous Solution." **Catal. Letters**, 124: 238, 2008.

TABAKOVA, T.; IDAKIEV, V.; ANDREEVA, D.; MITOV, I. "Influence of the Microscopic Properties of the Support on the Catalytic Activity of Au/ZnO, Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO, Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> Catalysts for the WGS Reaction." **Appl. Catal. A Gen.**, 202: 91, 2000.

TAKEI, T.; IGUCHI, N.; HARUTA, M. "Synthesis of Acetaldehyde, Acetic Acid, and Others by the Dehydrogenation and Oxidation of Ethanol." **Catal. Surv. from Asia.**, 15: 80, 2011.

TEMBE, S. M.; PATRICK, G.; SCURRELL, M. S. "Acetic Acid Production by Selective Oxidation of Ethanol Using Au Catalysts Supported on Various Metal Oxide." **Gold Bull.**, 42: 321, 2009.

TSUBOTA, S.; CUNNINGHAM, D. A. H.; BANDO, Y.; HARUTA, M. "Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO<sub>2</sub> and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO." **S. Stud. Surf. Sci. Catal.**, 91: 227, 1995.

ULRICH, V.; MOROZ, B.; SINEV, I.; PYRIAEV, P.; BUKHTIYAROV, V.; GRUNERT, W. "Studies on three-way catalysis with supported gold catalysts. Influence of support and water content in feed". **Appl. Catal.**, 203: 572–581, 2017.

UTHOFF, S.; BROKER, D.; STEINBUCHER, A. "Current state and perspectives of producing biodiesel-like compounds by biotechnology". **Microb Biotechnol.**, 2: 551–565, 2009.

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, InSitu Reduction Studies, and Dehydrogenation of Ethanol." **Chem. Cat. Chem.**, 3: 839, 2011.

WANG, J.; WANG, G.; ZHAO, J. Density- functional study of Au<sub>n</sub> (n=2-20) clusters: Lowest energy structures and electronic properties. **Phys. Rev. B**, 66, p. 035418-6, 2002.

WILEY, B.; SUN, Y.; MAYERS, B.; XI, Y. "Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver". **Chem. Eur. J.**, 11: 454–463, 2005.

WITTSTOCK, A.; ZIELASEK, V.; BIENER, J.; FRIEND, C. M. "Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature." **Science.**, 327: 319-322, 2010.

WOLF, A.; SCHUTH, F. A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts. **Appl. Catal. A**, 226, p.1-13.

YAMAGUCHI, T. "Application of ZrO<sub>2</sub> as a catalyst and a catalyst support". **Catalysis Today**, v. 20, p. 199–217, 1994.

YAMAZOE, S.; KOYASU, K.; TSUKUDA, T. "Nonscalable Oxidation Catalysis of Gold Clusters". **Acc. Chem. Res.**, 47: 816-824.

YANG, J. H.; HENAO, J. D.; RAPHULU, M. C.; WANG, Y.; CAPUTO, T.; GROSZEK, A. J.; KUNG, M. C.; SCURRELL, M. S.; MILLER, J. T.; KUNG, H. H. "Activation of Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst for CO Oxidation." **J. Phys. Chem. B**, 109: 10319, 2005.

ZANARDI, M. DOS S.; JUNIOR, E. F. DA C. "Tecnologia e perspectiva da produção de etanol no Brasil". 1–11, 2001.

ZANELLA, R. ; GIORGIO, S.; HENRY, C. R.; LOUIS, C. "Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>". **The Journal of Physical Chemistry A**, 106: 7634–7642, 2002.

ZANELLA, R.; DELANNOY, L.; LOUIS, C. "Mechanism of Deposition of Gold Precursors onto TiO<sub>2</sub> during the Preparation by Cation Adsorption and Deposition-Precipitation with NaOH and Urea." **Appl. Catal. A Gen.**, 291: 62, 2005.

ZANELLA, R.; SANDOVAL, A.; SANTIAGO, P.; BASIUK, V. A.; SANIGER, J. M. New "Preparation Method of Gold Nanoparticles on SiO<sub>2</sub>." **J. Phys. Chem. B**, 110: 8559-8565, 2006.

ZHANG, X.; WANG, H.; XU, B. Q. "Remarkable Nanosize Effect of Zirconia in Au/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for CO Oxidation." **J. Phys. Chem. B**, 109: 9678, 2005.

ZHANG, X.; SHI, H.; XU, B.-Q. "Vital Roles of Hydroxyl Groups and Gold Oxidation States in Au/ZrO<sub>2</sub> Catalysts for 1,3-Butadiene Hydrogenation." **J. Catal.**, 279: 75, 2011.

ZHENG, N.; STUCKY, G. D. "Communication A General Synthetic Strategy for Oxide-Supported Metal Nanoparticle Catalysts." **J. Am. Chem. Soc.**, 128: 14278, 2006.

ZONETTI, P. C.; CELNIK, J.; LETICHEVSKY, S.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. "Chemicals from Ethanol - The Dehydrogenative Route of the Ethyl Acetate One-Pot Synthesis." **J. Mol. Catal. A Chem.**, 334: 29, 2001.

## **CAPÍTULO 2**

**CATALISADORES DE Au/ZrO<sub>2</sub> e Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> APLICADOS PARA A  
REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

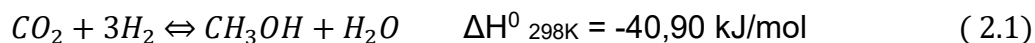
## 1. Introdução

O desenvolvimento industrial e o crescimento da população mundial têm resultado em uma forte demanda por energia, a qual é grande parte suprida pela utilização de combustíveis fósseis como petróleo, carvão e gás natural. A necessidade de independência energética, em relação aos produtos oriundos do petróleo, conduz à procura de fontes alternativas de carbono para a obtenção de combustíveis líquidos sintéticos e biocombustíveis. De acordo com estas previsões, fontes abundantes como o gás natural e, renovável como a biomassa, podem ser consideradas como fontes alternativas ao petróleo. Outra fonte de carbono é o uso de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que está disponível em abundância, podendo ser convertido em diversos produtos químicos e deles obter-se combustíveis sintéticos, além de contribuir de forma a diminuir as concentrações na atmosfera e atenuar as mudanças climáticas (MELLO, 2017).

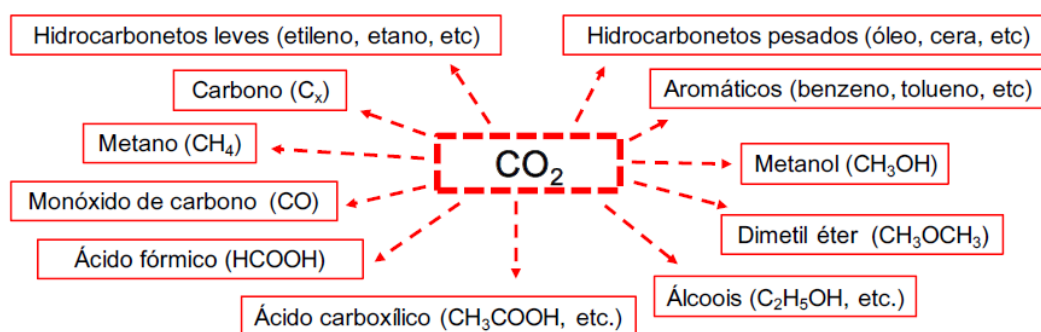
A queima de combustíveis fósseis, petróleo e gás natural nos setores industriais e energéticos, produzem os gases do efeito estufa, como dióxido de carbono, metano e óxidos de nitrogênio. As emissões antropogênicas de gases do efeito estufa (GEE), resultam em impactos ambientais, entre eles o aquecimento global, acidificação dos oceanos e mudanças climáticas. As emissões globais de  $\text{CO}_2$  atingiram 33 gigatoneladas (Gt) e a concentração de  $\text{CO}_2$  que durante a revolução industrial era de 280 partes por milhão (ppm) chegou ao patamar de 410 ppm em 2020 (Global Energy &  $\text{CO}_2$  Status Report, 2020).

Nesse contexto, a valorização do dióxido de carbono, com o desenvolvimento de novos processos e tecnologias vem ganhando interesse nas comunidades científica e industrial. Destacam-se as atividades que buscam transformar essa molécula estável em produtos químicos úteis através da aplicação de catalisadores heterogêneos (Álvarez et al., 2017). Atualmente, a utilização direta de  $\text{CO}_2$  como matéria-prima na indústria química inclui a síntese de uréia, metanol (aditivo ao gás de síntese), ácidos carboxílicos (por exemplo, ácido salicílico), ésteres, lactonas e polímeros (por exemplo, policarbonatos, polióis, politiocarbonatos e poliuretanos) (Arakawa et al., 2001; SONG, 2006; SAKAKURA, 2007; ARESTA, 2010).

Catalisadores homogêneos e heterogêneos têm sido aplicados na hidrogenação de  $\text{CO}_2$ . O principal produto proveniente da reação é o metanol (Equação 2.1), sendo esta reação exotérmica e necessitando de baixas temperaturas e altas pressões para o favorecimento da sua produção (TURSUNOV et al., 2017).

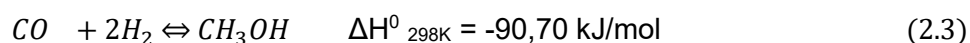
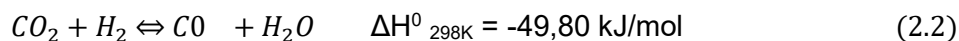


Porém, durante a hidrogenação do  $\text{CO}_2$ , outros produtos também podem ser formados, como são apresentados na Figura 50.



**Figura 50-** Produtos químicos sintetizados por hidrogenação de  $\text{CO}_2$ . ARAKAWA, 1998.

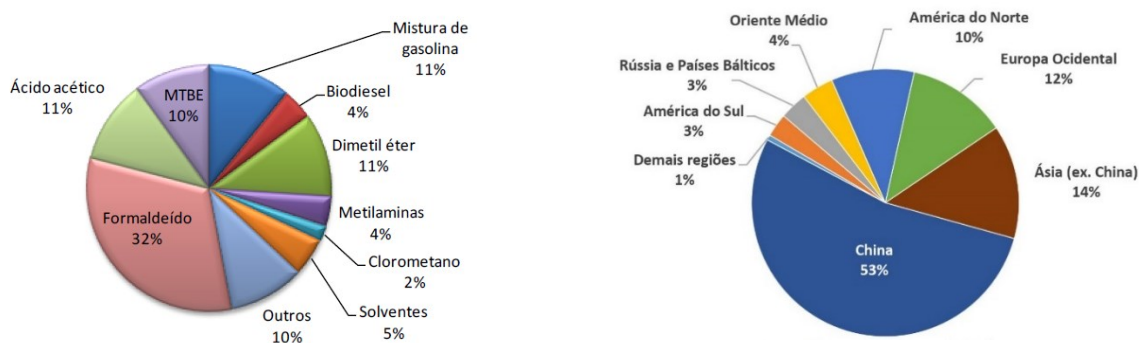
Na conversão do  $\text{CO}_2$  para metanol a partir do gás de síntese, o monóxido de carbono atua como intermediário da reação e durante o processo catalítico ocorre a formação de  $\text{H}_2\text{O}$ , através da reação do hidrogênio com o oxigênio adsorvido nos sítios metálicos ou provenientes da estrutura do catalisador. A água formada por meio da reação de deslocamento gás – água (Shift) (Equação 2.2) leva à formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Além disso, o  $\text{CO}$  formado (Equação 2.3) pode ser hidrogenado para metanol (Equação 3) (MAVRIKAKIS, 2011; MOTA et al., 2014).



Dentre os produtos formados, o metanol mantém uma posição central porque é um dos principais reagentes da indústria petroquímica. A maior parte do metanol é transformado consecutivamente em formaldeído e finalmente em

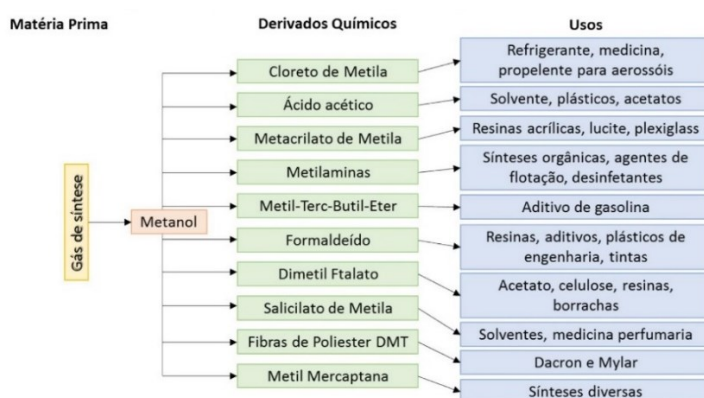


resinas. Além disso, o metanol também é usado para a síntese de éter dimetílico (DME), éter metil terc-butílico (MTBE), ácido acético, etc (Li et al., 2018). O metanol é um importante produto químico industrial, utilizado em larga escala na indústria de plásticos, na extração de diversos produtos e como solvente. Utilizado também em sínteses orgânicas de diversos intermediários químicos, como cloreto de metila, metilaminas, metacrilatos de metila, entre outros. Outra aplicação é no processo de transterificação de triglicerídeos para produzir biodiesel. As principais aplicações do metanol no cenário mundial e o consumo no mundo por regiões são apresentadas na Figura 51 (IGP Energy, 2020).



**Figura 51-** Aplicações do metanol no cenário mundial (a) e consumo de metanol no mundo por regiões (b). IGP ENERGY, 2020.

A Figura 52 apresenta uma amplitude das aplicações do metanol e seus derivados no mercado mundial.



**Figura 52-** Cadeia do metanol como produto químico industrial. Santos et al.,2015.

Por ser uma molécula termodinamicamente estável, a ativação do  $\text{CO}_2$  necessita de materiais de alta energia para a sua redução ou divisão e neste

caso, o hidrogênio pode ser utilizado como reagente para a transformação do CO<sub>2</sub> (Saeidi et al., 2014; Ali et al., 2015).

Para a hidrogenação do CO<sub>2</sub> é necessário que os catalisadores sejam ativos e seletivos e evitem a transformação de subprodutos indesejáveis. Os produtos formados são diretamente relacionados com o tipo de suporte e/ ou promotores presentes no catalisador. Os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens, se comparados aos homogêneos, em termos de estabilidade, separação, reutilização, bem como diferentes desenhos dos reatores, refletindo em menores custos para produção em larga escala (BAIKKER, 2000; Ma et al., 2009; Dai et al., 2009; Mikkelsen et al., 2010).

A reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> pode ser realizada por meio do acoplamento de duas reações sequenciais sobre um catalisador bifuncional. Na primeira etapa, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> são convertidos em CH<sub>3</sub>OH na superfície de um óxido parcialmente reduzido (por exemplo, Cu, In e Zn) ou metais nobres através de uma via por CO ou formiato. Em seguida, o metanol é desidratado ou acoplado sobre zeólitas ou alumina. Adequadamente, catalisadores bifuncionais ou híbridos são compostos de um catalisador para síntese de CH<sub>3</sub>OH e um catalisador para desidratação/ acoplamento do CH<sub>3</sub>OH, que pode converter CO<sub>2</sub> em compostos C<sub>2+</sub> de alto valor, incluindo DME, hidrocarbonetos como gasolina e olefinas leves (Ye et al., 2019).

Catalisadores aplicados na hidrogenação de CO<sub>2</sub> para a síntese do metanol têm sido investigados através dos efeitos relacionados com a interação metal- suporte, efeito do tamanho de partícula do metal, utilização de diferentes suportes, adição de promotores, aplicação de catalisadores bimetálicos, condições operacionais e tipo de reator, por exemplo (ZHANG et al., 2006; Dai et al., 2009; CENTI, 2009; Mikkelsen et al., 2010).

Catalisadores de cobre para a hidrogenação de CO<sub>2</sub>, utilizando diferentes tipos de suporte têm sido estudados. Segundo Hansen (1997), as atividades para o mesmo metal em diferentes suportes classificam-se da seguinte forma: ZnO > ZrO<sub>2</sub> > AlO<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub> > SiO<sub>2</sub> (HANSEN e NIELSEN, 1997). Além disso, é relatado que as atividades catalíticas de Cu, por exemplo, são dependentes das variações morfológicas e estruturais, faces expostas de Cu, tamanho de partícula de Cu, e

tamanho cristalino do suporte (Yoshihara et al., 1995; Behrens et al., 2012). Alguns pesquisadores descrevem que o cobre metálico atua como sítio ativo e a síntese do metanol é diretamente proporcional à área superficial de  $\text{Cu}^0$  ( $S_{\text{ACu}}$ ) e determinadas por adsorção de  $\text{N}_2\text{O}$  em estudos de cristais  $\text{Cu}$  (100),  $\text{Cu}$  (110),  $\text{Cu}$  (111), filmes policristalinos  $\text{Cu}$  (111) e clusters  $\text{Cu}_{29}$  (Rasmussen et al., 1994; Yang et al., 2010; GRABOW e MAVRIKAKIS, 2011).

Os catalisadores de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  dominaram a síntese industrial comercializada de metanol (BART e SNEEDEN, 1987; WAUGH, 1992; HANSEN, 2008; BARTHOLOMEW, 2010; LEE, 2013; SIMAKOV, 2017). Entretanto, o desempenho catalítico dos catalisadores  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  é insatisfatório devido à formação de água (subproduto) que promove a aglomeração de  $\text{ZnO}$ , oxidação de espécies ativas de  $\text{Cu}$  e ocasionam a desativação dos catalisadores  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  (Liang et al., 2019). Sendo assim, ao se considerar a cinética, é necessário o desenvolvimento de catalisadores baseados em  $\text{Cu}$  que sejam altamente eficazes em termos de atividade, seletividade, tolerância à água e estabilidade para a hidrogenação do  $\text{CO}_2$ .

Especialmente, sistemas baseados em metal/ zircônia demonstraram alta performance para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$ . O suporte  $\text{ZrO}_2$  por si só é um catalisador para a síntese de metanol, em contraste com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e fornece sítios de adsorção para os intermediários da reação na superfície. Além disso, os sistemas de metal/ $\text{ZrO}_2$  exibem excelente estabilidade mecânica e térmica, uma moderada superfície específica e boas propriedades semicondutoras (WAMBACH, 1999).

Diversos trabalhos são relatados com a utilização de  $\text{Cu/ZrO}_2$  preparados por diferentes métodos (impregnação, co-precipitação, sol-gel e liga) e avaliando-se a seletividade para os produtos metanol, monóxido de carbono e metano (DENISE, 1989; KOEPEL, 1992; NITTA, 1993; BAIKER, 2000; Zhong et al., 2020). Os catalisadores à base de  $\text{Cu/ZrO}_2$  exibem maior desempenho catalítico do que catalisadores suportados por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , devido à menor hidrofiliabilidade da  $\text{ZrO}_2$  (ARENA, 2007; ARENA, 2009). As diferentes fases de  $\text{ZrO}_2$ , monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ) e  $\text{ZrO}_2$  tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ), possuem propriedades químicas distintas envolvidas na conversão de  $\text{CO}_2$ , sendo que,  $m\text{-ZrO}_2$  exibe maior concentração de sítios de Brønsted dos grupos  $\text{Zr-OH}$  do centro de Brønsted, e maior acidez

de Lewis por diferença na densidade de íons  $Zr^{4+}$ , bem como maior basicidade de Lewis por íons  $O^{2-}$  (POKROVSKI, 2001; Samson et al., 2014). Foi relatado que catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub> (JUNG, 2002) e Cu – ZnO – ZrO<sub>2</sub> (Guo et al., 2011) preparados com m-ZrO<sub>2</sub> exibem maior atividade e seletividade para metanol do que aqueles preparados com t-ZrO<sub>2</sub>.

Além dos catalisadores de cobre, catalisadores de ouro têm atraído uma atenção considerável nos últimos anos e demonstraram uma capacidade de catalisar uma ampla gama de reações químicas úteis, como reação de acoplamento, hidrogenação, oxidação seletiva de álcool e epoxidação de olefinas. Uma série de estudos demonstram que a hidrogenação de CO<sub>2</sub> utilizando nanopartículas de ouro são de interesse em pesquisas para avaliar atividade e seletividade dos catalisadores suportados em diferentes tipos de óxidos como ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> e ZnO (HARUTA, 1993; Koepfel et al., 1991; Guo et al., 2015; Rui et al., 2020).

Para o catalisador de ouro suportado em óxido de zinco (HARUTA, 1993) ou zircônia (BAIKER et al., 2000) preparado por co-precipitação, o metanol é obtido a partir da hidrogenação tanto de monóxido de carbono, quanto de dióxido de carbono. Alguns trabalhos demonstraram que catalisadores de Au suportados em ZnO ou TiO<sub>2</sub> preparados por co-precipitação e deposição - precipitação são ativos para a hidrogenação de CO<sub>2</sub>, mas quando preparados por impregnação são inativos. Słoczyn'ski e colaboradores (2004) estudaram a atividade catalítica de Au suportado em ZnO.ZrO<sub>2</sub> na hidrogenação de metanol e verificaram uma alta seletividade para o metanol (> 97%) em baixas conversões à 473K e 8MPa.

Estudos relataram que o suporte utilizado e o tamanho de partícula do metal são fatores determinantes na atividade e seletividade do produto metanol. A taxa de formação diminui e a seletividade para o metanol aumenta de 56% até aproximadamente 82% com o incremento do diâmetro das nanopartículas (NPs) de Au, por exemplo (Behm et al., 2015). Na catálise heterogênea, os materiais suportados são frequentemente usados para aumentar a presença de sítios ativos, dispersando os metais em escala nanométrica e desempenhando papéis importantes nas reações. Devido ao fato de ocorrerem alterações nas propriedades eletrônicas dos metais ativos, pode-se aumentar a interação do

substrato da reação com o catalisador e maximizar a taxa de reação (Alvaréz et al., 2017).

Uma variedade de sistemas catalíticos bimetálicos foram estudados para a síntese de metanol a partir da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  nas últimas décadas, devido a propriedades químicas, eletrônicas e estruturais únicas, bem como efeitos sinérgicos nos sistemas bimetálicos, se comparados com os monometálicos (LI, 2018; BEHRENS, 2012; Studt et al., 2014; LIU e CORMA, 2018). Vários autores têm investigado catalisadores bimetálicos, entre eles, Ni – Ga, Co – Cu, Pd – Cu, Au – Cu e Au – Ag e apresentaram-se como eficazes na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em metanol. A influência de 1%Au no catalisador de Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi investigado por Pasupulety et al. (2015). Os autores destacaram que o hidrogênio por spillover e o aprimoramento das capacidades de adsorção de CO e  $\text{H}_2$  na interface Au-Cu aumentaram a conversão de  $\text{CO}_2$  e o rendimento para metanol (Pasupulety et al., 2015).

A adição de promotores nos catalisadores aplicados para a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  tem sido investigada para melhorar o desempenho catalítico, com destaque para Mn, Al, Mg, La, Ga, Y e nanotubos de carbono (Toyir et al., 2001; Stoch et al., 2003; Słoczynski et al., 2006; Guo et al., 2011; Natesakhawat et al., 2012). A adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  pode aumentar a área superficial e melhorar a adsorção dos reagentes, bem como as propriedades ácidas – básicas dos catalisadores à base de Cu/ZnO (Słoczyn'ski et al., 2003; Guo et al., 2011). Nos catalisadores de Cu/ $\text{ZrO}_2$ , um alto rendimento de metanol também pode ser alcançado com adição de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , devido à diminuição da capacidade de adsorver água, promover uma melhor dispersão de Cu e aumentar a quantidade de cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ). A adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  em Cu/ $\text{ZrO}_2$  também promove aumento na conversão de  $\text{CO}_2$  com incremento da dispersão de Cu. Por substituição parcial de  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{La}^{3+}$ , aumentam-se as vacâncias de oxigênio, e a proporção de sítios fortemente básicos torna-se maior, promovendo uma forte adsorção de formiato nestes sítios e propiciando a ser hidrogenado em metanol. Consequentemente, aumenta-se a seletividade do metanol em até 72% (Guo et al., 2011, Słoczyn'ski et al., 2006; Ladera et al., 2013; SANGUINETI, 2015; Li et al., 2019).

Recentemente óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) demonstrou ser um catalisador ativo e seletivo para a síntese de metanol através da hidrogenação do  $\text{CO}_2$  (Tsoukalou et al., 2019). Ye et al. (2013) estudaram a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em  $\text{In}_2\text{O}_3$  através de cálculos por DFT e sugeriram que o óxido inibe a RWGS sob condições de reação para síntese de metanol. Nos cálculos por DFT os autores atribuíram os sítios ativos dos catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$  com as vacâncias de oxigênio, sendo que o metanol é o produto mais favorável na superfície com defeitos de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (110) com vacâncias de oxigênio.  $\text{In}_2\text{O}_3$  apresenta a maior atividade e seletividade para metanol do que outros óxidos tais como  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . O desempenho catalítico está fortemente correlacionado com as energias de adsorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  na síntese de metanol. Em comparação com  $\text{In}_2\text{O}_3$ , óxidos metálicos com menor energia de adsorção de  $\text{CO}_2$ , tais como  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , têm uma interação mais fraca entre a vacância de oxigênio e o  $\text{CO}_2$ , resultando em uma menor atividade catalítica (Kumari et al., 2015; Kumari et al., 2016; Zhao et al., 2012; Qu et al., 2014; Pan et al., 2010; Calatayud et al., 2009; Chen et al., 2016; Cadi- Essadek et al., 2016; Chuasiripattana et al., 2010). Neste sentido,  $\text{In}_2\text{O}_3$  demonstra ser apropriado para a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com maior atividade e seletividade ao produto metanol.

Diante desse cenário, um dos maiores desafios na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  é correlacionar as propriedades eletrônicas e estruturais, de forma que a partir do método de síntese utilizado, com o suporte escolhido, sejam obtidos catalisadores com melhores desempenhos catalíticos para a formação dos produtos desejados. Por essa razão, muitos grupos de pesquisa têm estudado diferentes métodos de preparação, precursores, condições de pré-tratamento (como secagem ou temperaturas de calcinação), adição de promotores que influenciam notavelmente nas propriedades estruturais, eletrônicas, atividade catalítica, resistência ao envenenamento e vida útil dos sistemas catalíticos.

## **2. Objetivos**

### **Geral:**

Nessa perspectiva, em meio aos diversos trabalhos que têm sido desenvolvidos para a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> sob alta pressão, surgiu a proposta de se estudar nanopartículas de Au suportadas em zircônia monoclinica, bem como a modificação com óxidos que possam melhorar o desempenho catalítico desses materiais. A presente proposta consiste no estudo das nanopartículas (NPs) metálicas de Au sintetizadas no capítulo 1, bem como de catalisadores a base de ouro, óxido de índio e zircônia para avaliá-los na conversão de CO<sub>2</sub> em metanol.

### **Específicos:**

- Sintetizar nanopartículas monometálicas de Au suportadas em zircônia monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>);
- Caracterizar os materiais com diferentes técnicas e avaliar as propriedades eletrônicas e estruturais;
- Realizar testes catalíticos das amostras e caracterizações dos materiais após a reação;
- Modificar os catalisadores selecionados por adição de óxidos (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), caracterizando-os para avaliar mudanças nas propriedades eletrônicas, estruturais e morfológicas;
- Realizar testes catalíticos com os materiais modificados e caracterizá-los;
- Verificar a influência da adição do óxido de índio na performance catalítica e correlacionar as principais propriedades envolvidas antes e após a modificação dos catalisadores.

## **3 Revisão Bibliográfica**

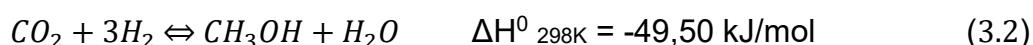
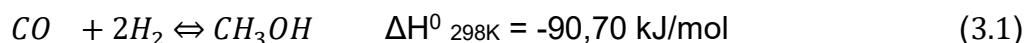
### **3.1 Hidrogenação de CO<sub>2</sub> em metanol e os aspectos termodinâmicos**

A hidrogenação de CO<sub>2</sub> pode gerar vários compostos como metanol, hidrocarbonetos, ésteres, éteres, entre outros, dependendo do sistema de catalisadores usados e das condições reacionais aplicadas. Dentre esses produtos, o metanol ocupa uma posição central, sendo um dos principais petroquímicos na indústria. A maior parte do metanol é transformado consecutivamente em formaldeído e finalmente em resinas, além de ser usado

para a síntese de éter dimetílico (DME), éter metil- etil-ter-butílico (MTBE), ácido acético, como solvente e como extensor da gasolina (Jiang et al., 2020; Nie et al., 2019; Zhong et al., 2020).

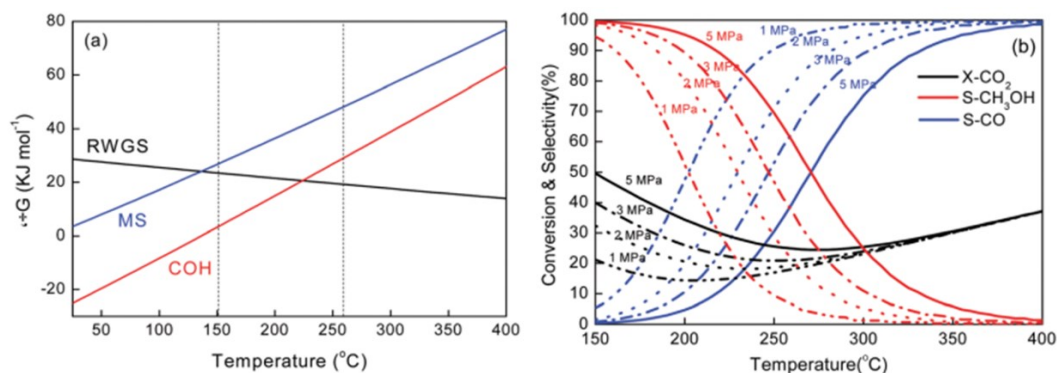
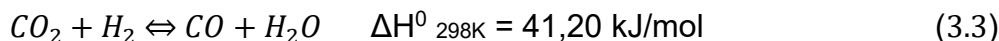
A produção em grande escala do metanol é obtida principalmente a partir do gás de síntese (mistura de CO e H<sub>2</sub>) gerado por reforma a vapor do gás natural ou outras fontes de hidrocarbonetos (BART e SNEEDEN, 1987; WAUGH, 1999; HANSEN e NIELSEN, 2008; BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2010, LEE, 2013; SIMAKOV, 2017). Pequenas quantidades de CO<sub>2</sub> (cerca de 2-8%) são tipicamente adicionadas ao fluxo de CO/H<sub>2</sub> para equilibrar a razão H/C para a estequiometria desejada e acelerar a taxa de reação (Zhong et al., 2020).

Em comparação com a produção comercial de metanol via gás de síntese (Equação 3.1), a formação de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> necessita de uma quantidade extra de hidrogênio, visto que o H<sub>2</sub> em excesso é necessário para remover um átomo de oxigênio do CO<sub>2</sub> através da formação da água como subproduto (Equação 3.2). Além disso, a termodinâmica para a produção de CO<sub>2</sub> não é tão favorável como a formação de CO, e, portanto, o rendimento para a formação do metanol e baseado no processo de CO<sub>2</sub> é inferior ao baseado no gás de síntese (Mikkelsen et al., 2010; KUNKES e BEHRENS, 2013).



A síntese de metanol a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> é uma reação exotérmica com uma diminuição do número de moléculas da reação, de acordo com o princípio de Le Chatelier, no qual para a otimização da reação, altas pressões e baixas temperaturas favorecem termodinamicamente a conversão de CO<sub>2</sub>. Considerando a natureza quimicamente inerte do CO<sub>2</sub> e a taxa de reação em consideração, geralmente temperaturas acima de 240°C são adotadas (ARESTA, 2016; Wang et al., 2011; Ma et al., 2009). Além disso, para as condições da síntese do metanol, a reação de deslocamento gás-água (RGWS) (EQUAÇÃO 3.3) torna-se altamente facilitada termodinamicamente. A reação RGWS não só promove um desperdício de H<sub>2</sub>, mas também reduz o rendimento do metanol (Figura 53).





**Figura 53-** (a) Energia livre de Gibbs da síntese do metanol (MS), RWGS e hidrogenação do gás de síntese (COH); (b) Equilíbrio entre conversão-seletividade para reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em diferentes pressões. Adaptado com permissão da referência: Zhong et al., 2020. Copyright: Royal Society of Chemistry, 2023.

Alguns dos primeiros estudos termodinâmicos sobre a síntese de metanol por gás de síntese foram realizados por Graaf et al, 1986. Eles estudaram os equilíbrios químicos das reações e propuseram expressões para as constantes de equilíbrio, assumindo o comportamento ideal do gás e com as correções previstas pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (RKS). Posteriormente, Graaf e Winkelman (2016) refinaram as expressões com um grande número de dados experimentais. Eles relataram que na literatura, as constantes de equilíbrio calculadas para metanol, CO e  $\text{H}_2$  têm uma variação considerável, algo em torno de 40% e atribuíram essas diferenças nas análises de sensibilidade por desvios em dados termoquímicos básicos obtidos. A análise termodinâmica e cinética da síntese do metanol a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  não tem sido realizada como ocorre para a síntese convencional utilizando o gás de síntese. Na literatura, expressões cinéticas de Graaf e colaboradores bem como de Bussche e Froment são frequentemente aplicadas em reações de modelos com catalisadores industriais de  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  em gás de síntese e para  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  (Graaf et al., 1986; GRAAF e WINKELMAN, 2016; Bussche et al., 1996). Outras análises de modelos são encontrados na literatura, porém, os melhores ajustes irão depender dos aspectos reacionais em termos de razão de alimentação, pressão e temperatura, bem como as características do reator (GALLUCCI, 2007; Fornero et al., 2011; VAN-DAL, 2013; Meyer et al., 2016).

O rendimento máximo de metanol é limitado pelo equilíbrio termodinâmico, entretanto, essa limitação pode ser superada através da otimização das condições reacionais, projetos de reatores e inovações como a reciclagem do gás de alimentação não convertido após a separação do produto por condensação (Zhong et al., 2020).

### **3.2 Catalisadores aplicados na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>**

A conversão de CO<sub>2</sub> em produtos químicos ou combustíveis de alto valor agregado tem atraído muita atenção no mundo todo. A hidrogenação de CO<sub>2</sub> tem sido investigada de forma mais intensiva recentemente, devido ao seu significado fundamental e prático no contexto da catálise, ciência de superfície, biologia, nanotecnologia e ciência ambiental. Catalisadores homogêneos e heterogêneos têm sido usados para a reação de hidrogenação (CENTI e PERATHONER, 2004; OMAE, 2006; JESSOP, 2004). Catalisadores homogêneos apresentam atividade e seletividade satisfatórias, entretanto, a recuperação e a regeneração são desvantajosas. Alternativamente, catalisadores heterogêneos são preferenciais em termos de estabilidade, separação, manuseio e reutilização, bem como para os projetos de reatores, o que se reflete em custos mais baixos para produções em grande escala (MIKKELSEN, 2010; Ma et al., 2009; BAIKER, 2000; Dai et al., 2009).

O primeiro catalisador comercial para síntese de metanol através da rota do gás de síntese foi desenvolvido pela BASF utilizando-se catalisadores à base de ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com as mudanças de matéria-prima de origem do carvão para nafta/ gás natural e promovendo menores impurezas no gás de síntese, na década de 1960, catalisadores à base de Cu-ZnO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram utilizados com alta seletividade e desenvolvido pela ICI (Imperial Indústrias Químicas). Em função da atividade do catalisador ter sido bastante aprimorada, o sistema ternário permitiu que condições de reação mais brandas de temperatura e pressão fossem utilizadas. Nesse sentido, as pesquisas voltadas para materiais à base de Cu-ZnO foram tendenciados e resultaram em um elevado número de publicações sobre o tema (Alvaréz et al., 2017).

Várias composições de catalisadores ativos e seletivos são encontrados na literatura conforme mostra a Tabela 12. O sistema baseado em Cu-ZnO e

preparado pelo método de coprecipitação continua sendo o mais investigado, por questões de atividade, seletividade e vantagens econômicas. O suporte apropriado não afeta apenas a formação e estabilização da fase ativa do catalisador, mas também é capaz de ajustar as interações entre o componente principal e o promotor, quando utilizado. Além disso, as características de basicidade e / ou acidez do catalisador também são determinados pelo suporte selecionado (Sun et al., 2003). Os catalisadores comerciais de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são tipicamente compostos de 60% de Cu, 30% de ZnO e 10% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (em massa). O óxido de alumínio atua como um promotor estrutural para aumentar a distribuição de Cu, além da área superficial e estabilidade mecânica dos catalisadores (Zhong et al., 2020). O óxido de zinco pode melhorar a dispersão e estabilização do cobre (YOSHIHARA e CAMPBELL, 1996; Ovesen et al., 1997). Além disso, ZnO possui vacâncias de oxigênio em sua rede, consistindo de um par de elétrons que é ativo para a síntese de metanol (Liu et al., 2003).

Na tabela 12 os itens apresentados são os diferentes tipos de catalisadores, método de preparação, razão de alimentação entre H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, temperatura e pressão de reação, velocidade espacial, conversão, seletividade e rendimento para o produto metanol.

Outro suporte amplamente usado para catalisadores à base de Cu em hidrogenação de CO<sub>2</sub> para metanol é a zircônia (ZrO<sub>2</sub>). Devido a sua excelente estabilidade térmica e mecânica, bem como elevada área superficial específica e propriedades semicondutoras, catalisadores à base de Cu-ZrO<sub>2</sub> demonstram alto desempenho na síntese de metanol de CO<sub>2</sub> (LI e CHEN, 2019; Frei et al., 2014; WAMBACH, 1999). Além disso, os catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub> exibem melhor desempenho catalítico do que os catalisadores que possuem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte, pois a ZrO<sub>2</sub> possui menor caráter hidrofílico. Arena e colaboradores (2007) relataram que o desempenho insatisfatório na hidrogenação de CO<sub>2</sub> utilizando-se Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é atribuído a presença de água combinado com o forte caráter hidrofílico da alumina. No trabalho de Wambach e colaboradores (1999) os autores revisaram a hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre vários catalisadores contendo metal/ZrO<sub>2</sub> com diferentes métodos de preparação e uma forte influência da interface entre o metal e a zircônia foi observado. Um sítio duplo no caminho reacional da hidrogenação de CO<sub>2</sub> é amplamente aceito em

catalisadores à base de Cu/ZrO<sub>2</sub>. As diferentes fases da zircônia monoclínica (m-ZrO<sub>2</sub>) e tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) possuem propriedades químicas diferentes na conversão de CO<sub>2</sub>. Em geral, m-ZrO<sub>2</sub> possui maior concentração de grupos Zr-OH do centro de Brønsted, maior força de acidez de íons Zr<sup>4+</sup>, além de maior basicidade de Lewis dos íons de O<sup>2-</sup> (POKROVSKI, 2001; Samson et al., 2002). Estudos relataram que Cu/ZrO<sub>2</sub> e Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> exibem maior atividade e seletividade ao metanol do que aqueles preparados com t-ZrO<sub>2</sub> (Guo et al., 2009; Guo et al., 2010; Guo et al., 2011).

**Tabela 12-** Resumo de catalisadores à base de cobre aplicados na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para metanol.

<b>Catalisador</b>	<b>Preparação</b>	<b>H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></b>	<b>T (°C)</b>	<b>P (Mpa)</b>	<b>%X</b>	<b>%S</b>	<b>STY</b>
<b>Cu/Ga/ZnO</b>	Co-impregnação	3:1	270	2	6,0	88,0	0,378
<b>Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub></b>	Combustão nitrato-uréia	3:1	240	3	17,0	56,2	N/A
<b>Cu/ZrO<sub>2</sub></b>	Deposição-precipitação	3:1	240	2	6,3	48,8	0,360
<b>Cu-La/ZrO<sub>2</sub></b>	Combustão nitrato-uréia	3:1	220	3	5,8	72	N/A
<b>Cu-Ga-ZnO-ZrO<sub>2</sub></b>	Co-precipitação	3:1	240	5	9,7	62	0,704
<b>Cu-Pd-SBA-15</b>	Impregnação	3:1	250	4,1	6,5	23	0,230
<b>Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Co-precipitação	10:1	260	36	65,8	77,3	7,729

%X= conversão, %S= seletividade e STY= rendimento (g<sub>MetOH</sub> h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>).

N/A= Não avaliado

Fonte: ZHONG et al., 2020.

Além do cobre, outros metais como Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Au e Pt são aplicados para a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>. A atividade e a seletividade dos catalisadores suportados são sensíveis à interação entre os metais ativos e os suportes óxidos (Rossetti et al., 2012; Sokolov et al., 2012; Abdel-Mageed et al., 2015). Em uma perspectiva atual estudos analisam como as interações na interface metal/óxido podem ajustar os mecanismos de reação e, por sua vez, a seletividade na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Nesse sentido, os sítios metálicos em nanopartículas metálicas e os sítios M<sup>+</sup> ou O<sup>2-</sup> de óxidos são

observados para estabilizar os principais intermediários da reação, como por exemplo, espécies  $^*CO_2$ ,  $^*C_xH_y$  e  $^*C_xH_yO_z$  (LI e TSANG, 2018).

Catalisadores à base de Au em diferentes suportes ( $TiO_2$ , ZnO,  $ZrO_2$ , ZnO- $TiO_2$ , ZnO/ $ZrO_2$ , TiC,  $CeO_x/TiO_2$ ) também demonstraram atividade catalítica para a formação de metanol (SAKURAI e HARUTA, 1995; Lachowska et al., 2004; Rodriguez et al., 2013; HARTADI, 2016; Wu et al., 2017). Outros trabalhos são encontrados na literatura e uma maior abordagem sobre os catalisadores de Au aplicados em reações de hidrogenação, especificamente na conversão de  $CO_2$ , será descrita na próxima seção.

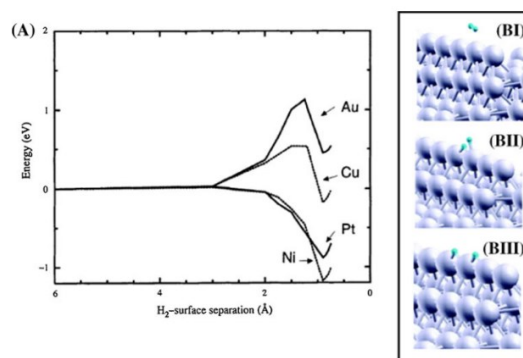
### 3.3 Catalisadores de Au para reações de Hidrogenação

Nos anos 1970, Bond e colaboradores (1973) estudaram o hidrotratamento de buta-1,3-dieno e but-2-ino, sendo considerada a primeira publicação com a aplicação de ouro na hidrogenação catalítica, onde a necessidade de defeitos da superfície e menores tamanhos de partícula de Au eram requisitos para a atividade catalítica. Se comparado com outros metais de transição (Pt, Pd e Ni) a atividade catalítica do Au é significativamente menor, atribuindo-se a menor ativação/dissociação de  $H_2$  (Figura 54.a) (MOHR, 2003; ZANELLA, 2004; BOND, 2006).

Ouro bulk não promove a adsorção química do hidrogênio molecular, mas interage fracamente a 78K, desorvendo a 125K com uma energia de desorção de  $12 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (CLAUS, 2005; Barrio et al., 2006). A utilização de suportes óxidos ou carbono amorfo podem ancorar as partículas de Au ou garantir uma fase metálica bem dispersa e em nanoescala. Existe consenso sobre a dependência da energia de ativação para a adsorção dissociativa com a coordenação de Au. A quimissorção dissociativa de  $H_2$  deve ocorrer em sítios de Au de baixa coordenação (Figura 54.b) (HARRIS, 1989; Liu et al., 1999; Milone et al., 2005; BUS e BOKHOVEN., 2005; Campo et al., 2006). Estudos teóricos e experimentais indicaram que  $H_2$  é quimissorvido em sítios com defeitos com uma captação mensurável em partículas abaixo de 10nm. Nanopartículas suportadas exibem um maior número de defeitos se comparado com Au bulk (BUS e BOKHOVEN, 2007; BORONAT, 2009; HUTCHINGS, 2006; CAMPBELL, 1986). A morfologia das partículas de Au também é um fator que influencia no grau de

interação com um suporte, sendo que a forma da partícula está relacionada com a resposta proporcional em termos do número relativo de átomos de baixa coordenação (MOHR, 2003; BORONAT, 2009).

Por apresentar um caráter plasmônico, ouro tem sido amplamente utilizado para a conversão fotocatalítica de dióxido de carbono (Xue et al., 2015). No entanto, uma pequena quantidade de estudos é relatada no aspecto da hidrogenação térmica catalítica de  $\text{CO}_2$  em catalisadores de Au suportados. Entre aproximadamente 220 artigos publicados com os títulos de "Au" e "hidrogenação", apenas 15 artigos estão relacionados à hidrogenação térmica convencional de  $\text{CO}_2$  (Rui et al., 2020).



**Figura 54-** (a) Energia calculada ao longo da energia mínima no caminho reacional para a dissociação de  $\text{H}_2$  na superfície (111) de Ni, Pt, Cu e Au; (b) geometria otimizada para adsorção de  $\text{H}_2$  (I), estado de transição (II) e  $\text{H}_2$  dissociado (III) na borda de uma linha monoatômica em uma superfície de Au (111) com defeitos. Adaptado com permissão da referência: CÁRDENAS-LIZANA e KEANE, 2013. Copyright 2023, Springer.

Estudos de Hatardi e colaboradores (2015) demonstraram que a natureza do suporte e o tamanho de partícula apresentam forte influência na atividade e seletividade ao produto metanol. De acordo com os autores, catalisadores de Au/ZnO exibem maior seletividade para formação do metanol do que os catalisadores Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> e Au /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A taxa de formação de metanol diminui e a seletividade para metanol aumenta de 56% até 82% com o aumento do diâmetro de nanopartículas de Au em catalisadores de Au/ZnO. Experimentos foram realizados com marcação isotópica e indicaram que a fonte de carbono para a síntese de metanol altera de  $\text{CO}_2$  para CO com o aumento da temperatura de reação entre 240 e 300°C. Os autores ainda relataram que a partir de estudos por FTIR *in situ* e por medidas cinéticas, o  $\text{CO}_2$  é hidrogenado diretamente a

metanol em Au/ZnO via formiato e intermediários metóxi (HARTADI, 2015; HARTADI, 2016; HARTADI, 2016).

Outro sistema de catalisadores à base de Au (Au/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>) também exibe alta atividade catalítica para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> em metano (Yang et al., 2015). Os autores relataram que a polarização eletrônica na interface Au – CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> gera um centro ativo para adsorção e ativação de CO<sub>2</sub>, promovendo um maior rendimento de metanol na síntese deste produto em condição de baixa pressão. Cálculos por DFT revelam que uma redistribuição de carga substancial ocorre em Au<sub>3</sub>/CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(110), com átomos de Au tornando-se carregados negativamente, e os sítios Au<sup>δ-</sup> e Ce<sup>+3</sup> ligando-se à molécula de CO<sub>2</sub> no átomo de C (carregado positivamente) e ao átomo de O (carregado negativamente), respectivamente.

Sendo um processo termodinamicamente exotérmico, a síntese de metanol necessita de baixas temperaturas de reação e altas pressões para o favorecimento de um alto rendimento de metanol. Um desafio na hidrogenação de CO<sub>2</sub> é o desenvolvimento de catalisadores de Au ativos e seletivos com uma melhor capacidade de dissociação de H<sub>2</sub> através de uma superfície de Au com sítios de densidade de elétrons esgotada (STENLID e BRINCK, 2017). A alta barreira da energia de ativação do CO<sub>2</sub>, por exemplo, nos sítios interfaciais de Au-TiO<sub>2</sub> impede o CO<sub>2</sub> de ser posteriormente hidrogenado (Yang et al., 2015).

A Tabela 13 apresenta uma compilação de trabalhos encontrados na literatura para reações de hidrogenação aplicando catalisadores de Au.

**Tabela 13-** Compilação de reações de hidrogenação em fase gasosa para diferentes catalisadores de Au com dados de conversão (X) e seletividade (S).

Catalisador	P (Mpa)	T (°C)	GHSV (cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> g cat <sup>-1</sup> )	%X CO <sub>2</sub>	%S MetOH	STY (g <sub>MetOH</sub> h <sup>-1</sup> g cat <sup>-1</sup> )
Au/ZnO	5	240	9000	1,0	70,0	0,014
Au/ZrO <sub>2</sub>	5	300	21.000	26,0	13,3	0,20
Au/CeO <sub>2</sub>	0,1	225	20.000	~1	37,0	0,0047
Au/TiO <sub>2</sub>	0,5	240	24.000	13,1	0,6	0,0015
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	220	24.000	2,0	3,8	0,00048
Au/(3ZnO-ZrO <sub>2</sub> )	8	220	3.300	2,0	100	0,019
Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	300	21.000	11,7	67,8	0,47

Fonte: Rui et al., 2020.

Neste sentido, estudos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de melhorar o desempenho de catalisadores na hidrogenação de CO<sub>2</sub> em alta pressão. Recentemente, catalisadores à base de óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) atraíram atenção por causa da sua alta seletividade para metanol na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> (Frei et al., 2019; Tsoukalou et al., 2019; Martin et al., 2019).

No óxido de índio, tem-se um sistema com alta seletividade para uma transformação direta de CO<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH, porém com uma atividade limitada para a conversão de CO<sub>2</sub>. As vacâncias de oxigênio desempenham um papel importante na ativação de CO<sub>2</sub> e hidrogenação adicional (Tsoukalou et al., 2019; Pérez- Ramírez et al., 2019).

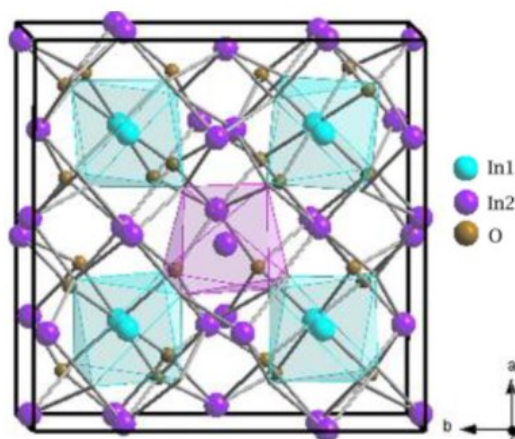
Portanto, sistemas de catalisadores contendo metais como ouro e óxido de índio tornam-se interessantes. Na próxima seção será melhor discutido.

### **3.4 Óxido de índio aplicado na reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub>**

Óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um tipo de semicondutor (band gap 3,5-3,7 eV) e utilizado em diversas aplicações tecnológicas em nanoeletrônica e optoeletrônica (Minibev et al., 2010; Walsh et al., 2009; Karazhavov et al., 2007). Devido ao fato de apresentar uma razão entre a superfície e o volume notavelmente grande e possibilidade de formação de vacâncias de oxigênio, nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mostraram promissoras com potencial para aplicações como sensores de gás com excelente sensibilidade (exemplo para O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O e CO) bem como para fotocatalise e termocatalise (Zeng et al., 2008; Mazzer et al., 2007; Wang et al., 2020; Shanker et al., 2020).

É reportado que existem três estruturas cristalinas para In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sendo do tipo cúbica (c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hexagonal (h-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e ortorrômbica (o-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Gurlo et al., 2008; Liu et al., 2008). Ambas as fases possuem uma ligação iônica dominante com perceptível interação covalente entre índio e oxigênio. A fase cúbica (Figura 55) é termodinamicamente a mais estável e amplamente estudada de forma teórica e experimental (Dang et al., 2020; Wang et al., 2020).





**Figura 55-** Estrutura cristalina da fase do tipo bixbyte cúbica do óxido de índio (c-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Diferentes tipos de átomos de In são marcados com cores diferentes. Adaptado com permissão da referência: Liu et al., 2008. Copyright 2023, American Institute of Physics.

Estudos por DFT indicaram que as energias da superfície dos planos cristalinos (100), (110) e (111) são 1,759, 1,070 e 0,891 J/m<sup>2</sup>, respectivamente, sendo a estabilidade das três faces cristalinas da ordem de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) < In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(110) e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111) (Dang et al., 2020; Wang et al., 2020).

Na catálise o óxido de índio surgiu recentemente como um catalisador ativo e seletivo para a síntese de metanol através da hidrogenação do CO<sub>2</sub> (Tsoukalou et al., 2019). Anteriormente, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi estudado como catalisador na reação de reforma a vapor do metanol (MSR), apresentando elevada seletividade com relação ao CO<sub>2</sub> e baixa seletividade para o CO (Lorenz et al., 2008; Lorenz et al., 2010; Men et al., 2010; Bielz et al., 2011; Lorenz et al., 2013; Ye et al., 2015; Neumann et al., 2016). Bielz e colaboradores (2011) descobriram que vacâncias de oxigênio formadas por redução em H<sub>2</sub> ou CO poderiam somente ser preenchidas em uma pequena extensão por CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O. Nesse sentido, esta propriedade redox exclusiva tende a promover alta seletividade para CO<sub>2</sub> na MSR, onde a formação de CO através do reabastecimento das vacâncias de oxigênio é fortemente suprimida, e considerando a reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub>, ou seja, a inversa da MSR, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tornou-se atraente (Bielz et al., 2011).

Ye et al. (2013) relataram pela primeira vez a hidrogenação de CO<sub>2</sub> em In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através de cálculos por DFT e sugeriram que o óxido inibe a RWGS sob condições de reação para síntese de metanol. Posteriormente, foi confirmado

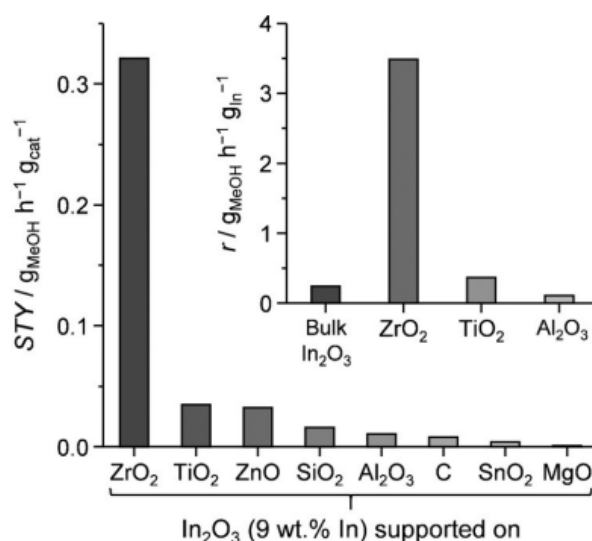
que para as condições de estado estacionário a 50 bar em  $\text{In}_2\text{O}_3$ , uma energia aparente inferior na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  ( $103 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) foi encontrada, sendo que para a reversa da shift (RWGS) esse valor é superior ( $118 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Frei et al., 2018). Nos cálculos por DFT os autores atribuem os sítios ativos dos catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$  com as vacâncias de oxigênio. Eles previram que o metanol é o produto mais favorável na superfície com defeitos de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (110) com vacâncias de oxigênio. Nesta reação o mecanismo consiste na criação cíclica e aniquiliação dessas vacâncias. Os autores confirmaram experimentalmente a atividade do  $\text{In}_2\text{O}_3$  para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para metanol a pressões elevadas e constaram que a conversão de  $\text{CO}_2$  e a taxa de formação de metanol aumenta com o aumento da temperatura e pressão, mas começa a reduzir quando a temperatura atinge um patamar de  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  (Ye et al., 2012; Ye et al., 2013; Sun et al., 2015).

Dentre os óxidos com vacâncias de oxigênio na superfície durante a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  apresenta a maior atividade e seletividade para metanol do que outros óxidos tais como  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . É reportado que o desempenho catalítico está fortemente correlacionado com as energias de adsorção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  na síntese de metanol. Em comparação com  $\text{In}_2\text{O}_3$ , óxidos metálicos com menor energia de adsorção de  $\text{CO}_2$ , tais como  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ , têm uma interação mais fraca entre a vacância de oxigênio e o  $\text{CO}_2$ , resultando em uma menor atividade catalítica (Kumari et al., 2015; Kumari et al., 2016; Zhao et al., 2012; Qu et al., 2014; Pan et al., 2010; Calatayud et al., 2009; Chen et al., 2016; Cadi- Essadek et al., 2016; Chuasiripattana et al., 2010). Neste sentido,  $\text{In}_2\text{O}_3$  demonstra ser apropriado para a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com maior atividade e seletividade ao produto metanol.

A criação de sítios mais ativos (vacâncias de oxigênio) é uma forma viável de melhorar o desempenho catalítico de catalisadores baseados em  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Foi reportado que um óxido composto de índio-zircônio sintetizado por coprecipitação e com uma superfície específica mais elevada do que  $\text{In}_2\text{O}_3$  apresentava maior taxa de conversão de  $\text{CO}_2$  de aproximadamente cinco vezes em relação ao bulk  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ou seja, o número de mol de  $\text{CO}_2$  convertido por grama de índio) (Dang et al., 2018; Gao et al., 2018). Além de aumentar a dispersão do

$\text{In}_2\text{O}_3$ , a  $\text{ZrO}_2$  também promove a formação de vacâncias de oxigênio. Estudos experimentais e computacionais combinados demonstraram que a incorporação de Zr em  $\text{In}_2\text{O}_3$  cria mais vacâncias de oxigênio e estas vacâncias de oxigênio próximas dos promotores de Zr podem estabilizar os intermediários-chave envolvidos na formação de metanol, levando a conversão melhorada de  $\text{CO}_2$  e formação de metanol (Dang et al., 2018; Dou et al., 2018; Gao et al., 2018). As investigações espectroscópicas indicaram que a formação de um maior número de sítios ativos em  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  foi em princípio atribuída à presença de espécies  $\text{Zr}^{3+}$  antes da deposição do  $\text{In}_2\text{O}_3$ , que abstrai os átomos de oxigênio da fase ativa, após calcinação ou reação (Martin et al., 2016)

Com base no rendimento para metanol e na taxa de reação a utilização de  $\text{ZrO}_2$  foi vantajosa em comparação com outros suportes (Figura 56). O suporte  $\text{ZrO}_2$  foi confirmado por induzir uma melhoria notável na atividade intrínseca (cerca de 10 vezes maior em rendimento por grama de índio). Os autores revelaram a elevada atividade de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  com 100% de seletividade e notável estabilidade durante 1000h em condições de fluxo industrialmente relevantes (Martin et al., 2016).



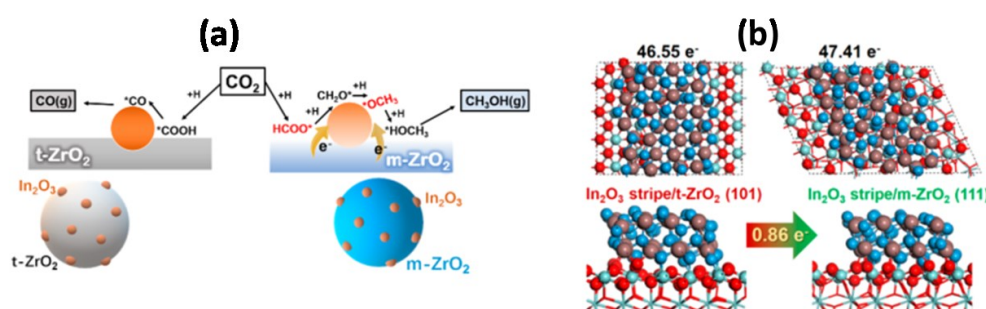
**Figura 56-** Rendimento para metanol em diferentes suportes puros e com 9% (%m/m) de  $\text{In}_2\text{O}_3$  impregnado em diferentes suportes após 4h de fluxo. Adaptado com permissão da referência: Martin et al., 2016. Copyright 2023, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Além disso,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  produzido através de co-precipitação também exibiu elevado desempenho catalítico através da criação de uma interação máxima entre os dois óxidos metálicos sugerindo que a interação entre o suporte de  $\text{ZrO}_2$  e o  $\text{In}_2\text{O}_3$  promoveu papel fundamental no reforço da atividade catalítica (Dang et al., 2018; Gao et al., 2018). Através da investigação teórica, Zhang e colaboradores propuseram que metanol é produzido principalmente através do caminho reacional do formiato ( $\text{HCOO}^*$ ) na superfície da  $\text{ZrO}_2$  suportada com defeitos em  $\text{In}_2\text{O}_3$  (110) e a hidrogenação de  $\text{HCOO}^*$  para formar a espécie dioximetileno ( $\text{H}_2\text{COO}^*$ ) com uma barreira de ativação de 1,21 eV seria a etapa determinante. Outros estudos experimentais confirmaram a etapa proposta de mecanismo, que é o mesmo encontrado para o  $\text{In}_2\text{O}_3$  bulk (Zhang et al., 2018).

A introdução de uma certa quantidade de  $\text{ZrO}_2$  pode aumentar significativamente a estabilidade catalítica, impedindo a sinterização das nanopartículas ativas. Martin et al (2016) reportaram que o catalisador  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  foi estável durante 1000 h em fluxo. Isto está em forte contraste com a referência para o catalisador  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , que não é seletivo e apresenta uma rápida desativação. A fase da  $\text{ZrO}_2$  também tem um efeito significativo sobre o desempenho catalítico do  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Frei et al. (2020) descobriram que os catalisadores à base de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica podem ser melhores e ativar ambos os reagentes diferentemente da zircônia tetragonal metastável, provavelmente devido ao caráter superior das vacâncias de oxigênio no  $\text{In}_2\text{O}_3$  e uma contribuição direta da zircônia na ativação de  $\text{CO}_2$  nas suas próprias vacâncias de oxigênio (Martin et al., 2016; Frei et al., 2020).

Yang et al. (2020) estudaram catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  e através de estudos por XPS (*quasi in situ* e AP) e por DFT demonstraram que existe uma forte transferência de elétrons da zircônia monoclinica (m- $\text{ZrO}_2$ ) para o  $\text{In}_2\text{O}_3$ , e, conseqüentemente, uma influência no desempenho catalítico. Eles propuseram para os modelos simplificados (Figura 57) que índio suportado em m- $\text{ZrO}_2$  pode ser enriquecido com mais elétrons ( $0,86 e^-$ ) do que na fase tetragonal (t- $\text{ZrO}_2$ ). Eles concluíram que em comparação com os dois tipos de catalisadores,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2$  exibiu maior atividade e seletividade na hidrogenação do  $\text{CO}_2$  para metanol e atribuíram isto a forte interação entre o  $\text{In}_2\text{O}_3$  com o suporte onde o óxido de índio é dispersado e a transferência de elétrons da  $\text{ZrO}_2$  que geram

sítios ativos ricos em elétrons. Neste trabalho, estudos por DRIFTS foram realizados em condições de reação e os autores relataram que inicialmente com o fluxo de  $\text{CO}_2$  e o pulso de  $\text{H}_2$  insuficiente para realizar a conversão, espécies insaturadas do tipo C-H em  $2876\text{ cm}^{-1}$  juntamente com os estiramentos simétricos e assimétricos de OCO ( $1368$  e  $1574\text{ cm}^{-1}$ ) foram observadas e confirmaram a presença de espécies de formiato ( $\text{HCOO}^*$ ). Com o pulso de  $\text{H}_2$ , as bandas em  $2830$  e  $1025\text{ cm}^{-1}$  foram observadas, as quais são atribuídas a vibração de estiramento de C-H e C-O das espécies saturadas do metóxi ( $\text{CH}_3\text{O}^*$ ) devido a adsorção e início da reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ . Os autores observaram que  $\text{HCOO}^*$  e  $\text{H}_3\text{CO}^*$  são intermediários fundamentais durante a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , sendo que no IR a intensidade do pico da espécie  $\text{HCOO}^*$  tornou-se estável após 30 min de reação, enquanto que  $\text{H}_3\text{CO}^*$  estabilizou em mais de 60 min, sugerindo que as espécies de  $\text{CH}_3\text{O}^*$  são provenientes da hidrogenação de  $\text{HCOO}^*$  e a rota do formiato é o caminho preferencial para o sistema de catalisadores baseados em  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Yang et al., 2020).



**Figura 57-** (a) Modelo simplificado mostrando os principais mecanismos de reação nos diferentes catalisadores ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2$  e  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{t-ZrO}_2$ ) e (b) simulação por DFT de transferência de carga nos modelos de catalisadores. In: marrom, Zr: verde claro, átomos de O na  $\text{ZrO}_2$ : vermelho e átomos de O no  $\text{In}_2\text{O}_3$ : azul. Adaptado com permissão da referência: Yang et al., 2020. Copyright 2023, Journal of The American Chemical Society.

Devido à capacidade limitada de  $\text{In}_2\text{O}_3$  para dissociar  $\text{H}_2$ , a adição de metais, que podem promover a dissociação de forma eficiente, como Pd, Ni, Pt, Rh ou Co ao óxido melhora significativamente a atividade (Jia et al., 2020; Sun et al., 2020; Han et al., 2020; Wang et al., 2020; Bavykina et al., 2020). Ye e colaboradores (2014) estudaram o efeito da adição de clusters de Pd na performance do  $\text{In}_2\text{O}_3$  e relataram que  $\text{Pd}_4$  poderia resultar na transição de

vacâncias de oxigênio do sítio ativo para a interface Pd<sub>4</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sendo a rota do formiato (HCOO\*) a etapa determinante (Ye et al., 2014). Em outro trabalho, foi reportado que catalisadores de Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com nanopartículas de Pd altamente dispersas apresentou elevado rendimento (0,89g<sub>MetOH</sub> h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) na hidrogenação de CO<sub>2</sub> em alta pressão (50 bar, 300°C, razão de alimentação H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> =4) com conversão de CO<sub>2</sub> igual a 20,5% e 72% de seletividade ao produto metanol (Rui et al., 2017).

A Tabela 14 apresenta um resumo de catalisadores baseados em In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e os principais resultados obtidos para o desempenho catalítico encontrados na literatura.

**Tabela 14-** Catalisadores baseados em In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontrados na literatura para reação hidrogenação de CO<sub>2</sub> em metanol.

Catalisador	P (Mpa)	T (°C)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	%X CO <sub>2</sub>	%S MetOH	STY (g <sub>MetOH</sub> h <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	200	4	0,1	100	0,01
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	250	4	1,2	80	0,05
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	300	4	6,0	70	0,36
c-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	340	3	21,1	38	0,21
h-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	340	3	12,6	78	0,30
Pd-I/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	300	4	18,4	71	0,81
Pd-P/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	300	4	20,5	72	0,88
Pd/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	280	4	12,2	75	0,61
Rh/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	300	4	17,1	56	0,55
Ni/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	300	4	18,5	54	0,56
Pt/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	300	3	6,3	56	0,49
Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	300	4	11,7	68	0,47
Cu-In-Zr-O	2,5	250		1,5	80	0,10
0,5In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	5	280	4	1,9	39	0,042
2,5In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	5	280	4	2,5	60	0,087
9,0In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	5	300	4	5,2	99,5	0,30

Fonte: Wang et. al, 2021.

Em um sistema de catalisadores com nanopartículas de Rh suportadas em  $\text{In}_2\text{O}_3$  e sintetizadas pelo método de deposição- precipitação, Wang et al. (2020) reportaram que os catalisadores apresentaram atividade e seletividade (17% de conversão, 56% de seletividade para metanol e rendimento igual a  $0,55\text{g}_{\text{MetOH}} \text{h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) a 50 bar e  $300^\circ\text{C}$ . Os autores concluíram que as espécies altamente dispersas de Rh promovem a adsorção dissociativa e spillover de hidrogênio, facilitando não somente a formação de vacâncias de oxigênio no  $\text{In}_2\text{O}_3$ , mas também a ativação e adsorção de  $\text{CO}_2$  (Wang et al., 2020).

Recentemente Rui et al. (2020) investigaram o uso de Au suportado em  $\text{In}_2\text{O}_3$  para a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em metanol. A sensibilidade deste elemento ao tamanho da partícula e interações entre metal- suporte foram investigadas pelos autores utilizando DRX *in situ*, XPS *in situ* e EXAFS *in situ*, e confirmando uma forte interação entre metal- suporte, favorecendo a alta dispersão do metal e prevenindo a sinterização sob condições reacionais ( $P=50$  bar e  $T= 300^\circ\text{C}$ ). Eles obtiveram uma seletividade de 67,8% para metanol e conversões de  $\text{CO}_2$  acima de 7% (Rui et al., 2020).

Nesse sentido, avanços na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em metanol são importantes. Sendo assim, os catalisadores de Au/ $\text{ZrO}_2$  estudados no capítulo 1 deste trabalho, bem como modificados com  $\text{In}_2\text{O}_3$  serão avaliados para a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em metanol neste capítulo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e gases utilizados:

**Tabela 15:** Reagentes e Gases utilizados nos experimentos

Reagente/Gás	Fórmula	Marca
Ácido tetracloroáurico triidratado	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma- Aldrich
Hidróxido de sódio	$\text{NaOH}$	Sigma- Aldrich
Zircônia Monoclínica	m- $\text{ZrO}_2$	Saint-Gobain NorPro
Nitrato de Índio (99,999%)	$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma- Aldrich
Álcool etílico absoluto (99,8%)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	J.T.Baker
Hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	Sigma- Aldrich

<b>Dióxido de carbono (99,9%)</b>	CO <sub>2</sub>	White Martins
<b>Hidrogênio (99,9%)</b>	H <sub>2</sub>	White Martins
<b>Hélio (99,9%)</b>	He	White Martins
<b>Mistura Nitrogênio/ Hélio</b>	10%N <sub>2</sub> /He	White Martins
<b>Mistura Padrão</b>	5%CO/5%C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / 10%CO <sub>2</sub> /20%CH <sub>4</sub> / 30%Ar/30%H <sub>2</sub>	White Martins
<b>Mistura Hidrogênio/ Nitrogênio</b>	5%H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	White Martins

## 4.2. Preparação dos catalisadores:

### 4.2.1 Suporte ZrO<sub>2</sub> monoclinica

A zircônia monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>) utilizada como suporte foi concedida pela empresa Saint-Gobain NorPro de código SZ31164.

### 4.2.2 Catalisadores de Au com diferentes cargas nominais suportados em zircônia

Catalisadores de ouro suportados em zircônia monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>) com diferentes teores metálicos, sintetizados no capítulo 1, foram selecionados para os estudos neste capítulo. Neste caso, foi selecionado o catalisador mais ativo na reação de disdigenação do etanol (0,28Au/Zr).

### 4.2.3 Síntese de óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

A síntese de óxido de índio é realizada por calcinação de hidróxido de índio (In(OH)<sub>3</sub>) e foi baseada nas metodologias encontradas na literatura (Rui et al., 2017; Martin et al., 2016). Hidróxido de índio é precipitado dissolvendo-se uma solução de (In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) de pureza 99,999% em água deionizada (24mL) e etanol (70 mL, 99,8%). Em seguida adiciona-se excesso de NH<sub>4</sub>OH (18 mL, 25% em H<sub>2</sub>O) em etanol (54mL, 99,8%). A polpa é envelhecida à 80°C por 1 h, posteriormente o precipitado é lavado com 2 L de água deionizada e coletado por filtração. O sólido resultante é seco em estufa à 65°C por 12 h e por fim realiza-se a calcinação em ar estagnado à 350°C (5°C.min<sup>-1</sup>) por 3 h.



#### **4.2.4 Catalisadores de óxido de índio e zircônia ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) e modificados com Au**

Com o objetivo de se estudar catalisadores a base de óxido de índio e zircônia, bem como modificados com Au, inicialmente impregnou-se índio no suporte ( $m\text{-ZrO}_2$ ) com a posterior deposição do Au através do método de deposição-precipitação utilizado no capítulo 1. Inicialmente, ocorre a etapa de impregnação, utilizando-se a metodologia adaptada de Martin et al., 2016. Neste caso, determinada massa do sal contendo índio (relativa ao teor desejado do metal a ser impregnado no suporte:  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de pureza 99,999%) foi dissolvida em uma mistura de 70 mL de etanol absoluto e 24 mL de água deionizada. Em seguida, adiciona-se 2,0 g de  $m\text{-ZrO}_2$  e agita-se durante 2 h sem aquecimento. O solvente é removido usando evaporador rotativo (Fisatom) à 60°C e em seguida o material obtido é envelhecido na estufa à 65°C por 12 h. Por fim, ocorre a calcinação por 3 h em ar estagnado (300°C).

Após a etapa descrita anteriormente, o metal (Au) pode ser depositado sobre o suporte ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) de acordo com a metodologia descrita no capítulo 1. Por fim, o material retido foi então seco em temperatura ambiente por 24 h e de acordo com o teor nominal (% m/m) foram denominados por  $x\text{Au}/y\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , sendo x e y os teores de Au e do In.

#### **4.2.5 Catalisador de Au suportado em óxido de índio**

Um catalisador de ouro suportado em óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) com teor metálico de 1% m/m foi sintetizado utilizando-se o método de deposição-precipitação descrito no capítulo 1. Neste caso, utilizou-se o suporte sintetizado no item 4.2.3 e a deposição de ouro foi realizada seguindo a mesma metodologia dos catalisadores de  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ , diferindo apenas no valor de fixação do pH, visto que o ponto isoelétrico do óxido de índio é em torno de 9 (KOSMULSKI, 2001).

### **4.3 Caracterização dos Catalisadores**

#### **4.3.1 Análise química por Fluorescência de raios X (FRX)**

As análises foram realizadas utilizando-se um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, modelo EDX-720 da Shimadzu<sup>®</sup>, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e a massa de catalisador em cada pastilha foi de aproximadamente 200 mg.

### **4.3.2 Difração de Raios X (DRX)**

As análises de DRX dos catalisadores foram realizadas no mesmo equipamento (Difratômetro Rigaku, DMAX modelo 2500PC) e metodologia descrita no Capítulo 1. Algumas amostras foram analisadas no equipamento Difratômetro Bruker D8 Advance no Centro de Pesquisa em Ciência e Engenharia Multiescala de Barcelona na Universidade Politécnica da Catalunha. As análises para amostras em pó foram realizadas utilizando filtro de níquel e radiação Cu K $\alpha$  (1,5406Å) com a varredura em 2 $\Theta$  variando no intervalo de 5 a 85°, passo de 0,02°, operado na tensão de 40 KV, corrente de 40 mA e atenuação de 1000 cps. Os difratogramas foram comparados e interpretados através do programa computacional e banco de dados do *Joint Committee on Power Diffraction Standards* (JCPDS).

### **4.3.3 Fisissorção de N<sub>2</sub>: área superficial específica (S<sub>BET</sub>)**

Para caracterizar a área superficial específica (S<sub>BET</sub>), empregou-se a fisissorção de Nitrogênio, utilizando-se o mesmo equipamento (Micromeritics, modelo ASAP 2010) e metodologia descrita no capítulo 1.

### **4.3.4 TPR- H<sub>2</sub>**

Análises de Redução com temperatura programada (TPR) foram realizadas utilizando H<sub>2</sub> como gás redutor em um equipamento modelo Chemstar-TPX equipado com um Detector de Condutividade Térmica (TCD). As amostras (50 mg) são colocadas em um reator de quartzo em U e encaixado em um forno elétrico acoplado a uma linha de gás. As amostras são pré- tratadas da temperatura ambiente até 200°C em vazão de argônio (50 mL.min<sup>-1</sup>, 10°C min<sup>-1</sup>), mantidas à 200°C por 10 min e resfriadas à 50°C sob fluxo de Ar. As

análises de TPR-H<sub>2</sub> são realizadas de 50°C até 800°C (10°C. min<sup>-1</sup>) sob 10% de H<sub>2</sub> em Ar (o fluxo total foi de 50 mL.min<sup>-1</sup>).

#### **4.3.5 Termogravimetria**

Análises por perda de massa em atmosfera redutora de hidrogênio foram realizadas utilizando-se uma termobalança SETARAM, modelo Setsys Evolution, no DEQ da UFSCar. O equipamento possui um cadinho de quartzo suspenso por hastes do mesmo material ligadas a um contrapeso e à balança. A cada análise utiliza-se 7 mg da amostra para minimizar efeitos difusivos sem perder exatidão. O experimento consiste em retirar a água adsorvida com uma etapa de tratamento em atmosfera inerte de 100 mL. min<sup>-1</sup> de argônio e aquecendo-se da temperatura ambiente, mantida em 20 °C, até 200 °C a 10 °C. min<sup>-1</sup>. Em seguida, resfria-se até 50°C, sendo esta a temperatura que se inicia a redução em atmosfera de 10% de H<sub>2</sub> em Ar, vazão de 100 mL. min<sup>-1</sup> a 10 °C. min<sup>-1</sup> até 500 °C por uma hora.

#### **4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

As análises por SEM (Scanning Electron Microscope) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas na Universidade Politécnica da Catalunha utilizando-se um microscópio da estação de trabalho Neon40 Crossbeam da Carl Zeiss operando com uma tensão de 20kV e equipado com uma coluna de elétrons de emissão de campo, coluna de feixe de íons de gálio e sistema de injeção de gás. O instrumento de feixe de íons focalizado (FIB) é quase idêntico ao microscópio eletrônico de varredura (SEM), mas em vez de elétrons, utiliza íons que interagem com a amostra. Os íons são mais pesados do que os elétrons e podem ejetar átomos da superfície da amostra através de um processo de pulverização. As amostras foram suspensas em etanol, sonicadas e depositadas em suportes. Nos suportes previamente utiliza-se um pincel com tinta prateada altamente condutora (Pelco@Conductive Silver Paint) fornecida pela TED PELLA INC. A tinta de secagem rápida forma uma camada fina e então goteja-se a amostra após sonicação no suporte.

#### **4.3.7 Microscopia Eletrônica de transmissão de Alta Resolução (HR-STEM)**

As análises por HRSTEM (*High- Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy*) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), utilizando-se o mesmo microscópio (Thermo Fisher/FEI Titan Cubed Themis) com detalhamento já descrito no Capítulo 1. Análises por HAADF-STEM, EDX e HRTEM também foram realizadas na Universidade Politécnica da Catalunha utilizando-se um microscópio FEI Tecnai F20 equipado com uma fonte de emissão de campo a uma tensão acelerada de 200 kV, com uma resolução ponto-a-ponto de 0,19 nm. As amostras analisadas contendo ouro foram previamente tratadas termicamente em hélio com vazão de 50 mL. min<sup>-1</sup> por 1 hora à 200°C e ativadas em atmosfera de hidrogênio com vazão de 50 mL. min<sup>-1</sup> por 1 hora à 200°C. Após esta etapa, as amostras são preparadas conforme metodologia descrita no Capítulo 1. As amostras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> não foram submetidas a etapa de tratamento térmico e ativação sendo apenas preparadas da mesma forma que as demais descritas anteriormente.

#### **4.3.8 Espectroscopia Raman *ex situ* e *operando***

As análises espectroscópicas por sistema micro- Raman *ex situ* foram realizadas no centro de Pesquisa em Ciência e Engenharia Multiescala de Barcelona na Universidade Politécnica da Catalunha. O sistema consiste de um microscópio inVia Qontor confocal Raman equipado com um laser de 532,1± 0,3nm e com uma potência nominal de 100mW dirigida através de um microscópio Leica DM2700 M (magnificação de 50x). Os espectros são adquiridos por um analisador de tamanho de partícula por espalhamento a laser Horiba LA950, na gama de 100-1350 cm<sup>-1</sup>, com um tempo de exposição de 1s, 1% da potência máxima do laser e 18 repetições. Para as análises em condições *operando* e realizadas no Laboratório de Catálise e Espectroquímica (LCS) da Universidade de Caen (França), foi utilizado um espectrômetro da Horiba Labram HR Evolution com detector Sincerity OE equipado com um laser de excitação utilizando 532 nm com uma potência nominal de 2-5 mW com magnificação 50x Super Long Distance. Aproximadamente 45 mg da amostra foi introduzida na cela de reação Linkam CCR-1000. Espectros foram obtidos a cada 20- 30s. Um espectrômetro de massas Omnistar foi utilizado para analisar

a fase gasosa na saída do reator. Para os ensaios as amostras contendo Au foram reduzidas previamente em atmosfera de hidrogênio com vazão de 27 mL. min<sup>-1</sup> por 1 hora à 200°C. Espectros foram coletados neste patamar. Após esta etapa, as amostras são resfriadas até a temperatura da sala e posteriormente promove-se a alimentação dos gases H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> na proporção 3:1 (vazão de 27 e 9 mL. min<sup>-1</sup>, respectivamente). Espectros foram coletados da temperatura da sala até 300°C e posteriormente durante o resfriamento até a temperatura da sala novamente.

### **4.3.9 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)**

As medidas por XPS foram realizadas no Centro de Pesquisa em Ciência e Engenharia Multiescala de Barcelona, sobre um sistema SPECS equipado com uma fonte XR-50 (Al com 400 W ou Mg com 300 W, operando a 15 kW ou 14 kW, respectivamente) e com um detector Phoibos 150 MCD-9. No analisador hemisférico concêntrico a energia de passagem foi fixada em 25 eV e o passo energético dos espectros de alta resolução será fixado em 0,1 eV. As pressões na câmara de análise serão menores do que 10<sup>-7</sup> Pa.

O processamento de dados foi realizado com o software CasaXPS (Casa Software Ltd., UK). As frações atômicas foram calculadas utilizando o pico das áreas normalizadas com base em parâmetros de aquisição após subtração do background, fatores de sensibilidade experimental, transmissão e fatores fornecidos pelo fabricante.

## **4.4 Testes catalíticos**

### **4.4.1 Procedimento e instrumentação**

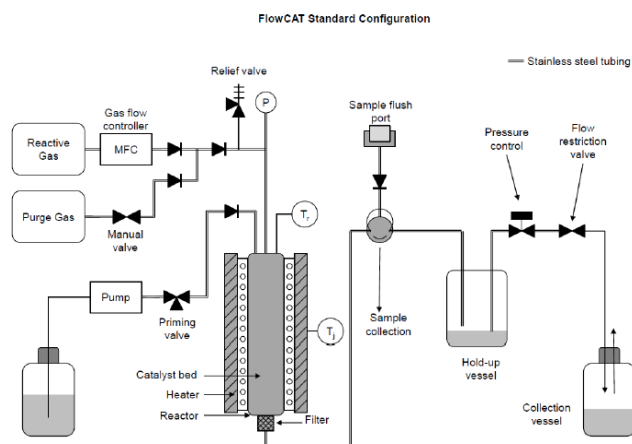
A avaliação da atividade catalítica para as amostras sintetizadas foi realizada em um reator de aço inoxidável. Este reator é posicionado verticalmente na linha de alta pressão, conforme mostram as Figuras 58 e 59, através do esquema da configuração fornecido no manual FlowCat da empresa HEL.

A linha de alta pressão permite que possa ser utilizada uma faixa de pressão entre a ambiente a 100 bar, temperaturas variando entre a ambiente até 700°C no reator, sistema de alimentação de gases de aço inoxidável com controladores de fluxo (faixa de 0 a 500 mL.min<sup>-1</sup>), reator de aço inoxidável, válvulas de controle de aço inoxidável, bem como válvulas de retenção e vedação com o-rings do tipo Kalrez. A alimentação dos gases é realizada no topo do reator utilizando-se controlador de fluxo mássico (Bronkhorst modelo EL-FLOW Select) que contém uma válvula de retenção antes do reator. O efluente que passa abaixo do leito é enviado para a válvula da amostra e em seguida para um recipiente de retenção. O controle de ventilação (pressão) utiliza uma válvula solenóide, apoiada por uma válvula agulha. A válvula agulha é usada para variar a restrição no fluxo. Em altas pressões, estas devem estar mais fechadas e em menores pressões devem estar mais abertas. O controle real é realizado através do software e pela válvula solenóide.

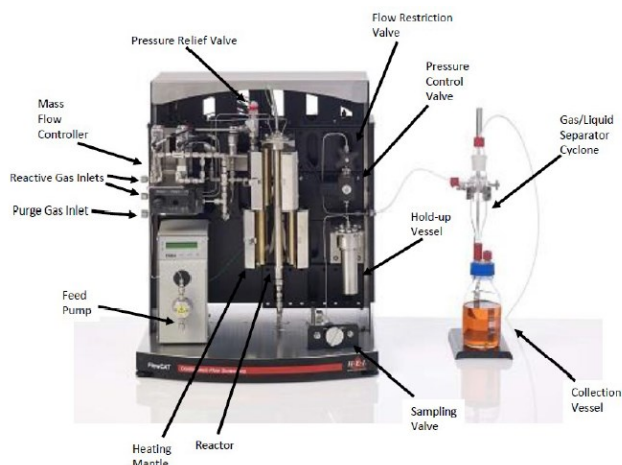
O aquecimento é obtido utilizando-se uma manta de latão que é fixa ao redor do reator. A temperatura da manta é controlada no software e uma temperatura de sondagem adicional é incluída no reator como referência. Uma medição de temperatura adicional é realizada nas mantas e diretamente enviado para o sistema de segurança do hardware. Isso significa que se o controlador do computador perder a conexão, as mantas não ultrapassarão o valor definido por este sistema de segurança (o padrão é 350°C). O sistema de amostragem utiliza uma válvula de 6 vias e duas posições. Na posição “loop/ run” o fluxo de saída do reator passa ao redor do loop da amostra antes de passar para o separador. Quando a válvula se move para a posição da amostra, o loop é aberto para a saída da linha. Um frasco deve ser colocado na saída da linha e deve ser tomado cuidado, pois a amostra estará sob pressão.

Um cromatógrafo Agilent modelo GC 8860 é acoplado na saída da linha para quantificação dos produtos formados na reação, conforme mostra a Figura 60. No cromatógrafo uma coluna capilar Agilent J&W HP-5 de sílica fundida com dimensões de 30m de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm e baixa polaridade é usada para separação dos produtos para análise por um detector de ionização por chama (FID). Uma coluna empacotada modelo G3591-80004 de aço inoxidável fundido com dimensões 1,83 m de comprimento, diâmetro

interno de 2,0 mm e 0,8 Mesh realiza a separação dos produtos para análise por um detector de condutividade térmica (TCD).



**Figura 58-** Configuração da Linha de Alta Pressão do DEQ/UFSCar. Fonte: Manual de configuração da Linha de Alta Pressão fornecida pelo fabricante HEL.



**Figura 59-** Esquema da linha de Alta Pressão contendo os controladores de fluxo mássico, válvulas, forno de aquecimento e reator de aço inoxidável. Fonte: Manual de configuração da Linha de Alta Pressão fornecida pelo fabricante HEL.

O reator foi carregado com determinada 200 mg de catalisador, no qual foi realizado um tratamento térmico em atmosfera de Nitrogênio puro, com fluxo de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e aquecimento programado (taxa de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ), da temperatura ambiente até a temperatura desejada ( $200^\circ\text{C}$ ), mantido por uma hora nesse patamar. Posteriormente, os catalisadores são reduzidos em atmosfera de  $\text{H}_2$  à  $200^\circ\text{C}$  com fluxo de  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  por 1 hora nesse patamar.



**Figura 60-** Linha de Alta Pressão do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

Os produtos formados e analisados por Cromatografia Gasosa (CG), foram quantificados quanto aos parâmetros de conversão e seletividade por base de carbono. A análise por cromatografia gasosa ocorre pela passagem do efluente gasoso através da coluna cromatográfica (fase estacionária), que é identificado pelo tempo correspondente de retenção e formam-se os picos correspondentes no cromatograma. A integral de cada pico juntamente com os fatores de resposta térmica relativa de cada componente (já possuem valores pré-determinados) possibilitam quantificar cada componente da mistura gasosa.

As condições operacionais do cromatógrafo são apresentadas na Tabela 16.

**Tabela 16-** Parâmetros de operação do cromatógrafo a gás.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Gás de Arraste : TCD</b>	He puro: 45 mL.min <sup>-1</sup>
<b>Gases de Arraste : FID</b>	Ar sintético: 400 mL.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 30 mL.min <sup>-1</sup> e N <sub>2</sub> : 25 mL.min <sup>-1</sup> )
<b>Temperatura das colunas</b>	80°C
<b>Temperatura do injetor</b>	250°C
<b>Temperatura do detector FID</b>	300°C
<b>Temperatura do detector TCD</b>	200°C



#### 4.4.2 Tratamento dos dados dos ensaios catalíticos

Os resultados dos testes catalíticos foram expressos nas seguintes formas:

##### a) Número de mols para os efluentes gasosos

A quantificação do número de mols de cada produto obtido da corrente de saída do reator foi calculada conforme a seguinte expressão:

$$Mols\ i = \frac{A_i}{R_i} \quad (4.1)$$

Onde:

Mols i = quantidade em mols do componente i;

A<sub>i</sub> = área sob o pico correspondente à espécie i no cromatograma;

R<sub>i</sub> = fator de resposta térmica para a espécie i de acordo com a Tabela 17.

**Tabela 17-** Fatores de resposta térmica (RTR) para os componentes reacionais.

Componente	RTR (mol <sup>-1</sup> )
CO	42
CO <sub>2</sub>	48
CH <sub>3</sub> OH (TCD)	55
CH <sub>4</sub>	35,7
CH <sub>3</sub> OH (FID)	0,23

\*Fontes: Dietz , W.A e Hoffmann, E.G.

##### b) Conversão

O cálculo de conversão do etanol nos produtos foi calculado através da seguinte relação:

$$X_{CO_2} = \frac{\sum Mols_j}{\sum Mols_i} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Onde:

- $X_{CO_2}$  = grau de conversão do  $CO_2$  nos produtos  $j$ ;
- $j$  = componentes da corrente de saída que contêm átomos de carbono, exceto o  $CO_2$ ;
- $i$  = componentes da corrente de saída que contêm átomos de carbono;

### c) Seletividade

A seletividade para os diferentes produtos da reação foi calculada segundo a equação:

$$S_i = \frac{Mols_i}{\sum_j Mols_j} \cdot 100\% \quad (4.3)$$

Onde:

- $S_i$  = Seletividade para o componente  $i$  em porcentagem;
- $j$  = componentes da corrente de saída que contêm átomos de carbono;
- $i$  = componente cuja seletividade se deseja calcular;

### d) Rendimento

O rendimento para o metanol obtido da reação foi calculado segundo a seguinte equação:

$$Y_i = F_{CO_2} \cdot \frac{X_{CO_2} \cdot S_{CH_3OH}}{m_{catalisador}} \quad (4.4)$$

Onde:

- $F_{CO_2}$  = Fluxo de  $CO_2$  na alimentação;
- $X_{CO_2}$  = conversão de  $CO_2$  obtida da reação;
- $S_{CH_3OH}$  = seletividade obtida para o metanol;
- $m_{catalisador}$  = massa de catalisador usada na reação.

### e) Energia de ativação aparente

Os cálculos para a obtenção dos valores de energia de ativação aparente para a formação do metanol foram efetuados por meio do ajuste da equação de Arrhenius.

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-E_{ap}}{RT}\right) \quad (4.5)$$

Onde:

- k: constante cinética da velocidade da reação;
- $A_0$ : fator pré-exponencial;
- $E_{ap}$ : Energia de ativação aparente;
- R: Constante universal dos gases;
- T: Temperatura (K).

Utilizando-se o logaritmo natural na equação anterior, obtém-se a seguinte equação:

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_{ap}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.6)$$

Esta equação é caracterizada como uma equação geral para uma reta ( $y=ax+b$ ), sendo  $\ln k = y$ ;  $\ln A_0 = b$ ;  $\frac{E_a}{R} = a$  e  $\frac{1}{T} = x$ .

## 5 Resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões referentes as caracterizações físico-químicas dos catalisadores, bem como os resultados obtidos para a avaliação catalítica na reação de hidrogenação do  $\text{CO}_2$  em metanol como produto principal.

### 5.1 Composição Química

A composição química das amostras (Tabela 18) foram determinadas por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e/ ou por fluorescência de raios X (FRX).

**Tabela 18** – Composição química das amostras.

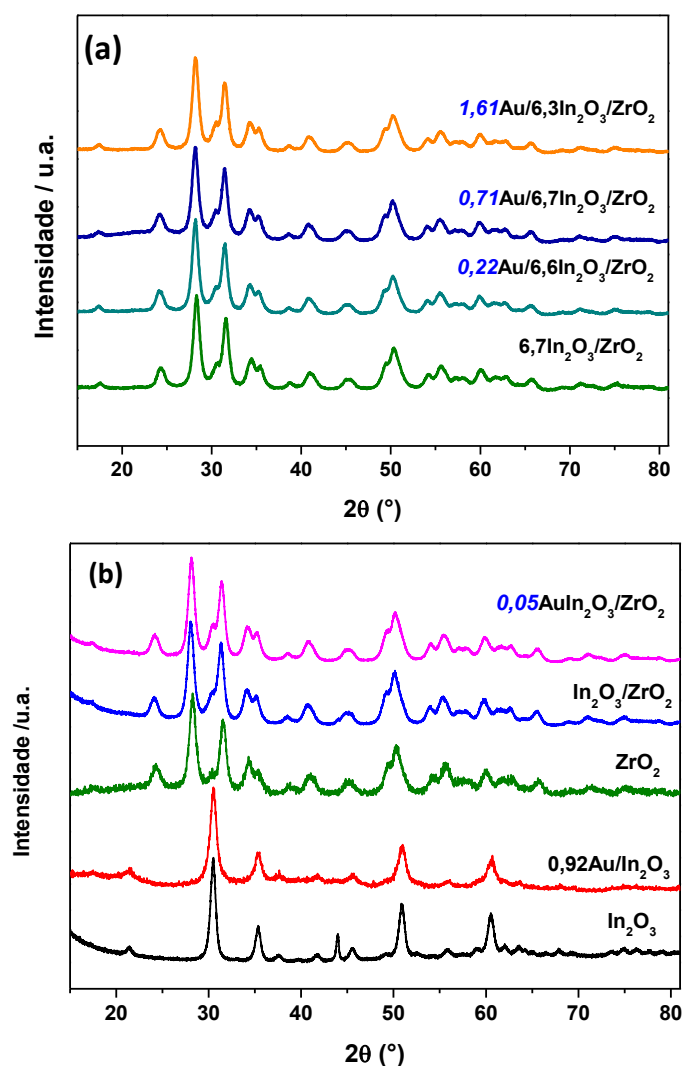
Amostra	Carga de Au (m/m%)			Carga do metal modificador In (m/m%)	
	Nominal	ICP-OES	FRX	Nominal	FRX
Au/ZrO <sub>2</sub>	0,3	0,28	0,29	----	----
Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0,1	----	0,05	7,0	6,7
	0,3	----	0,22	7,0	6,6
	1,0	----	0,71	7,0	6,7
	2,0	----	1,61	7,0	6,3
Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	----	0,92	----	----

## 5.2 Difração de Raios X

As amostras frescas foram analisadas por difração de raios X (DRX) e são apresentadas na Figura 62. As amostras de Au/ZrO<sub>2</sub> da Tabela 17 foram apresentadas no capítulo 1 deste trabalho (Figura 18).

Conforme descrito no capítulo 1 as amostras contendo ouro em zircônia revelaram picos de difração nos ângulos  $2\theta = 28,2^\circ$ ,  $31,3^\circ$  e  $34,3^\circ$  característicos da ZrO<sub>2</sub> monoclinica (JCPDS 37- 1484) (Figura 18). A amostra de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta picos de difração nos ângulos  $2\theta = 30,6^\circ$ ,  $34,84^\circ$ ,  $50,10^\circ$  e  $59, 53^\circ$  (JCPDS 06-0416) (Figura 61b) e característicos de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Ao se modificar a zircônia por impregnação de In e formação de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após etapa de calcinação (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>), os difratogramas (Figura 61a e 61b) apresentam similaridade com a amostra de ZrO<sub>2</sub> pura o que pode estar relacionado com uma elevada dispersão do In sobre o suporte m-ZrO<sub>2</sub>.

Os picos de difração do metal Au não foram detectados nas amostras contendo este metal, neste caso para as amostras de Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou xAu/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Figura 61), similarmente conforme apresentado para as amostras sem a presença do In (Figura 18). Isto indica que estes provavelmente permanecem como pequenos cristalitos de difícil detecção por técnica convencional de DRX e/ou estão altamente dispersos no suporte In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou suporte modificado (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>) (Song et al., 2018).



**Figura 61** – Difrátogramas de raios x dos suportes ( $\text{ZrO}_2$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ ), suporte modificado ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) e catalisadores contendo Au.

### 5.3 Propriedades Texturais

A área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) do suporte, dos materiais suportados, dos suportes modificados e dos materiais sintetizados após a modificação do suporte foram determinados e são apresentadas na Tabela 19.

Os resultados apresentados indicaram que com a adição do metal modificador (In) por impregnação no suporte zircônia monoclinica e conseqüentemente após etapa de calcinação à  $300^\circ\text{C}$  por 3 horas, a amostra analisada ( $6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{mZr}$ ) apresentou menor valor para a área calculada pelo método BET, bem como para o volume e diâmetro dos poros. Após a deposição do metal Au nas amostras ocorre um aumento nos valores das áreas indicando a dispersão do metal sobre o suporte modificado.

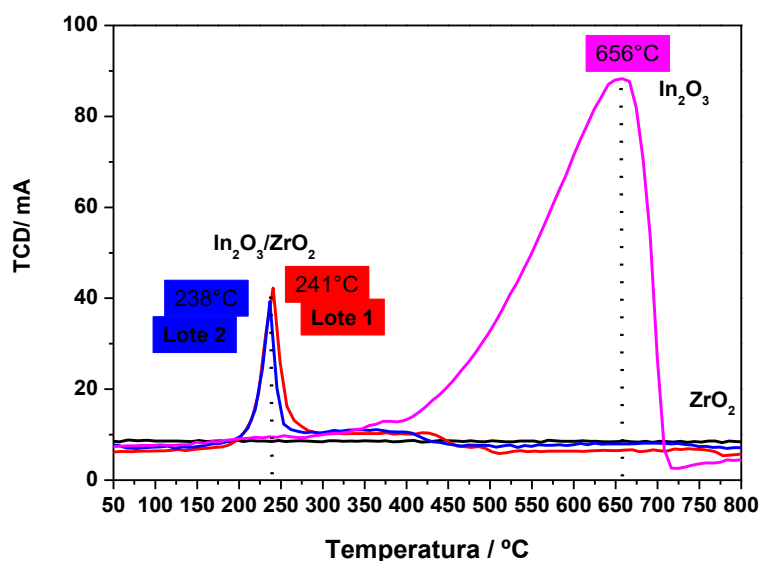
**Tabela 19-** Propriedades texturais (Área específica ( $S_{BET}$ ), volume de poros ( $V_P$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_P$ )) para suporte puro, bulk,  $In_2O_3/ZrO_2$  e dos catalisadores  $xAu/In_2O_3/ZrO_2$ .

Amostras	$S_{BET}$ ( $m^2/g_{cat}$ )
m- $ZrO_2$	99
$In_2O_3$ (Bulk)	101
<b>0,28</b> Au/ $ZrO_2$	95
6,7 $In_2O_3/ZrO_2$	73
<b>0,21</b> Au/6,2 $In_2O_3/m-ZrO_2$	86
<b>0,71</b> Au/6,7 $In_2O_3/m-ZrO_2$	88
<b>1,61</b> Au/6,3 $In_2O_3/m-ZrO_2$	92

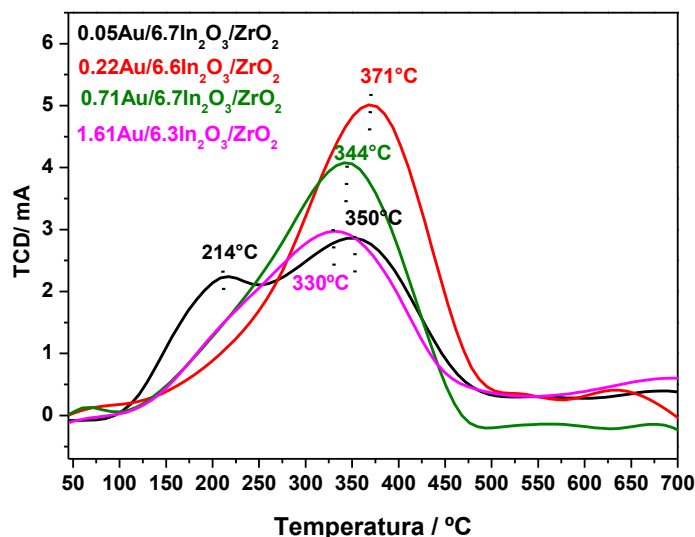
## 5.4 TPR- $H_2$

Os perfis de TPR para as amostras são apresentados nas Figuras 62 e 63.

Para o bulk  $In_2O_3$  o perfil de TPR exibe um pico centrado em  $656^\circ C$  (Figure 62) que pode ser atribuído a característica de redução da fase cristalina de  $In_2O_3$  para  $In^0$  (Park et al., 2002). Foram identificadas alterações para as amostras de  $In_2O_3-ZrO_2$ , onde foram observadas duas características de redução distintas. O principal pico de redução é atribuído à redução da fase cristalina  $In_2O_3$  e é deslocado para uma menor temperatura em  $238$  e  $241^\circ C$  (Lote 1 e Lote 2, respectivamente), indicado pela presença de uma possível interação entre In e Zr com maiores cristallitos de  $In_2O_3$  interagindo fracamente com o suporte e facilitando a redução (Perdigon-Melon et al., 2005). Outro pico de redução em menor intensidade na temperatura de  $420^\circ C$  foi observado, que pode ser atribuído à redução da fase de óxido de índio disperso com partículas de menor tamanho (Gervasini et al, 2006). Este resultado indica a possível presença de dois tipos de fase  $In_2O_3$  nas amostras de  $In_2O_3-ZrO_2$ , onde o óxido de índio está cristalizado e a fase  $In_2O_3$  pode estar altamente dispersa na zircônia. O suporte puro ( $mZrO_2$ ) não apresenta redutibilidade para a faixa de temperatura estudada.



**Figure 62-** Temperatura programada de redução em atmosfera de H<sub>2</sub> (10% de H<sub>2</sub> em Ar) das amostras de ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.



**Figure 63-** Temperatura programada de redução em atmosfera de H<sub>2</sub> (10% de H<sub>2</sub> em Ar) das amostras de Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Os perfis de TPR-H<sub>2</sub> das amostras de Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> apresentaram diferenças com relação aos picos de redução da amostra do bulk In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mZrO<sub>2</sub> (Figura 63). Após o método de deposição - precipitação e sem etapa de tratamento térmico, o estado de oxidação das nanopartículas de ouro é III, que é proveniente diretamente do sal precursor (HAuCl<sub>4</sub>). Há picos de redução com baixa intensidade relativa abaixo de 100°C, que pode ser atribuído as espécies de Au<sup>+3</sup> presentes nas amostras frescas. O pico principal e de maior intensidade para as amostras encontra-se localizado acima de 300°C, valor superior ao

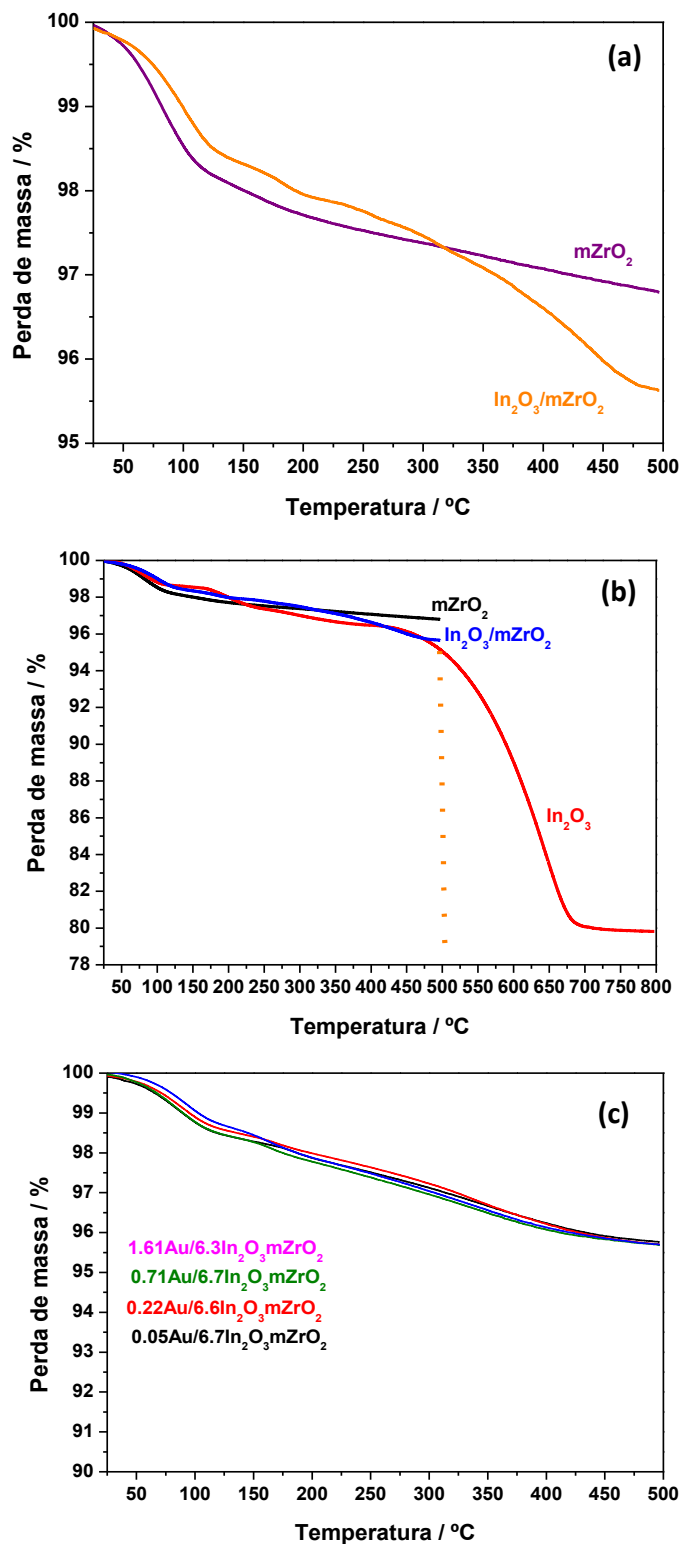
encontrado para a amostra de  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ( $\sim 240^\circ\text{C}$ ). Este deslocamento para maior temperatura de redução pode indicar que menores partículas estão presentes neste sistema, visto que a presença de nanopartículas de Au promovem uma maior dispersão das espécies presentes (será melhor discutido nas próximas seções das análises por microscopia eletrônica de varredura e por transmissão). A amostra contendo 0,05% de Au em massa apresentou uma particularidade com um pico em  $214^\circ\text{C}$  (Figura 64) e que poderia estar relacionado com o menor grau de cobertura das nanopartículas do metal nesta amostra, se comparadas com as demais. Neste sentido, uma maior exposição do suporte modificado na atmosfera de  $\text{H}_2$  poderia possibilitar a redução do  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  em um valor próximo sem o metal ( $\sim 238^\circ\text{C}$ ).

## 5.5 Termogravimetria

A Figura 64 apresenta os perfis de perda de massa para as amostras durante a redução em atmosfera de hidrogênio.

Conforme pode ser observado através da Figura 64 a primeira perda de massa (em torno de 2%) observada em todas as amostras ocorre até  $100^\circ\text{C}$  e que pode ser atribuída a presença de água adsorvida ou por umidade nas mesmas (Lackner et al., 2018; Gervasini et al., 2006). A amostra  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (Figura 64a e 64b) em torno de  $250^\circ\text{C}$  apresenta uma segunda perda de massa (2%) que pode ser atribuída a redução da fase cristalina de  $\text{In}_2\text{O}_3$  possivelmente dispersa na  $\text{ZrO}_2$  (análises por microscopia serão apresentadas nas duas próximas seções), conforme descrito por análises por TPR- $\text{H}_2$  na seção anterior. O bulk  $\text{In}_2\text{O}_3$  apresentou uma segunda perda de massa (em torno de 15%) acima de  $500^\circ\text{C}$  que pode ser caracterizada com a redução da fase cristalina de  $\text{In}_2\text{O}_3$  para  $\text{In}^0$  (Park et al., 2002).





**Figura 64-** Perda de massa em atmosfera de  $H_2$  (10% de  $H_2$  em Ar) para as amostras dos suportes (a, b) e  $xAu/In_2O_3/ZrO_2$  (c).

As amostras contendo ouro apresentaram similaridade (Figura 64c) com perda de massa em torno de 2% até aproximadamente 150°C, podendo ser atribuída a presença de água adsorvida ou por umidade nas amostras frescas e

por redução das espécies de  $\text{Au}^{+3}$  provenientes do sal precursor ( $\text{HAuCl}_4$ ) após a síntese (deposição- precipitação) (Javier Guzman and Bruce Gates, 2003).

## 5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras do suporte ( $\text{ZrO}_2$ ), óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) e suporte modificado ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) são apresentadas na Figura 65 (a-d).

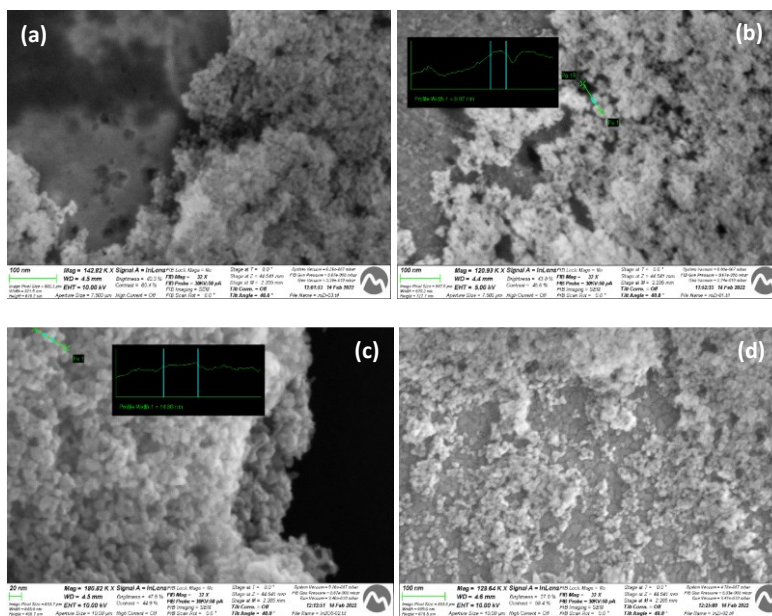


Figura 65 - SEM micrografias de (a,b)  $\text{ZrO}_2$ , (c)  $\text{In}_2\text{O}_3$  e (d)  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .

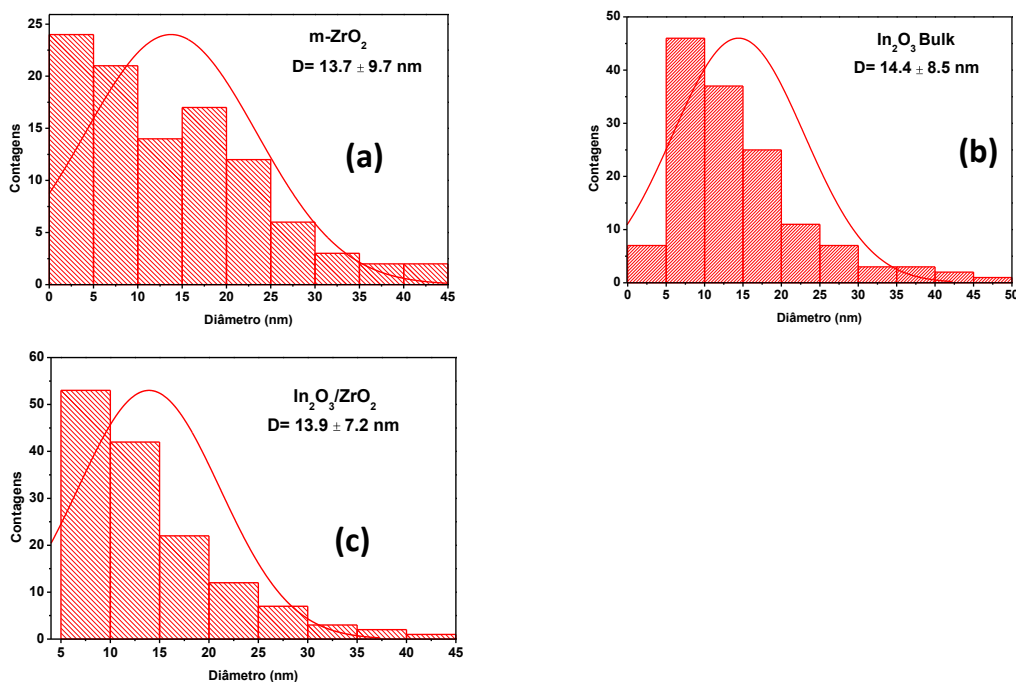
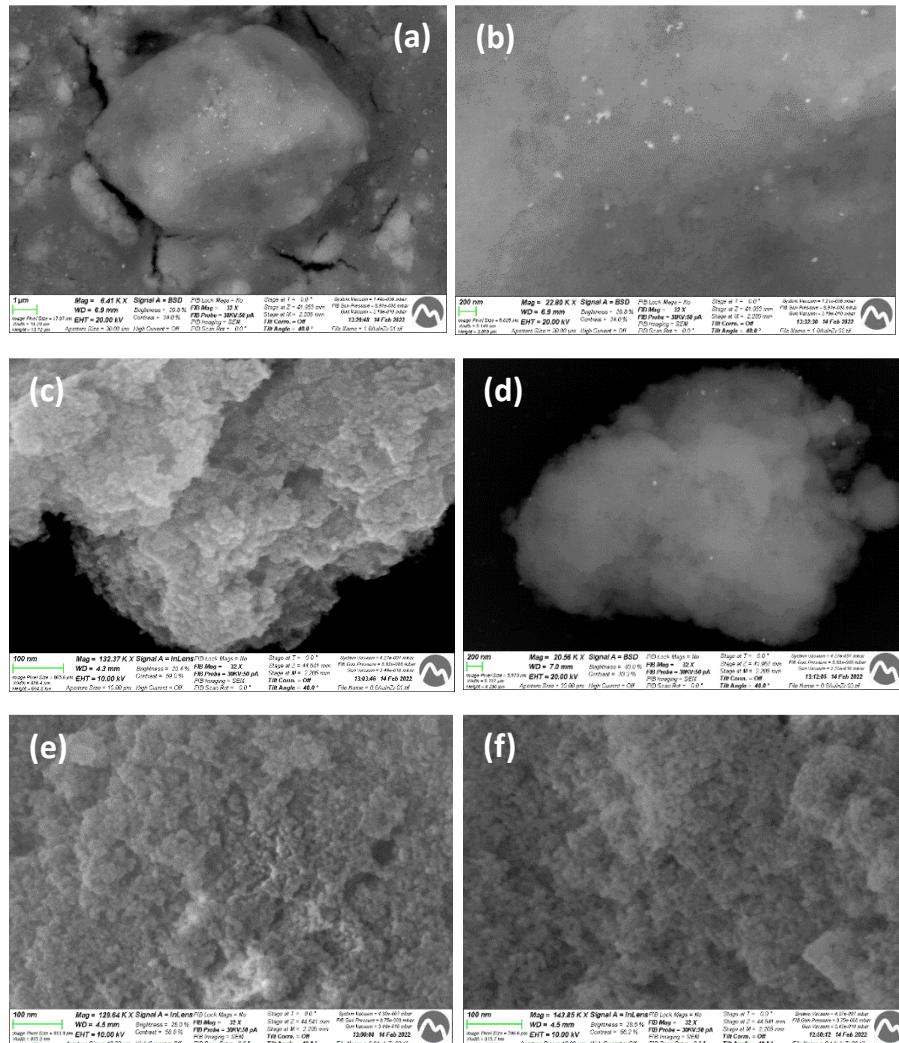


Figura 66- Histograma de distribuição de partículas das amostras (a)  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{In}_2\text{O}_3$  e (c)  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .

Os histogramas (Figura 66) indicaram que o tamanho médio das partículas foram abaixo de 15 nm para ambas as amostras. Para construção dos histogramas de distribuição do tamanho médio de partículas da  $m\text{ZrO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3/m\text{ZrO}_2$  na contagem foram utilizadas 101, 142 e 142 partículas, respectivamente.

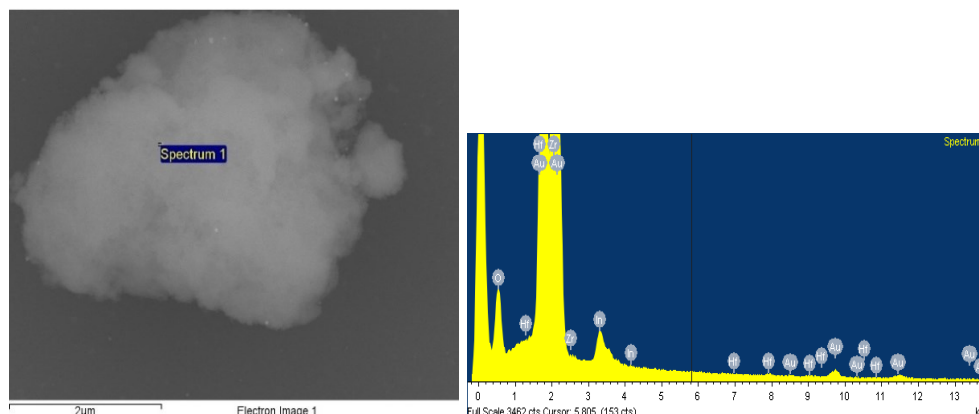
As micrografias das amostras de  $x\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  são apresentadas na Figura 67.



**Figura 67-** SEM micrografias das amostras (a,b)  $1,61\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , (c,d)  $0,71\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , (e)  $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , (f)  $0,05\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .

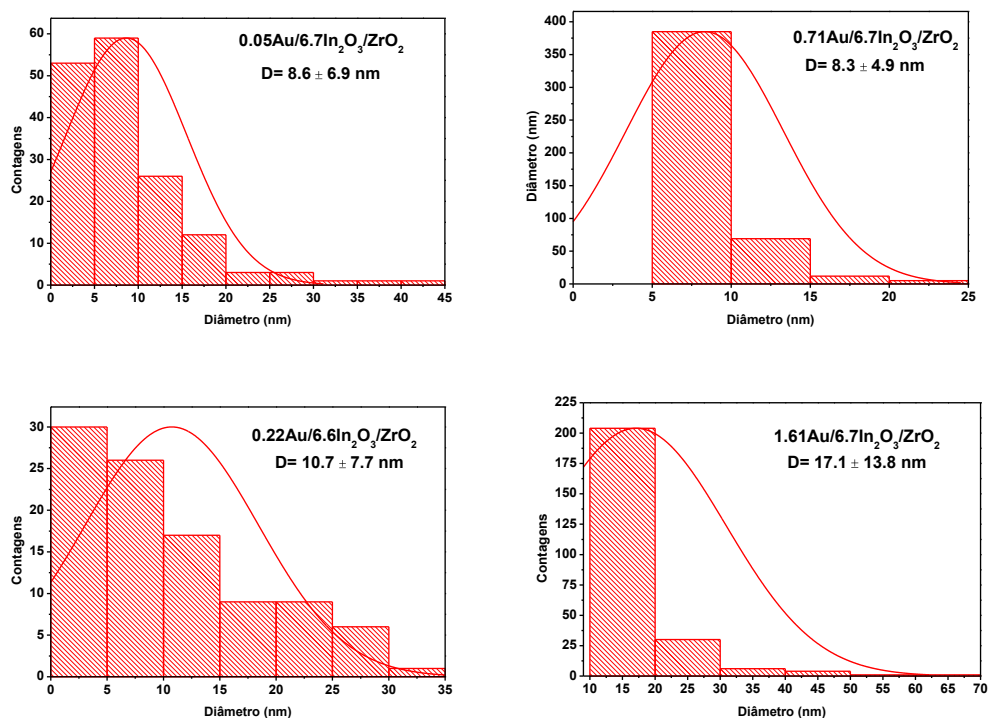
Como pode-se observar, as amostras apresentam partículas que puderam ser avaliadas através desta técnica e que permite obter informação sobre a superfície e composição das amostras. Realizou-se análise por EDS especificamente para a amostra  $0,71\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  e foi possível observar a presença de Au, Zr, In, O e Hf (Figura 68). A presença do elemento Hafnium foi

descrita anteriormente no capítulo 1 conforme análise por EDS no suporte comercial m-ZrO<sub>2</sub>.



**Figura 68-** Micrografia com a composição química por EDS da amostra 0,71Au/6,3In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Para o conjunto de amostras de  $x\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{mZrO}_2$  foi possível quantificar as partículas maiores e construir o histograma de distribuição de partículas médias (Figura 69) que variou entre 8 e 17nm.



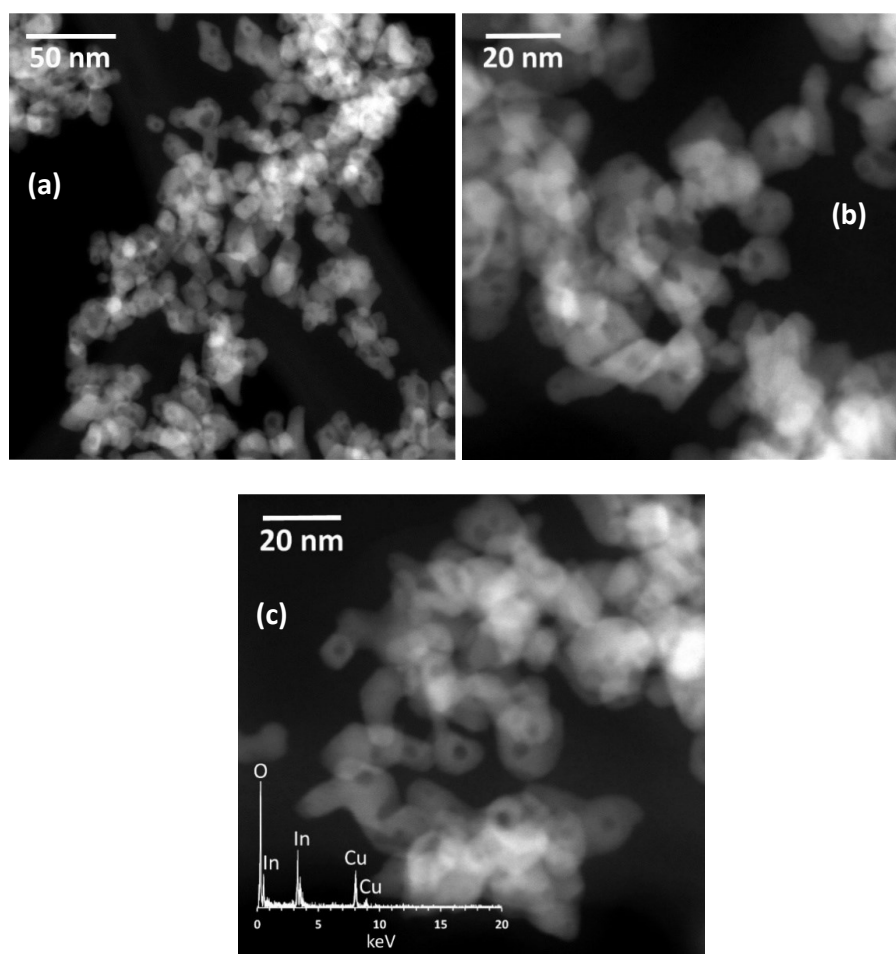
**Figura 69-** Histograma de distribuição de partículas das amostras  $x\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{mZrO}_2$ .

Portanto, é importante estudar estes materiais através de microscopia eletrônica de transmissão que permite a quantificação e distribuição do tamanho

das partículas menores devido a limitação de detecção do microscópio por varredura e estas análises serão apresentadas na próxima seção.

### 5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

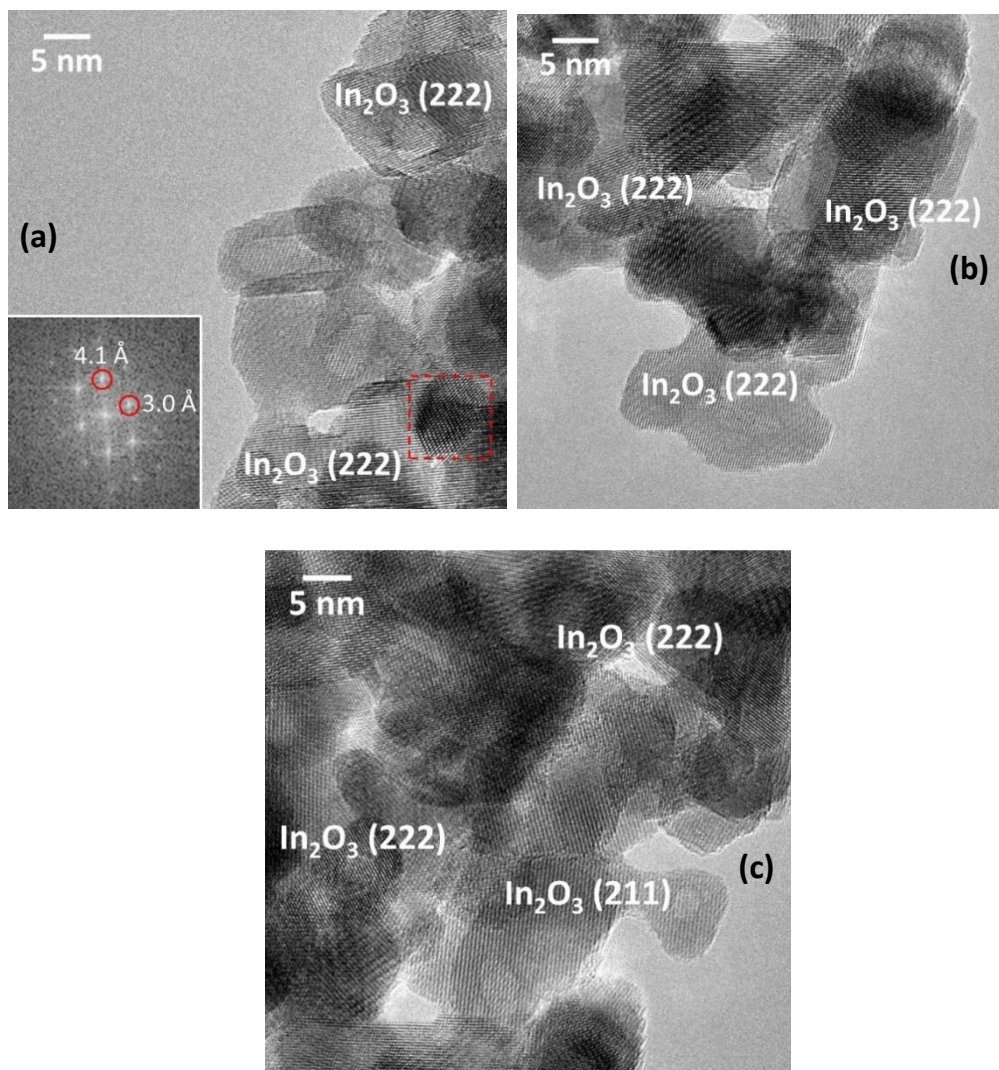
A Figura 70 apresenta uma imagem HAADF-STEM representativa da amostra de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , que é constituída por partículas individuais de cerca de 10-15 nm de tamanho. Interessante observar na Fig. 70.a de baixa magnificação que as partículas contém vazios internos (o aspecto de "nanocápsulas"). A Figura 70.b corresponde a uma ampliação superior da imagem HAADF-STEM mostrando os vazios com clareza. O mesmo é apresentado na Figura 71.c, que também contém uma análise por EDX das partículas. Como esperado, os únicos sinais registados são de In e O correspondentes ao óxido de índio (os sinais de cobre são provenientes da grade de TEM).



**Figura 70-** Micrografias por HRSTEM de HAADF da amostra  $\text{In}_2\text{O}_3$  (a) e (b) e micrografia com a composição química por EDS (c).



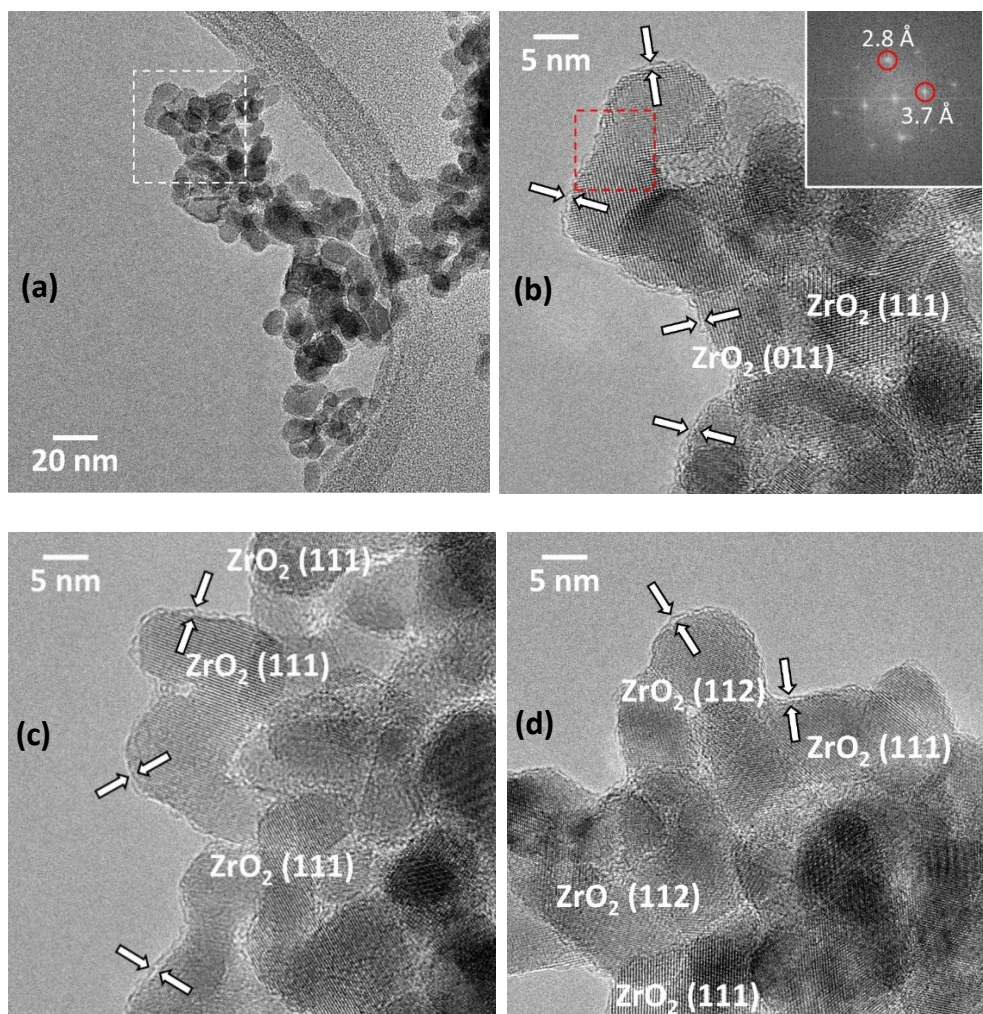
A Figura 71 apresenta imagens por HRTEM. As partículas são perfeitamente cristalinas e as franjas de rede correspondem à fase de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Os vazios são também perfeitamente distinguidos. No inset, está incluída uma imagem da transformada de Fourier (FT) correspondente à partícula marcada pelo quadrado vermelho, mostrando os espaçamentos característicos a 4,1 e 3,0 Å correspondentes aos planos cristalográficos (211) e (222) de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Algumas partículas individuais que mostram as franjas de rede de (211) e (222) a 4,1 e 3,0 Å estão nomeadas nas Figuras 71.a, 71.b e 71.c.



**Figura 71-** Micrografias por HRSTEM de HAADF da amostra  $\text{In}_2\text{O}_3$  fresh representando os planos cristalográficos (a), (b) e (c) e a distância interplanar (a).

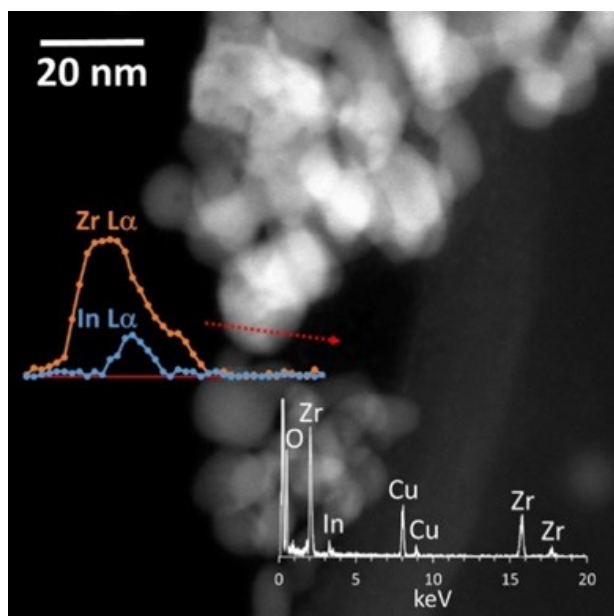
A Figura 72.a apresenta uma imagem por TEM de campo brilhante representativa da amostra de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2$ . É interessante observar que todas as partículas estão cobertas por uma camada fina. Uma imagem HRTEM

correspondente à área delimitada pelo quadrado branco é apresentada na Figura 72.b. Nesta, a camada amorfa é claramente visível (marcada por setas). Esta camada não se deve a contaminação por exposição ao feixe de elétrons ou qualquer outro fenômeno parasitário e de fato está presente na amostra. O fato de todas as franjas de rede registadas em todas as imagens HRTEM corresponderem a zircônia monoclinica, sugere-se que a camada amorfa corresponde ao óxido de índio. A imagem de FT no interior corresponde à partícula marcada pelo quadrado vermelho. Os pontos em 3,7 e 2,8 Å correspondem aos planos cristalográficos (011) e (111) da  $ZrO_2$  monoclinica. As partículas com franjas de  $ZrO_2$  (011), (111) e (112) a 3,7, 2,8 e 2,3 Å estão indicadas nas Figuras 72.b, 72.c e 72.d. As partículas de  $ZrO_2$  medem cerca de 10-20 nm e a concha amorfa tem cerca de 1 nm de espessura.



**Figura 72-** (a-d) Micrografias por HRSTEM de HAADF da amostra  $In_2O_3/ZrO_2$  representando os planos cristalográficos (b), (c) e (d) e a distância interplanar (b).

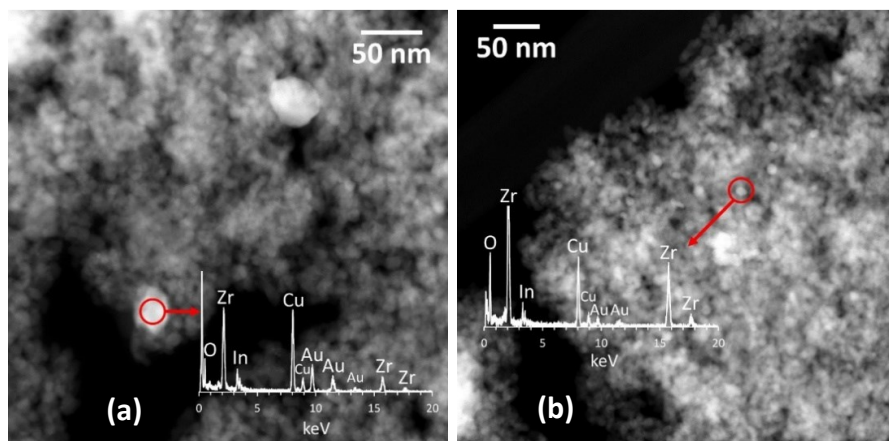
A Figura 73 corresponde a uma imagem HAADF-STEM. Em vermelho é marcada uma análise EDX do perfil, que é mostrada na figura para Zr e em sinais. Curiosamente, o sinal de In está localizado na borda da partícula da zircônia monoclínica, apoiando a ideia de que a concha amorfa corresponde ao óxido de índio.



**Figura 73-** Micrografia por HRSTEM de HAADF da amostra  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  com a composição química por EDS.

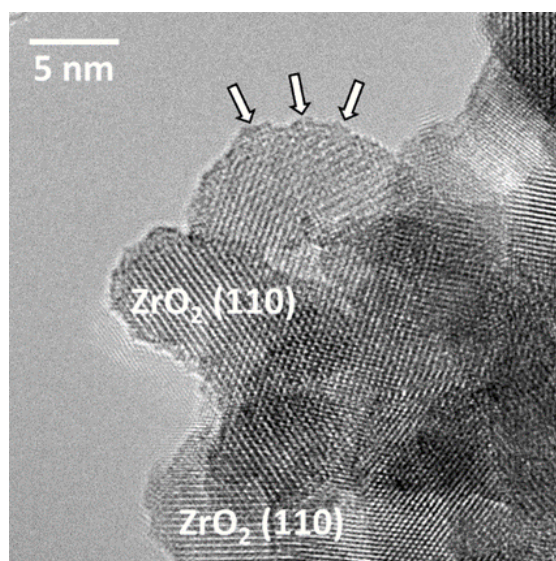
A Figura 74 apresenta uma imagem geral de HAADF-STEM gravada a baixa ampliação na amostra com 0.71% de Au. Existem partículas grandes e brilhantes com cerca de 20-50 nm. A análise por EDX indica que a amostra contém principalmente Au e In, mas há também a presença de Zr. Para além destas partículas grandes, a amostra contém uma grande quantidade de partículas muito pequenas. Isto é indicado na Figura 74b, onde são visíveis abundantes partículas brilhantes de cerca de 10 nm. Uma destas partículas é marcada pelo círculo vermelho e o seu espectro EDX é incluído. Mais uma vez, observa-se a ocorrência de Au e In (neste caso o sinal Zr é mais intenso devido ao pequeno tamanho das partículas metálicas).





**Figura 74-** Micrografias por HRSTEM de HAADF da amostra 0,71Au/6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> com a composição química por EDS (a e b).

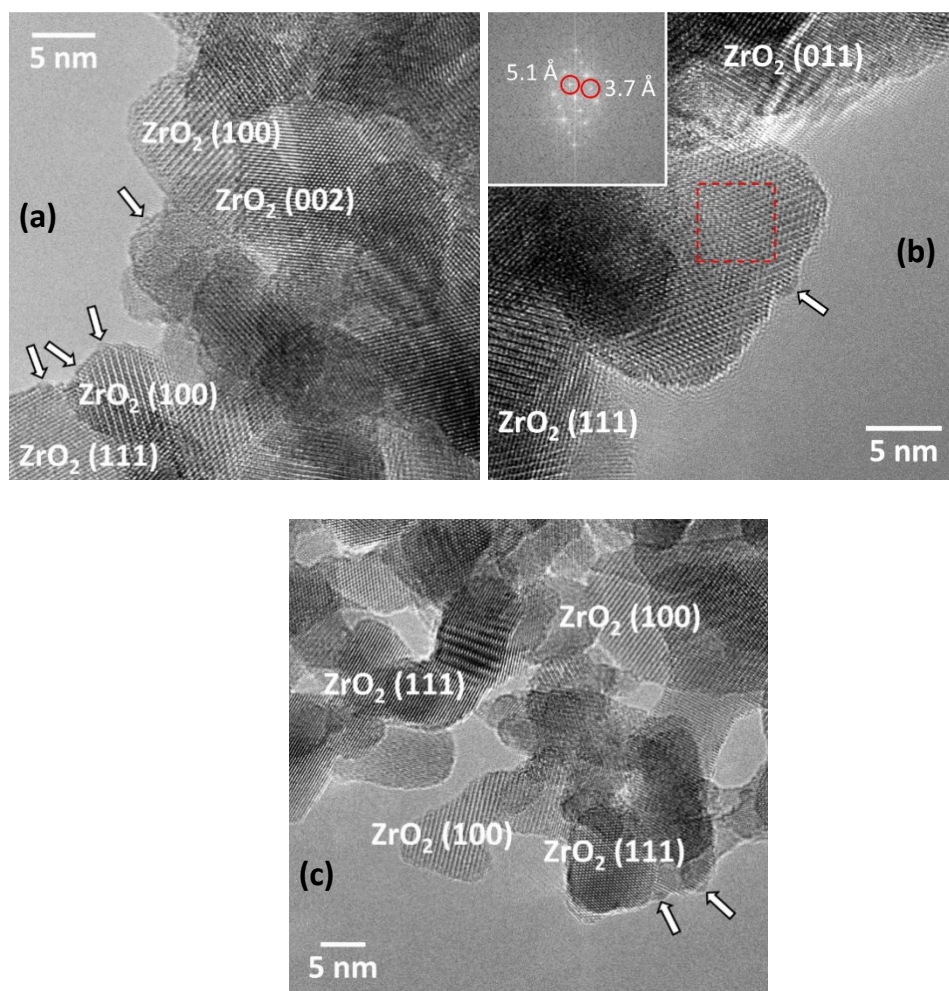
A Figura 75 apresenta uma imagem HRTEM. As franjas da rede dos planos (110) da ZrO<sub>2</sub> monoclinica são identificados a 3,6 Å. É importante salientar que a amostra não apresenta a concha amorfa de óxido de índio à volta das partículas de zircônia. Em vez disso, são observadas pequenas partículas de cerca de 1-1,5 nm de tamanho na zircônia (algumas destas marcadas por setas na Figura).



**Figura 75-** Micrografias por HRSTEM de HAADF da amostra 0.71Au/6.7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> representando os planos cristalográficos.

As imagens HRTEM para a amostra com 0.22% de Au são apresentadas nas Figuras 76.a e 76.b. A imagem da FT na Figura 76.b registrada na área marcada pelo quadrado vermelho mostra pontos a 5.1 e 3.7 Å, o que corresponde aos planos cristalográficos (100) e (011) da ZrO<sub>2</sub> monoclinica. No topo do cristalito da zircônia, uma partícula é marcada por uma seta. Estas

nanopartículas correspondem provavelmente a Au ou In. A Figura 76.c mostra outra imagem do HRTEM com estas partículas marcadas por setas. Para ambas amostras de Au analisadas, o tamanho das nanopartículas é semelhante e cerca de 1-1.5 nm.



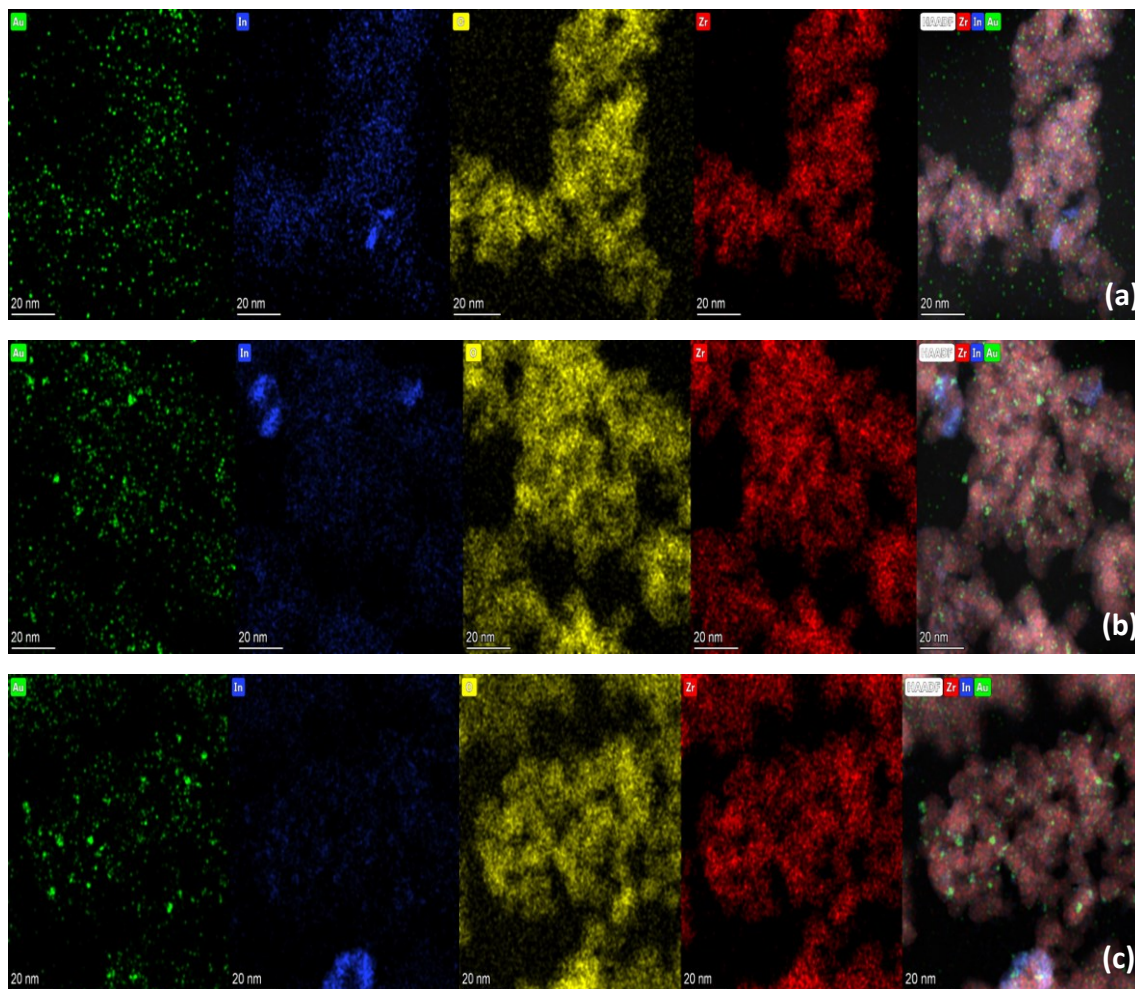
**Figura 76-** Micrografias por HRSTEM de HAADF da amostra  $0.22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  representando os planos cristalográficos (a), (b) e (c) e a distância interplanar (b).

Com o objetivo de se analisar as partículas menores presentes nas amostras e verificar a possível presença de clusters, foram realizadas análises utilizando-se microscopia de alta resolução no LNNano e com correções de aberrações, conforme estudado no capítulo 1 para as amostras de Au/ZrO<sub>2</sub>.

A Figura 77 apresenta a análise de composição química por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para as amostras  $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (a),  $0,71\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (b) e  $1,61\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (c),



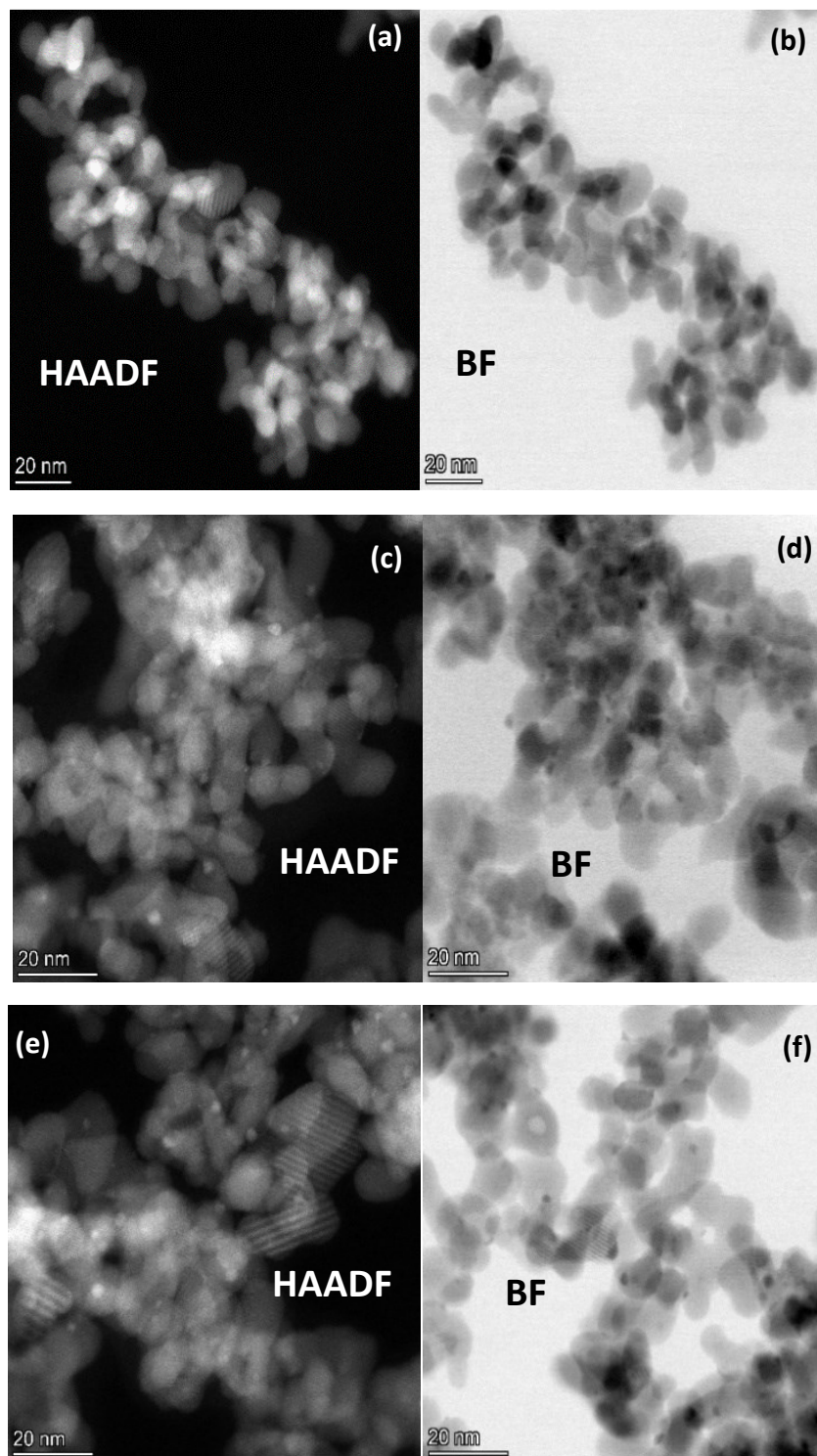
após tratamento térmico (200°C em hélio por 1 hora) e ativação em hidrogênio (200°C por 1 hora).



**Figura 77** – Micrografias da composição química por EDS das amostras 0,22Au/6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (a), 0,71Au/6,6In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (b) e 1,61Au/6,3In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (c) tratadas termicamente em He à 200°C e ativadas em hidrogênio à 200°C.

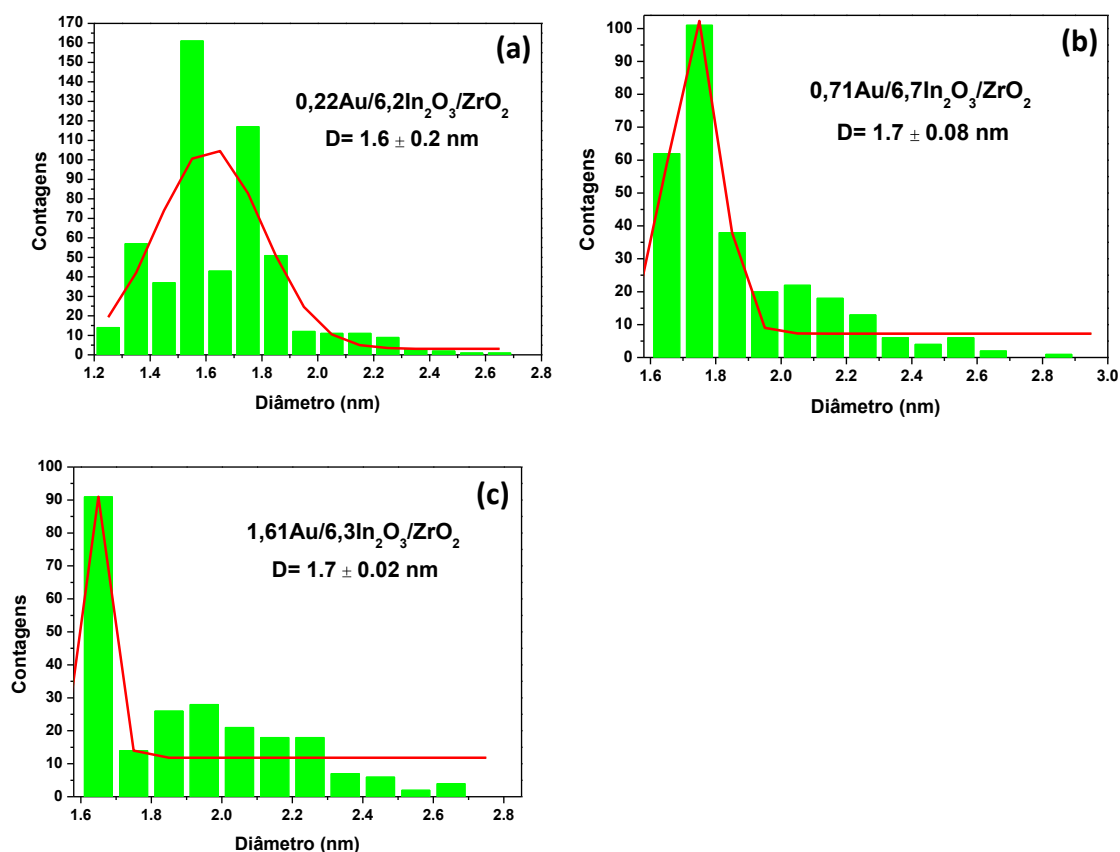
A composição química das amostras é constituída de Au, In, O e Zr conforme demonstrado na Figura 77 para as 3 amostras.

As Figuras 78 e 79 apresentam as micrografias obtidas das análises por campo claro (HAADF), campo escuro (BF) e os histogramas construídos para distribuição do tamanho de partículas das amostras 0,22Au/6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (a), 0,71Au/6,6In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (b) e 1,61Au/6,3In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (c), após tratamento térmico (200 em hélio por 1 hora) e ativação em hidrogênio à 200°C por 1 hora.



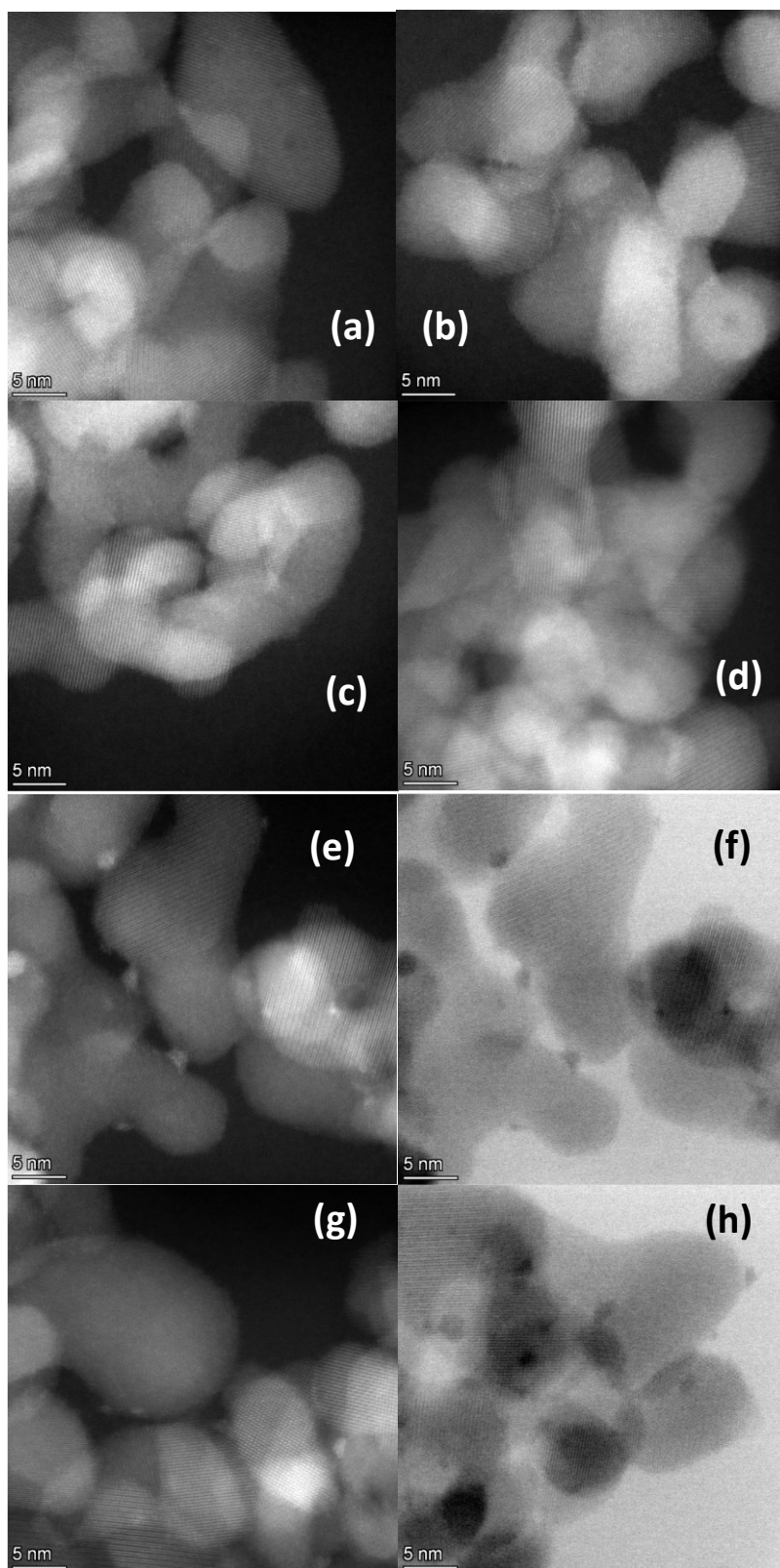
**Figura 78-** Micrografias por HRSTEM de HAADF: 0,22Au/6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (a,b), 0,71Au/6,6In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (c,d) e 1,61Au/6,3In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (e,f) tratadas termicamente em He à 200°C e ativadas em hidrogênio à 200°C.

As micrografias apresentadas nas Figuras 77 e 78 indicam que as nanopartículas de Au (NPs) apresentam uma alta dispersão no suporte modificado In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/mZrO<sub>2</sub>.



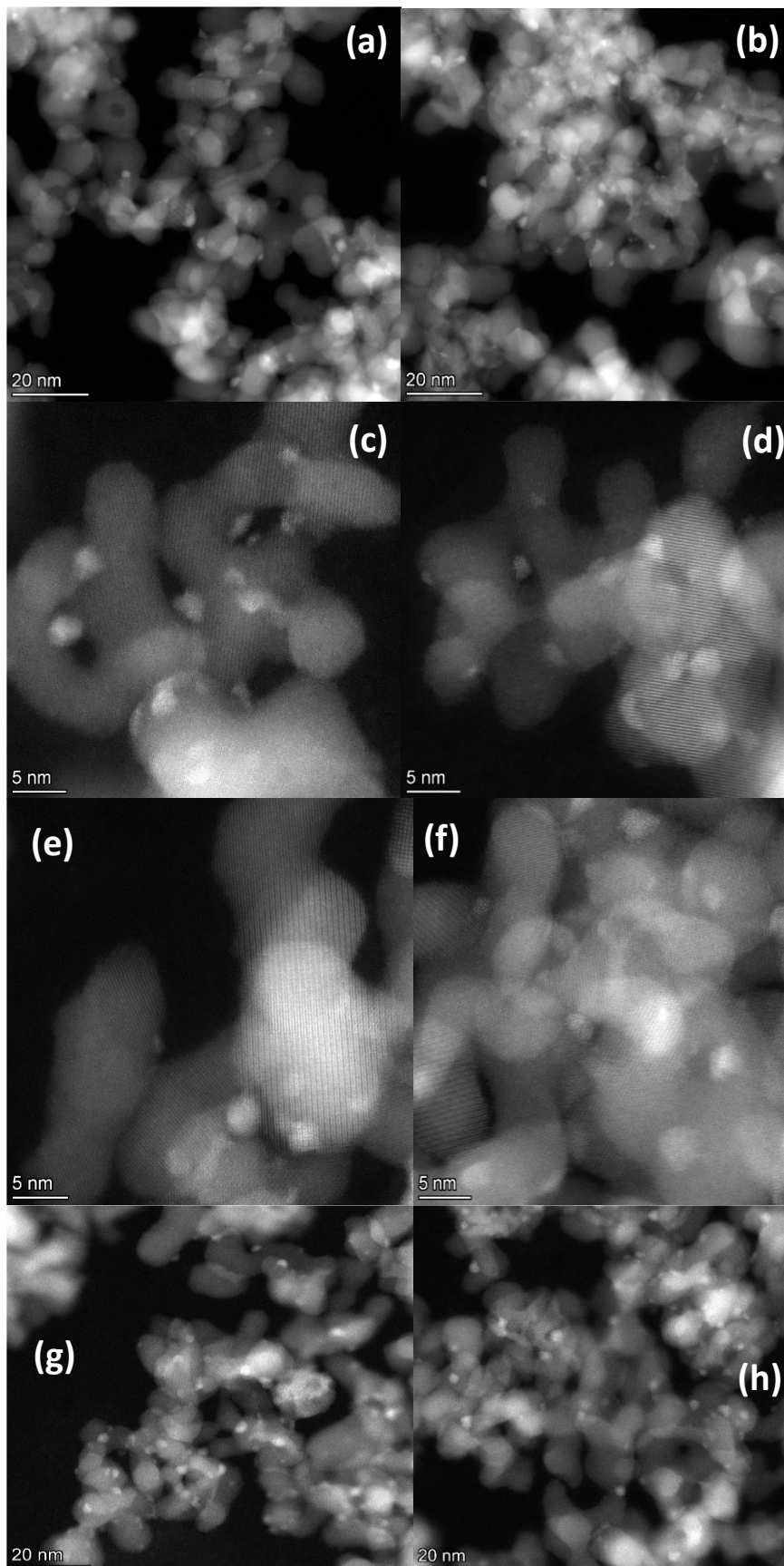
**Figura 79** – Histogramas de distribuição do tamanho de partículas após análises das amostras  $0,22\text{Au}/6,2\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (a),  $0,71\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{mZrO}_2$  (b) e  $1,61\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{mZrO}_2$  (c) tratadas termicamente em He à  $200^\circ\text{C}$  e ativadas em hidrogênio à  $200^\circ\text{C}$ .

O tamanho médio das NPs foi em torno de 1,6, 1,7 e 1,7 nm para as amostras  $0,22\text{Au}/6,2\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $0,71\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  e  $1,60\text{Au}/6,3\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , respectivamente, considerando a contagem de 530, 293 e 235 partículas, respectivamente. Assim como relatado para as amostras com conteúdo de  $\text{Au} < 1\%$  no capítulo 1, uma análise das micrografias torna-se necessária, para que possam ser analisadas a possibilidade de se encontrar clusters de Au, por exemplo. Sendo assim, através de determinadas micrografias selecionadas pode-se avaliar a possível presença de clusters metálicos nas amostras (Figuras 80 e 81).



**Figura 80** – STEM HAADF das amostras 0,22Au/6,2In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (a-d) e 0,71Au/6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (e-h).



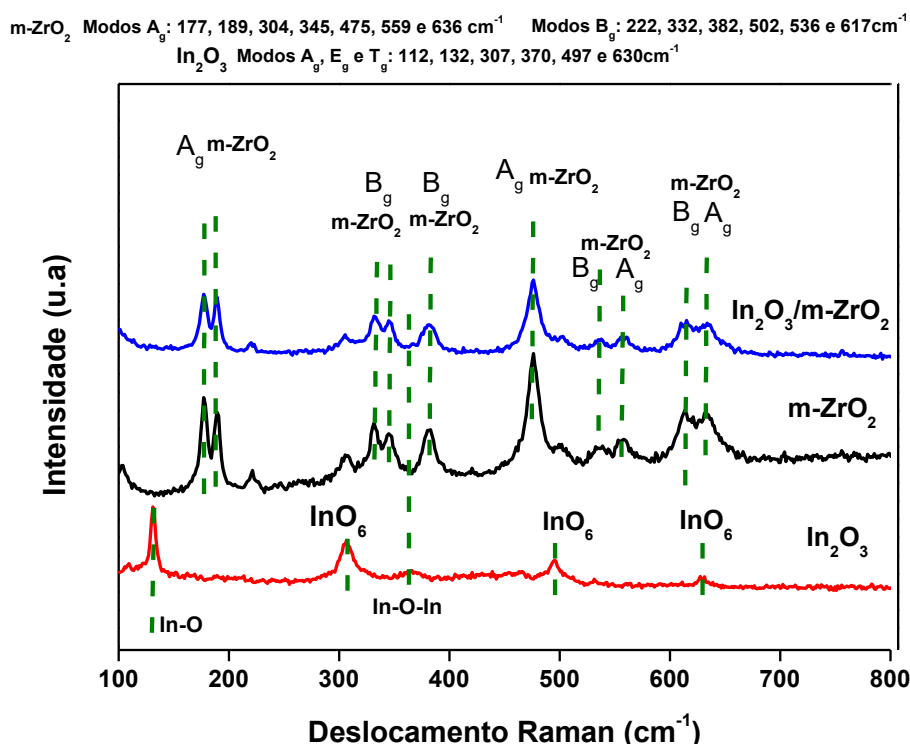


**Figura 81** – STEM HAADF das amostras 0,71Au/6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (a-b) e 1,61Au/6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (e-h).

Analisando-se as Figuras 80 e 81 pôde-se constatar a presença de nanopartículas de Au em todas as amostras e possivelmente a presença de clusters metálicos nas mesmas. Destaca-se que essas partículas abaixo de 1nm não foram contabilizadas nos histogramas de distribuição de partículas apresentado na Figura 79, visto que apenas após uma análise mais completa pode-se indicar a presença desses clusters. Esses clusters devem apresentar tamanho de partícula abaixo de 1nm e, conseqüentemente, podem auxiliar na atividade catalítica desses catalisadores na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> em alta pressão, conforme indicado por estudos anteriores para clusters metálicos de Au para outras reações (BOKHOVEN, 2008; Bus et al., 2007) e para os catalisadores estudados no capítulo 1.

## 5.8 Espectroscopia Raman

Os espectros obtidos por espalhamento Raman *ex situ* das amostras de m-ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> são apresentados na Figura 82.



**Figure 82-** Espectro Raman das amostras m-ZrO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

O espectro Raman apresentado para m-ZrO<sub>2</sub> apresenta linhas à 177, 189, 304, 345, 475, 559 e 636 cm<sup>-1</sup> que podem ser atribuídas ao modo vibracional A<sub>g</sub>



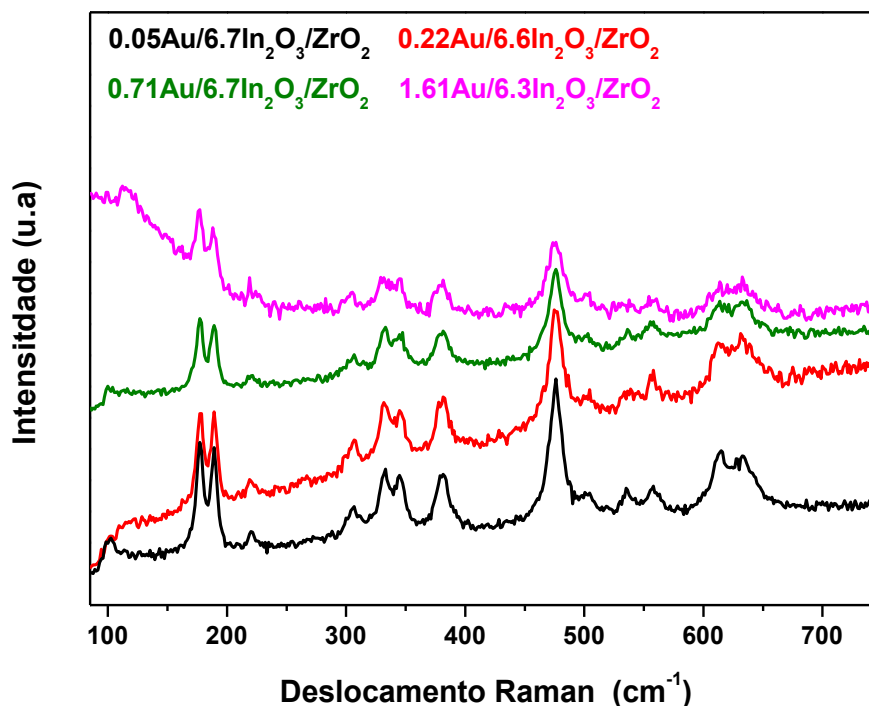
e 222, 332, 381, 502, 536 e 617  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídos ao modo vibracional  $B_g$  da zircônia monoclínica (GOHARSHADI, 2012).

Os modos vibracionais para a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) do  $\text{In}_2\text{O}_3$  e apresentada através do difratograma anteriormente (Figura 61) são relatados como:

$$4A_g + 4E_g + 14T_g + 5A_u + 5E_u + 16T_u$$

As vibrações com simetria  $A_g$ ,  $E_g$ , e  $T_g$  são ativas para Raman e inativas por infravermelho. As vibrações  $A_u$  e  $E_u$  são inativas para Raman e por infravermelho, enquanto que as vibrações  $T_u$  são ativas por infravermelho (IR) e inativas para Raman (Zhu et al., 2007; FERRARO, 1994). Assim, apesar de serem esperados 22 modos ativos para Raman e 16 modos ativos por infravermelho, apenas 6 modos Raman e 11 modos IR foram previamente detetados como verdadeiros para  $\text{In}_2\text{O}_3$  (CCC) (BRANCO, 1972; Zhu et al., 2008). A figura x mostra as linhas em 132, 307, 370, 495, 630  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros Raman da amostra  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  indicaram a preservação dos modos vibracionais atribuídos a  $m\text{-ZrO}_2$  a intensidades mais baixas. A carga de índio nesta amostra é inferior a 7% m/m e poderia justificar esta relação.

Os espectros Raman para as amostras após deposição de Au são apresentados na Figura 83. A espectroscopia Raman é normalmente sensível à desordem local e aos defeitos da superfície. Para a série de catalisadores sintetizada pelo método de deposição-precipitação com diferentes cargas de ouro no suporte modificado  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (0,05, 0,22, 0,71 e 1,61% m/m, respectivamente), observa-se uma tendência (Figura 83). À medida que o conteúdo metálico de Au aumenta, as intensidades tornam-se mais baixas, especificamente em 175, 188, 331, 345, 380, e 475  $\text{cm}^{-1}$  sugerindo que devido à presença das nanopartículas (Nps Au) estas podem cobrir algumas vacâncias de oxigênio.

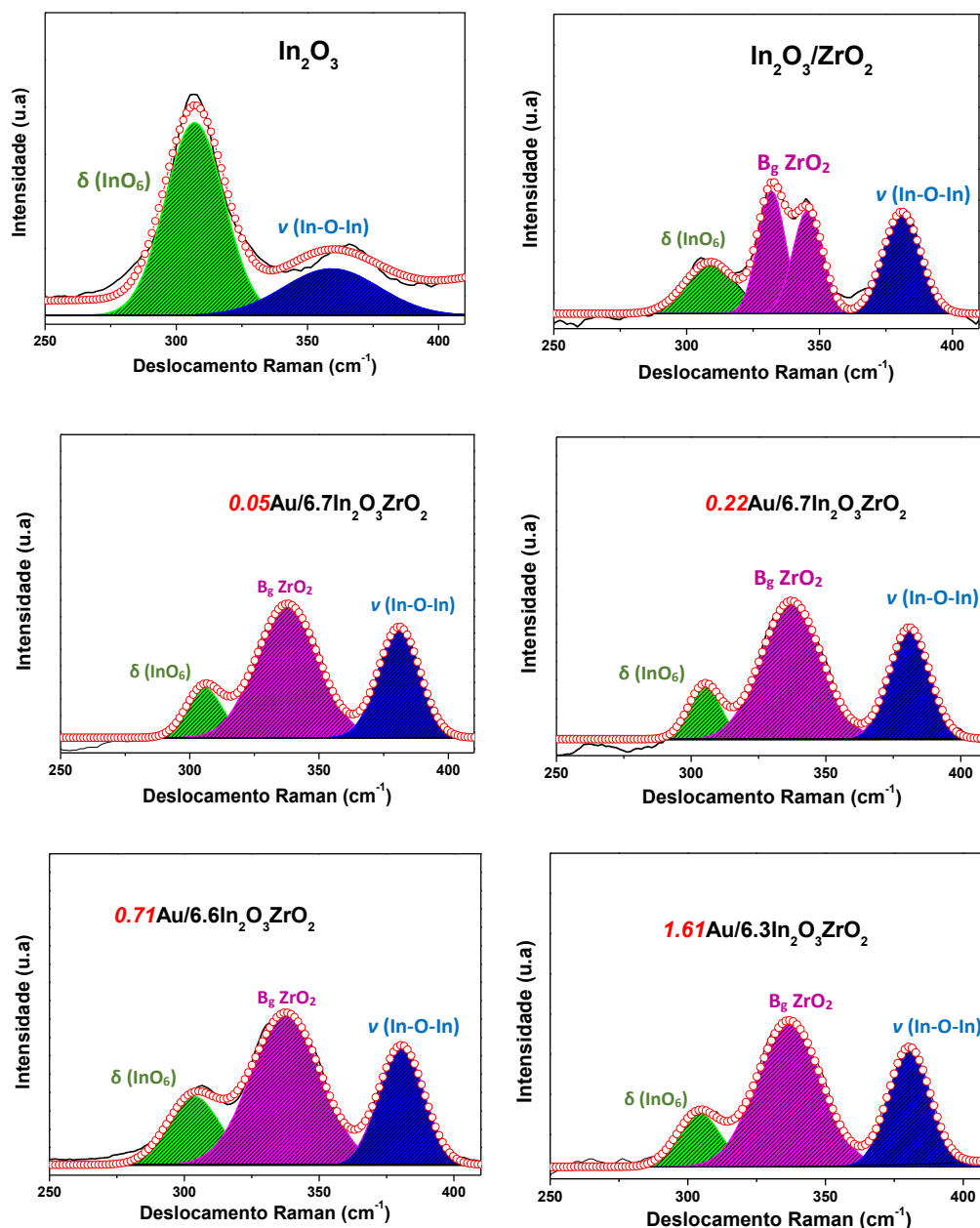


**Figura 83-** Espectro Raman *ex situ* das amostras de Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

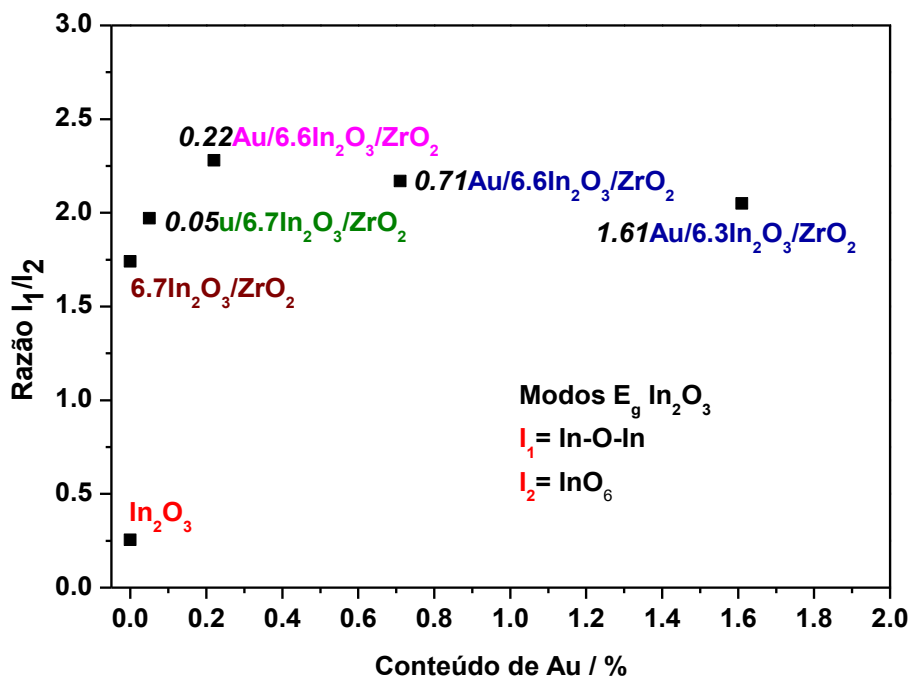
Realizando a decomposição do espectro Raman das amostras pode-se compreender melhor o perfil e a intensidade dos picos (Figura 84). A banda  $\delta$  a  $305\text{cm}^{-1}$  ocorre devido as vibrações de In-O atribuído às unidades da estrutura InO<sub>6</sub> e a banda em torno de  $370\text{cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de alongamento das estruturas In-O-In possivelmente dispersas na superfície de ZrO<sub>2</sub> (Baszczuk et al., 2005; Zhu et al., 2008).

A intensidade relativa da vibração In-O-In aumenta com a presença de Zr, sugerindo que são geradas mais vacâncias de oxigênio (Yang et al., 2020; Rui et al., 2020) (Figura 84). A razão entre as intensidades dos modos vibracionais I<sub>1</sub> (In-O-In) e I<sub>2</sub> (InO<sub>6</sub>) (Figura 85) indicou que a presença da Zr favorece o incremento nas vacâncias conforme discutido anteriormente. Além disso, com a presença de Au a razão segue uma tendência com valores maiores do que as amostras sem a presença do metal e tende a decrescer com o aumento do conteúdo metálico até 1,61%. Isto pode sugerir que a presença de ouro favorece o aumento das vacâncias de oxigênio, se comparada ao bulk. Rui e colaboradores estudaram catalisadores de Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e através do refinamento de Rietveld após análises de DRX *in situ*, verificaram que mesmo em baixas temperaturas (20°C) a presença de Au no suporte In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promove um aumento

do parâmetro de rede (medidos em Å) do suporte. Isto implica que o óxido de índio sofre uma redução que causa a expansão da rede por aumento do tamanho dos cátions de índio e comprovado por medidas realizadas usando XPS. Nessas medidas por XPS os autores observaram que o catalisador é ligeiramente reduzido e concluíram que o carregamento de ouro promove a criação de vacâncias de oxigênio para este sistema de catalisadores de Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudado (Rui et al., 2020; Schlicker et al., 2018; Sunde et al., 2014).



**Figure 84-** Espectro Raman *ex situ* para as amostras In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> e **x**Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> após decomposição dos picos (250 a 400cm<sup>-1</sup>) por modelo Gaussian.



**Figura 85-** Razão entre as intensidades relativas para In-O-In e a estrutura  $\text{InO}_6$ .

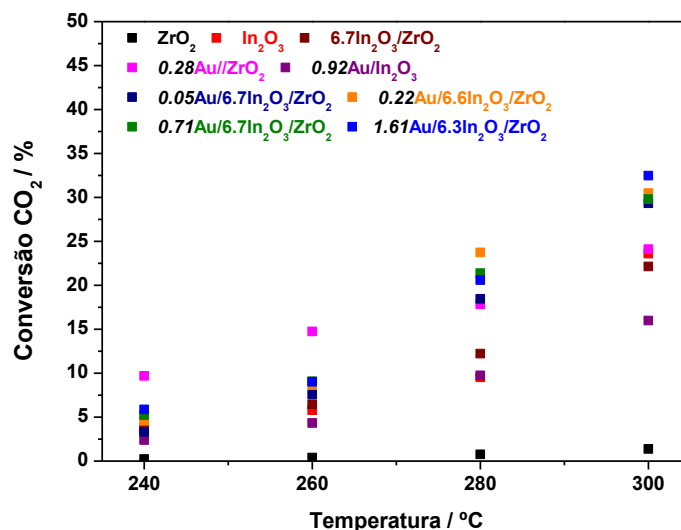
Na próxima seção serão apresentados os resultados dos ensaios catalíticos objetivando-se correlacionar o desempenho catalítico com as caracterizações descritas nas seções anteriores.

## 5.9 Testes Catalíticos

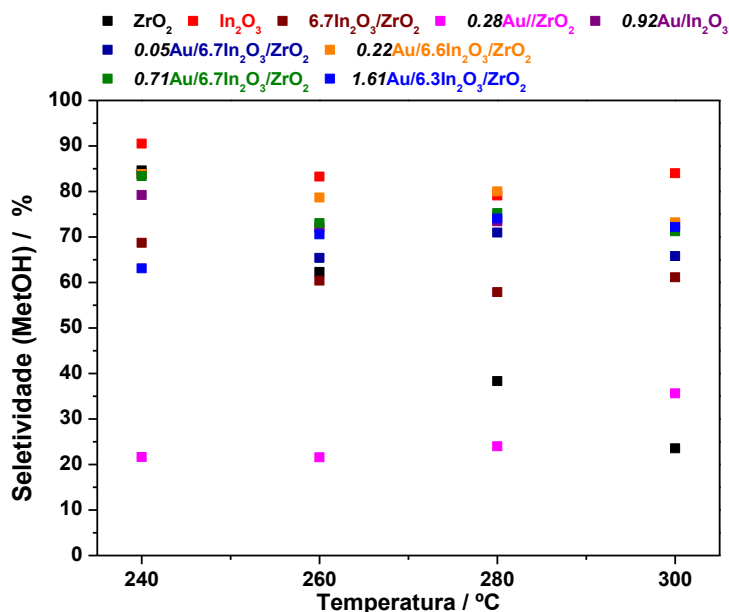
Os testes catalíticos foram realizados com o objetivo de se avaliar a influência da presença do óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) na reação de hidrogenação do  $\text{CO}_2$  e comparar com os catalisadores sem a presença deste óxido. A escolha dos teores nominais de 7% de In baseou-se em trabalhos na literatura utilizando-se  $\text{In}_2\text{O}_3$  como catalisador (Martin et al., 2016; Chen et al., 2019). Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: massa de catalisador ( $m_{\text{catalisador}} = 200 \text{ mg}$ ), pressão ( $P = 50 \text{ bar}$ ); fluxo de alimentação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  (1: 3 sendo 9 e 27  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectivamente), temperatura de reação ( $T_{\text{reação}} = 240, 260, 280$  e  $300^\circ\text{C}$ ) e velocidade especial ( $\text{GHSV} = 10300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). A escolha dos parâmetros baseou-se em alguns trabalhos encontrados na literatura para catalisadores de Au, Cu e In estudados na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  (Rui et al., 2020; Zhong et al., 2020; Zhe Lu et al., 2020; Chen et al., 2019; Rui et al., 2017; Martin et al., 2016). É importante destacar que baixos valores de GHSV ( $6000 - 15000 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) são mais vantajosos porque permitem um equilíbrio entre a produção máxima de metanol e a melhor utilização dos

reagentes  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , sendo portanto, mais comumente reportados na literatura (Suvarna et al., 2022).

As Figuras 86 e 87 apresentam os resultados para conversão de  $\text{CO}_2$  e seletividade ao produto metanol formado (MetOH), respectivamente. Nas condições estabelecidas formam-se  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ .



**Figura 86-** Conversão de  $\text{CO}_2$  para o suporte ( $\text{ZrO}_2$ ), bulk ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), suporte modificado ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) e catalisadores de  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ . Condições reacionais:  $P = 50$  bar;  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3:1$ ;  $m_{\text{cat}} = 200$  mg;  $\text{GHSV} = 10300$   $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ .



**Figura 87-** Seletividade ao produto metanol para o suporte ( $\text{ZrO}_2$ ), bulk ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), suporte modificado ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) e catalisadores de  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ . Condições reacionais:  $P = 50$  bar;  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3:1$ ;  $m_{\text{cat}} = 200$  mg;  $\text{GHSV} = 10300$   $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ .

Conforme observado na Figura 87, o suporte  $ZrO_2$  puro apresentou os menores valores de conversão (<2%) sendo coerente com o fato de que  $ZrO_2$  apresenta baixa energia de adsorção com  $CO_2$ , apresentando uma interação mais fraca entre a vacância de oxigênio e o  $CO_2$  e resultando em uma baixa atividade catalítica (Chen et al., 2016; Cadi- Essadeki et al., 2016).

O catalisador de 0,28Au/ $ZrO_2$  selecionado para o estudo na reação de hidrogenação de  $CO_2$  e antes aplicado para a reação de desidrogenação do etanol, apresentou conversão de  $CO_2$  de até aproximadamente 25%, mas com seletividade ao produto metanol de até 36% no maior valor de temperatura. Esses resultados são coerentes com alguns trabalhos encontrados na literatura, visto que a formação de CO por meio da reação da shift reversa (RWGS) favorece a redução da seletividade ao metanol nesse sistema de catalisadores. A formação do metanol é suprimida pela reação competitiva e a baixa energia de adsorção de CO para o suporte  $ZrO_2$  nesse sistema de catalisadores indica que o CO gerado pode facilmente dessorver e resultar em uma baixa seletividade para metanol (Wang et al., 2021). Hatardi et al. (2014) estudaram diferentes catalisadores de Au suportados em  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , ZnO e  $ZrO_2$  para a reação de hidrogenação de  $CO_2$ . Os autores relataram que todos os catalisadores são ativos e que para a taxa normalizada de formação ao metanol ( $mols_{MetOH} \cdot s^{-1} \cdot g_{Au}^{-1}$ ), Au/ $ZrO_2$  foi o catalisador mais ativo, indicando influência da natureza do suporte. Entretanto, a máxima seletividade encontrada para os materiais foi cerca de 60% para Au/ZnO, enquanto que o menos seletivo foi Au/ $TiO_2$ . Em outro trabalho, Wu et al. (2017) estudaram catalisadores de Au suportados em ZnO,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$  e  $ZrO_2$ , bem como catalisadores contendo Co/ $ZrO_2$ , Ni/ $ZrO_2$ , Ru/ $ZrO_2$ , Pd/ $ZrO_2$  e Pt/ $ZrO_2$  para a reação de hidrogenação de  $CO_2$  em baixas temperaturas (140 à 180°C). Os autores concluíram que os catalisadores de Au em  $ZrO_2$  como suporte foram os que apresentaram as melhores performances entre todos os estudados. Entre os diferentes metais estudados, Au em  $ZrO_2$  foi bastante superior para a formação de metanol. Além disso, o efeito do tamanho de partícula foi relevante, sendo que para nanoclusters abaixo de 2nm, a atividade aumentou significativamente, se comparados com aqueles com partículas maiores. Seletividades de até 70% para metanol foram alcançadas, durante 8 horas de reação nesses catalisadores de Au/ $ZrO_2$ . Uma possível explicação para

as diferenças encontradas em termos de seletividade ao produto metanol nos trabalhos citados, pode estar relacionada com os sistemas reacionais, visto que nestes trabalhos não são usadas linhas de alta pressão e a otimização das condições reacionais é relevante para maximizar os resultados (Hatardi et al., 2017; Wu et al., 2017).

Em outro trabalho realizado por Zhe Lu et al. (2020) para o sistema Au/ZrO<sub>2</sub> na hidrogenação de CO<sub>2</sub> em alta pressão (50 bar e 300°C), os autores identificaram que a seletividade ao metanol, bem como a conversão de CO<sub>2</sub> alcançadas foram de 13,3% e 26%, respectivamente. Estes resultados demonstram que a amostra 0,28Au/ZrO<sub>2</sub> deste trabalho apresentou mesma tendência para a conversão (25%) com maior seletividade ao produto metanol (36%).

Com a modificação do suporte zircônia monoclinica por adição de óxido de índio (6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>) uma menor conversão foi alcançada (cerca de 22%), mas com uma seletividade melhorada e atingindo 61% para metanol à 300°C. Pérez- Ramirez e colaboradores (2016) prepararam catalisadores de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> com conteúdo de In variando entre 5 e 13% em massa, assim como as temperaturas de calcinação (300, 400 e 500°C) para serem avaliados na reação de hidrogenação. Os autores relataram que para as condições de reação otimizadas ( $m_{cat} = 300$  mg,  $P = 50$  bar,  $T_{reac\tilde{a}o} = 300^{\circ}C$ , razão de alimentação H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> = 4 e velocidade espacial =  $20.000$  cm<sup>3</sup>. h<sup>-1</sup>. g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) utilizando-se o catalisador com conteúdo de 9% In em massa e calcinado à 500°C, conversões de 5,2% e seletividade para metanol de 99,8% foram alcançadas. Os autores realizaram estudos por XPS e atribuíram que vacâncias de oxigênio (cerca de 20% de O defeito na superfície no catalisador de melhor desempenho) seriam os sítios ativos para a reação, visto que índio metálico (In<sup>0</sup>) não foi detectado em análises do catalisador após reação. Em um outro trabalho Chen et al. (2019) estudaram catalisadores de In<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> sendo x o conteúdo metálico de índio entre 0,1 e 10% para a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Os autores reportaram que para as condições de reação otimizadas ( $P = 50$  bar,  $T_{reac\tilde{a}o} = 280^{\circ}C$ , razão de alimentação H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> = 4 e velocidade espacial =  $24.000$  cm<sup>3</sup>. h<sup>-1</sup>. g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) seletividade para metanol em torno de 68% com conversão máxima de 1,8% foram obtidas para 5% de In presente, enquanto que para 10% de In valores de

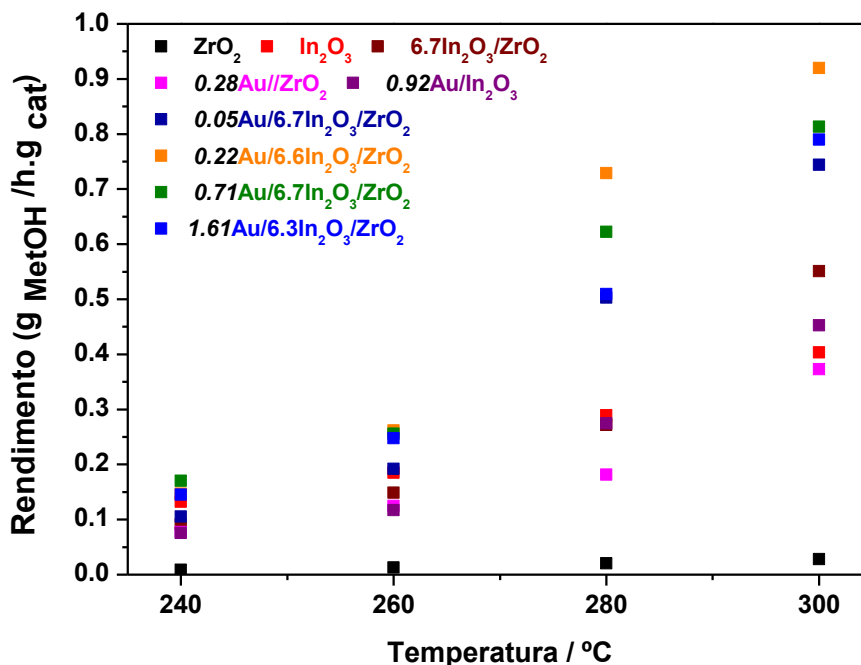
66% e 1,4% de seletividade e conversão, respectivamente, foram alcançados (Chen et al., 2019).

Os resultados obtidos para a seletividade ao produto metanol encontrado para o catalisador  $6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  deste trabalho, sugerem que o conteúdo de In utilizado ( $< 7\%$ ), a temperatura de calcinação aplicada ( $300^\circ\text{C}$ ), as condições reacionais adotadas ( $P=50$  bar,  $T= 240$  à  $300^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{cat}}= 200\text{mg}$  e razão  $\text{H}_2: \text{CO}_2= 3$  e  $\text{GSHV}= 10.300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), bem como partículas altamente dispersas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (analisadas por HRTEM e apresentadas nas micrografias das Figuras 65, 72 e 73) possam influenciar no desempenho deste material para a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , podendo apresentar maior similaridade para a seletividade (61%) com o trabalho realizado por Chen et al., 2019 e relatado anteriormente utilizando conteúdo metálicos de índio em torno de 5%. Entretanto, destaca-se que maiores valores de conversão foram obtidos neste trabalho (22%), se comparados com os trabalhos relatados na literatura. Um outro destaque a ser feito é que foi realizado um teste catalítico em  $220^\circ\text{C}$ , visto que as análises por TPR- $\text{H}_2$  indicaram a redutibilidade da amostra em torno de  $238^\circ\text{C}$ . O resultado para o rendimento de metanol obtido foi inferior ao encontrado para a temperatura de  $240^\circ\text{C}$  (0,04 contra 0,09  $\text{g}_{\text{MetOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente) com conversão de  $\text{CO}_2$  igual a 1,35% versus 3,44% e seletividade ao metanol maior e igual a 84,33% versus 68,71% em  $240^\circ\text{C}$ . Estes resultados indicam que a redução de espécies de In na amostra não implica em melhor desempenho, visto que com o aumento da temperatura ( $240$ ,  $260$ ,  $280$  e  $300^\circ\text{C}$ ) o catalisador tende a apresentar maiores conversões e rendimento ao produto metanol, sugerindo que a formação de vacâncias de oxigênio por interação entre  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  devem ser as responsáveis pelo melhor desempenho em maiores temperaturas.

O bulk de óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) indicou uma alta seletividade ao produto metanol em todas as faixas de temperatura estudadas (Figura 87), variando entre 80 e 90% com conversão de  $\text{CO}_2$  atingindo até 23%. Estudos na literatura para o bulk relatam que a seletividade ao metanol pode atingir diferentes valores entre 59 a 70% e conversões variando entre 2,2 até 18% (Martin et al., 2016; Chen et al., 2019; Rui et al., 2020; Zhe Lu et al., 2020). Entretanto, destaca-se que o rendimento ao produto metanol deste trabalho por grama de catalisador



foi maior para o suporte modificado ( $6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) do que para o bulk à  $300^\circ\text{C}$  ( $0,55$  e  $0,39$   $\text{g}_{\text{MetOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , respectivamente), sugerindo que a modificação do suporte é positiva, conforme apresentado na Figura 88.

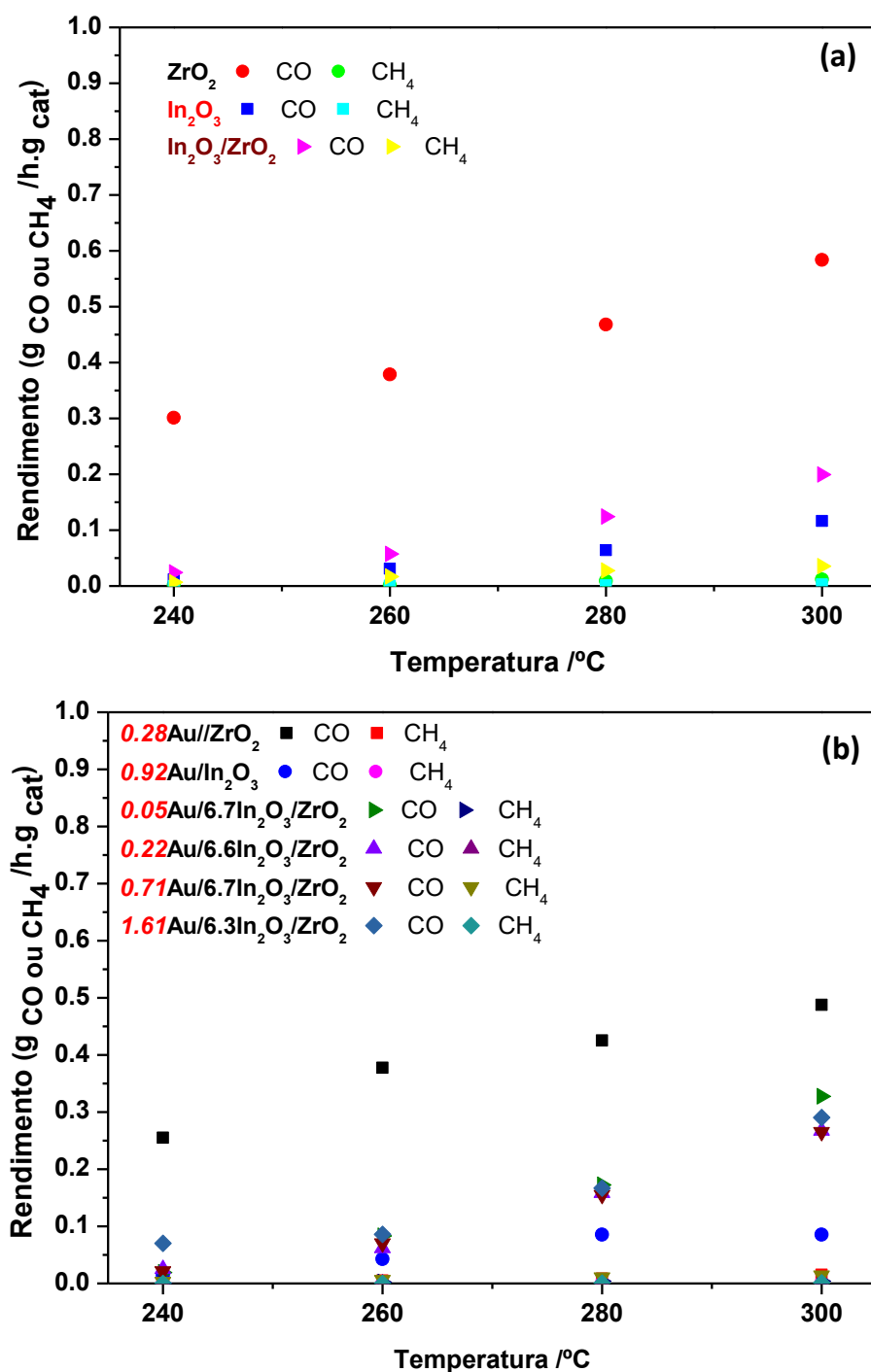


**Figura 88-** Rendimento ao produto metanol em função da temperatura para o suporte ( $\text{ZrO}_2$ ), bulk ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), suporte modificado ( $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) e catalisadores de  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ . Condições reacionais:  $P= 50$  bar;  $\text{H}_2/\text{CO}_2= 3:1$ ;  $m_{\text{cat}}= 200$  mg;  $\text{GHSV}= 10300$   $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ .

Os rendimentos obtidos para os demais produtos ( $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ ) tanto para os suportes quanto para os catalisadores de ouro são apresentados na Figura 89(a) e 89(b), respectivamente. Conforme discutido anteriormente, o índio bulk apresentou alta seletividade para o produto metanol (Figura 87) e um rendimento superior ao sistema na ausência do óxido (Figura 88). Consequentemente, para os demais produtos ( $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ ) neste sistema, baixos rendimentos foram obtidos (Figura 89a).

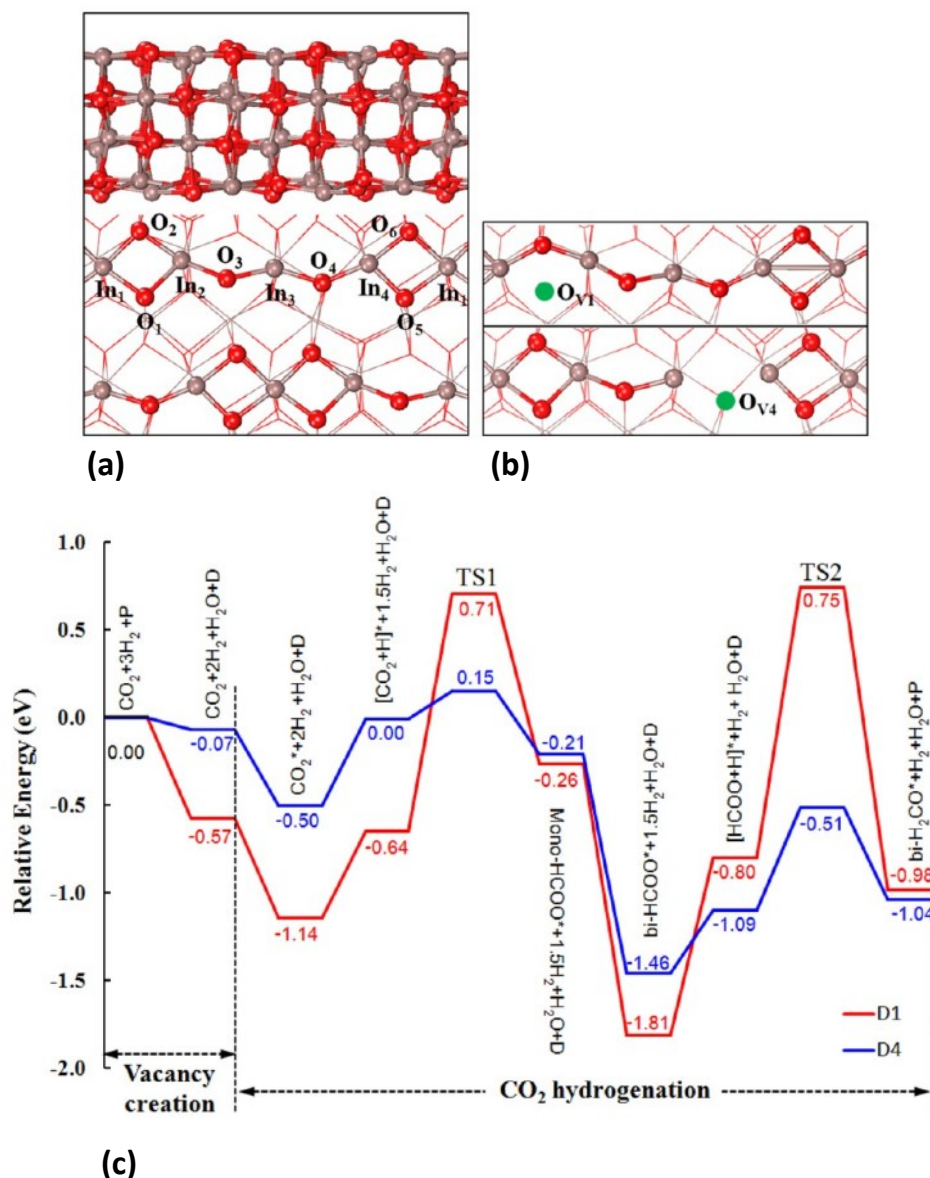
Sobre a função do  $\text{In}_2\text{O}_3$  no sistema de catalisadores é reportado que o óxido puro é capaz de ativar o  $\text{CO}_2$  e também promover a hidrogenação do  $\text{CO}_2$  ativado com significativa seletividade, mas com atividade limitada. Para  $\text{In}_2\text{O}_3$  puro a adsorção dissociativa de  $\text{H}_2$  não é rápida, produz uma ligação H-In e um grupo hidroxila combinado com o oxigênio da rede (ligação H-O). Os adátomos

de H ligados a sítios de In reagem com o CO<sub>2</sub> vizinho e, por fim, geram metanol (Rui et al., 2020).



**Figura 89-** Rendimento aos produtos CO e CH<sub>4</sub> em função da temperatura para o suporte (ZrO<sub>2</sub>), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, suporte modificado (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>) (a) e catalisadores de Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (b). Condições reacionais: P= 50bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3:1; m<sub>cat</sub>= 200 mg; GHSV= 10300 cm<sup>3</sup>. h<sup>-1</sup>. g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.

Ye et al. (2012) avaliaram 6 possíveis vacâncias de oxigênio dos sítios superficiais na estrutura de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (110) e nomeados de  $\text{O}_{\text{v}1}$  a  $\text{O}_{\text{v}6}$  por DFT com diferentes propriedades químicas (Fig 90a). Eles descobriram que a formação de uma vacância de oxigênio é altamente endotérmica através de tratamento térmico direto, enquanto que é exotérmica na presença de  $\text{H}_2$  ou  $\text{CO}$ . a Figura 90.b apresenta os sítios  $\text{O}_{\text{v}1}$  a  $\text{O}_{\text{v}4}$  criados através da remoção de um átomo de oxigênio da superfície perfeita de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (110). Isto é consistente com trabalhos recentes sobre a criação de vacâncias de oxigênio na superfície de  $\text{In}_2\text{O}_3$  mais facilmente via redução por  $\text{H}_2$  ou  $\text{CO}$  (Ye et al., 2012). A Figura 90c mostra a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  nos sítios de vacância de oxigênio  $\text{O}_{\text{v}1}$  e  $\text{O}_{\text{v}4}$  na superfície otimizada de  $\text{In}_2\text{O}_3$ (110). Para o sítio  $\text{O}_{\text{v}4}$  existe uma barreira significativamente menor e mais exotérmica, mesmo apresentando  $\sim 0,5$  eV maior para a criação do sítio, se comparado com  $\text{O}_{\text{v}1}$ , e conseqüentemente, a menor barreira no sítio  $\text{O}_{\text{v}4}$  supera a maior energia na criação de vacância, possibilitando que a hidrogenação global de  $\text{CO}_2$  deva ocorrer no sítio  $\text{O}_{\text{v}4}$  (Ye et al., 2012). É reportado que o desempenho catalítico sobre a superfície de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (110) requer um equilíbrio entre a quantidade de vacâncias de oxigênio e os átomos de oxigênio na superfície, visto que uma quantidade excessiva de vacâncias impedem a adsorção dissociativa de  $\text{H}_2$ , hidrogenação das espécies de  $\text{CO}_2^*$  adsorvidas e a protonação de espécies metóxi ( $\text{H}_3\text{CO}^*$ ) devido a uma maior barreira. Os autores estudaram as diferentes vias de síntese do metanol na superfície de  $\text{In}_2\text{O}_3$ (110) e relataram que a hidrogenação do  $\text{CO}_2$  ao  $\text{COOH}^*$  (carboxyl) nas vacâncias de oxigênio tem uma barreira significativamente mais elevada (2,99 eV) do que formiato ( $\text{HCOO}^*$ ) (0,15eV), implicando que a espécie  $\text{COOH}^*$  tem poucas probabilidades de formação por protonação de  $\text{CO}_2$ , o que a exclui como intermediário para a formação de metanol na superfície do  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Neste sentido, a hidrogenação do  $\text{HCOO}^*$  envolve a formação da ligação C-H e quebra da ligação C-O, onde a reação passa por a  $\text{CO}_2^* \rightarrow \text{HCOO}^* \rightarrow \text{bi-H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{mono-H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ , e a hidrogenação de  $\text{mono-H}_2\text{CO}^*$  a  $\text{H}_3\text{CO}^*$  é a etapa limitante da velocidade de formação de metanol sobre a superfície com defeitos de  $\text{In}_2\text{O}_3$ (110) (Ye et al., 2013)



**Figura 90-** (a) Superfície otimizada da estrutura In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110), vista lateral superior e vista lateral inferior. (b) Superfícies defeituosas O<sub>v1</sub> (superior) e O<sub>v4</sub> (inferior) de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110). Vermelho: átomos de O, marrom In e verde vacâncias de oxigênio. (c) Perfis de energia potencial para a criação de vacâncias de oxigênio e primeira e segunda etapas de hidrogenação de CO<sub>2</sub> nos sítios O<sub>v1</sub> e O<sub>v4</sub>. Linha vermelha: sítio O<sub>v1</sub> e linha azul: O<sub>v4</sub>. Adaptado com permissão da referência: Ye et al., 2013. Copyright 2023, American Chemical Society.

Conforme apresentado na Figura 88, o rendimento obtido para o catalisador 6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> foi maior do que para o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk (0,55 e 0,39 g<sub>MetOH</sub>. g<sub>cat.</sub> h<sup>-1</sup>, respectivamente), sugerindo que mais vacâncias de oxigênio possam ter sido criadas (conforme discutido por análises de Raman *ex situ*) e, conseqüentemente resultaram em um melhor desempenho desse catalisador à 300°C e 50 bar.

Recentemente estudos realizados por espectroscopia de absorção de raios X *in operando* indicaram que a atividade catalítica superior do catalisador  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2$  foi atribuída à estabilização de sítios  $\text{In}^{2+}/\text{In}^{3+}$  na rede da  $\text{m-ZrO}_2$ , que cria espécies de superfície In-Vo-Zr ativas, significativamente mais estáveis em relação à redução, se comparadas com os sítios In-Vo-In em  $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$  não suportados (Tsoukalou et al., 2020). É reportado através de estudos por DFT que as espécies de  $\text{ZrO}_2$  dopadas podem melhorar a adsorção de  $\text{CO}_2$  e estabilizar os intermediários na superfície defeituosa de  $\text{Zr-In}_2\text{O}_3(110)$  (Dang et al., 2018; Martin et al., 2016; Gao et al., 2018; Zhang et al., 2018). A dissociação e a protonação de  $\text{CO}_2$  ocorrem tanto em  $\text{Zr-In}_2\text{O}_3(110)$  com superfícies perfeitas ou defeituosas. A espécie de  $\text{ZrO}_2$  dopada pode melhorar ainda mais a adsorção de todos os intermediários envolvidos na hidrogenação do  $\text{CO}_2$  ao metanol, ativar o  $\text{CO}_2^*$  adsorvido e  $\text{H}_2\text{CO}^*$ , e estabilizar o  $\text{HCOO}^*$ ,  $\text{H}_2\text{CO}^*$ , e  $\text{H}_3\text{CO}^*$  (Dou et al., 2018; Zhang et al., 2018). Além disso, é reportado que o  $\text{CO}_2$  quimissorvido nos sítios de vacâncias de oxigênio perto da Zr dopante é muito mais forte do que em superfícies de  $\text{In}_2\text{O}_3$  puras e os intermediários de reação adsorvidos na superfície  $\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_y$  defeituosas estão significativamente estabilizados, resultando assim em uma supressão da formação de CO e redução da atividade do RWGS (Dang et al., 2018; Gao et al., 2018). Em outro trabalho, Chen e colaboradores conduziram investigações por DRIFTS e TPSR relatando que o índio é indispensável para fornecer sítios dissociativos adsorvidos de hidrogênio e sítios de ligação de formiato ( $\text{HCOO}^*$ ) e metóxi ( $\text{H}_3\text{CO}^*$ ), enquanto que a  $\text{ZrO}_2$  estabiliza o  $\text{HCOO}^*$ . O carregamento de  $\text{In}_2\text{O}_3$  também afeta a adsorção do intermediário. A modesta força de ligação de  $\text{HCOO}^*$  e  $\text{H}_3\text{CO}^*$  em cargas de 2,5-5 wt % resultam em uma seletividade otimizada para metanol. No entanto, em menores cargas de índio, a forte ligação do  $\text{HCOO}^*$  inibe o metanol onde a elevada dispersão de  $\text{In}_2\text{O}_x$  sobre  $\text{ZrO}_2$  e cargas extremamente baixas caracterizam em maiores interfaces índio- zircônia e suprime a capacidade de hidrogenação para  $^*\text{HCOO}$ , favorecendo assim a geração de CO (Chen et al., 2019).

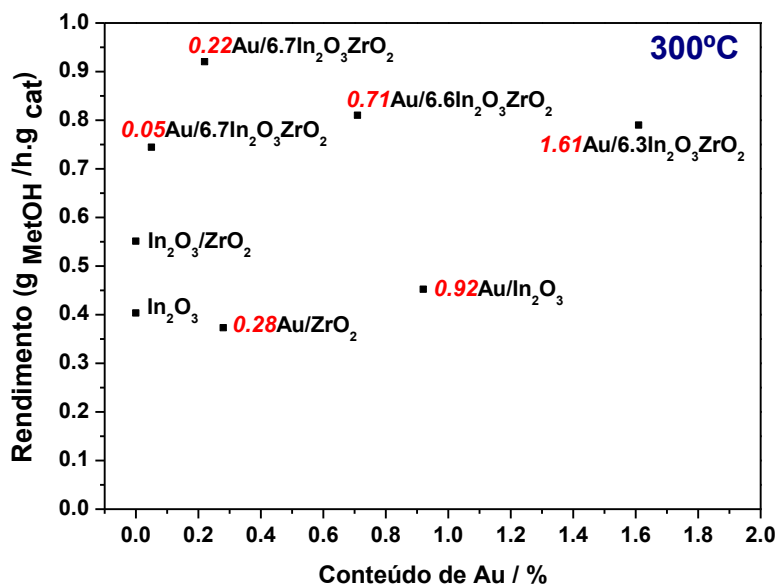
Os catalisadores contendo Au e In apresentaram resultados interessantes, se comparados aos catalisadores contendo apenas Au ou In ( $\text{Au/ZrO}_2$  ou  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) e serão melhores discutidos. Conforme apresentado na

Figura 87, os catalisadores contendo Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> apresentaram elevada seletividade em todas as faixas de temperatura (variando entre 63,1 a 83,8%) e conversões entre 2,4 a 32,5%.

As vacâncias de oxigênio podem desempenhar um papel importante na ativação de CO<sub>2</sub> e hidrogenação adicional. Por adição de um metal com capacidade de dissociar o H<sub>2</sub> (clusters de Au ou nanopartículas, neste caso), poderia-se aumentar a atividade devido ao incremento na concentração das vacâncias de oxigênio do óxido de índio na superfície (Tsoukalou et al., 2019; Pérez- Ramirez et al., 2016). Na literatura encontram-se trabalhos utilizando-se metais como Pd, Ni, Pt, Rh e Co suportados em In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e que promoveram aumento da atividade no In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro (Frei et al., 2019; Rui et al., 2017; Jia et al., 2020; Sun et al., 2020, Han et al., 2020, Wang et al., 2020; Bavykina et al., 2019). O catalisador de 0,92Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior rendimento ao produto metanol, se comparado com o bulk puro à 300°C (0,45 e 0,39 g<sub>MetOH</sub>. g<sub>cat</sub>. h<sup>-1</sup>, respectivamente), conforme apresentado na Figura (89), sendo coerente com o fato do metal poder promover aumento na concentração das vacâncias de oxigênio na superfície do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Rui et al. (2020) estudaram recentemente um sistema de catalisador de Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Os autores concluíram que a presença do metal (partículas médias de 1nm) aumentou a atividade catalítica, se comparado com o óxido puro, devido a uma efetiva ligação entre ouro- óxido de índio que promoveram uma alta dispersão do metal e que previnem a sinterização sob condições otimizadas de reação em maiores temperaturas (P=50 bar, T=300°C, razão de alimentação H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub>= 4, GHSV= 21.000 cm<sup>3</sup>. h<sup>-1</sup>. g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). Em menores temperaturas (200°C) a seletividade ao metanol foi de 100% e obteve-se conversão em torno de 1%, enquanto que em para as maiores temperaturas foram alcançadas seletividades próximas a 60% com conversões próximas de 12%. Entretanto, com o aumento da temperatura, tem-se formação de CO (em torno de 40% de seletividade) (Rui et al., 2020). No mesmo trabalho, o rendimento obtido foi de 0,47 g<sub>MetOH</sub>. g<sub>cat</sub>. h<sup>-1</sup>, valor próximo ao obtido para o catalisador 0,92Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deste trabalho. Entretanto, destaca-se que maiores valores de seletividade e conversão foram encontrados com 15,9% de conversão de CO<sub>2</sub> e 72,8% seletividade ao produto metanol.

Os catalisadores de Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> apresentaram os maiores valores para rendimento, se comparados com os demais sistemas avaliados. Especificamente, para a temperatura de 300°C, a Figura 91 apresenta os resultados dos rendimentos obtidos em função do conteúdo de ouro presente (%m/m).



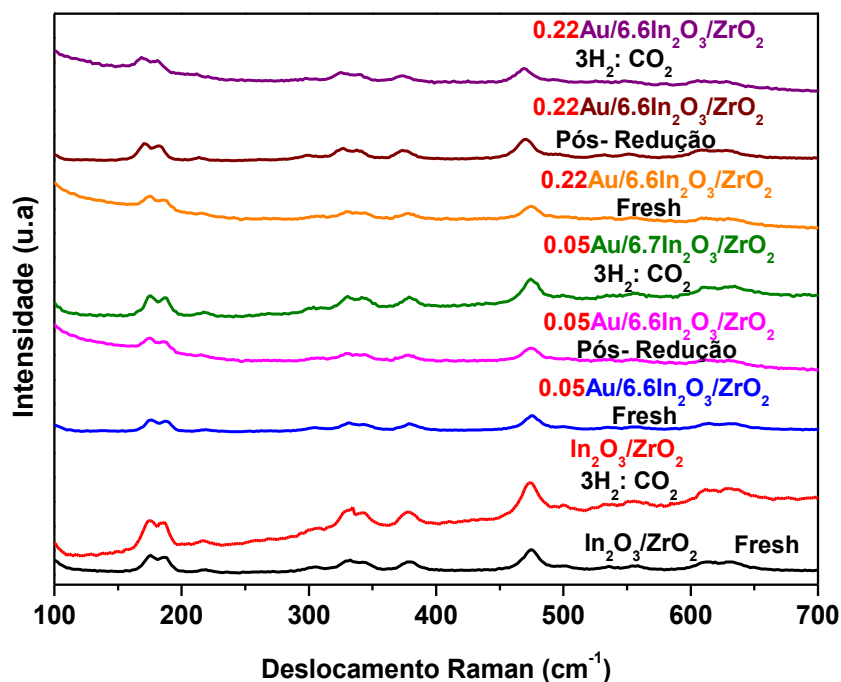
**Figura 91-** Rendimento ao produto metanol em função do conteúdo de Au (%m/m) para os catalisadores na hidrogenação de CO<sub>2</sub> à 300°C.

Esses resultados obtidos (Figura 91) podem indicar que o papel do ouro em clusters altamente dispersos na superfície do suporte modificado seria o de promover a dissociação do H<sub>2</sub> e também poderia remover oxigênio da espécie In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> criando vacâncias, sugerindo que o metal seria fundamental para esse sistema de catalisadores. Os resultados obtidos para os catalisadores de Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Figura 88) indicaram que valores de rendimento ao produto metanol foram superiores aos sistemas sem o metal, mas o sistema Au/ZrO<sub>2</sub> apresentou menor rendimento se comparado ao bulk puro ou ao sistema In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> à 300°C, enquanto que o sistema Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou valor inferior ao sistema In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Isto permite concluir que o sistema Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> deve apresentar maiores vacâncias de oxigênio (conforme apresentado através das análises por Raman *ex situ*), se comparado aos demais, e, conseqüentemente, melhores desempenhos para obtenção de metanol.

A ativação é também condutora à formação de vacâncias de oxigênio. Muitas evidências mostram que a introdução de metais ativos capazes de promover a adsorção dissociativa e o spillover do hidrogênio podem promover a formação de vacâncias de oxigênio. Rui e colaboradores introduziram o Pd para promover a formação de vacâncias de oxigênio, e este catalisador Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu um alto desempenho catalítico para hidrogenação de CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH (573 K e 5 MPa, com conversão de CO<sub>2</sub>, rendimento para metanol e seletividade iguais a 20%, 0,89 g<sub>MeOH</sub> h<sup>-1</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> e 70%, respectivamente. Recentemente, um trabalho foi publicado com catalisador Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, onde o suporte In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> foi preparado por co-precipitação e não reportaram qual o teor de ouro presente. Os autores obtiveram para as condições de reação otimizadas (P=50 bar, T= 300°C, razão H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub>= 4 e GHSV= 21000 cm<sup>3</sup>. h<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> ) conversão de 14,8%, seletividade ao produto metanol de 70,1% e rendimento ao produto metanol igual a 0,59 g<sub>MetOH</sub>. g<sub>cat</sub>. h<sup>-1</sup> (Zhe Lu et al., 2020). Neste trabalho, os autores realizaram análises por Raman ex situ e concluíram que de acordo com a síntese realizada, átomos de Zr penetram no óxido de índio e sugerem aumento das vacâncias de oxigênio para a amostra In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, se comparada com a amostra do bulk. Entretanto, eles relatam que o carregamento de Au promove a cobertura das nanopartículas e diminuem as vacâncias de oxigênio para este sistema. Porém, ao reduzir as amostras em atmosfera de H<sub>2</sub> e realizar as análises por Raman ex situ novamente, eles verificaram que as vacâncias de oxigênio aumentam, sugerindo que as nanopartículas de Au favorecem o incremento das vacâncias de oxigênio, porém em atmosfera redutora.

Raman em condições *operando* pode ser usada como ferramenta para ajudar a entender melhor esse sistema através das atmosferas reacionais (H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) e estudar as vacâncias de oxigênio (YE, 2013). Nesse sentido, foram realizadas medidas para as amostras do suporte modificado (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>) e para Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (com conteúdos de 0,05 e 0,22% de Au, respectivamente) . A Figura 92 apresenta os espectros das amostras frescas, após redução em atmosfera de H<sub>2</sub> (neste caso, para as amostras contendo Au) e sob reação nas atmosferas de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> com razão de alimentação de 3:1.

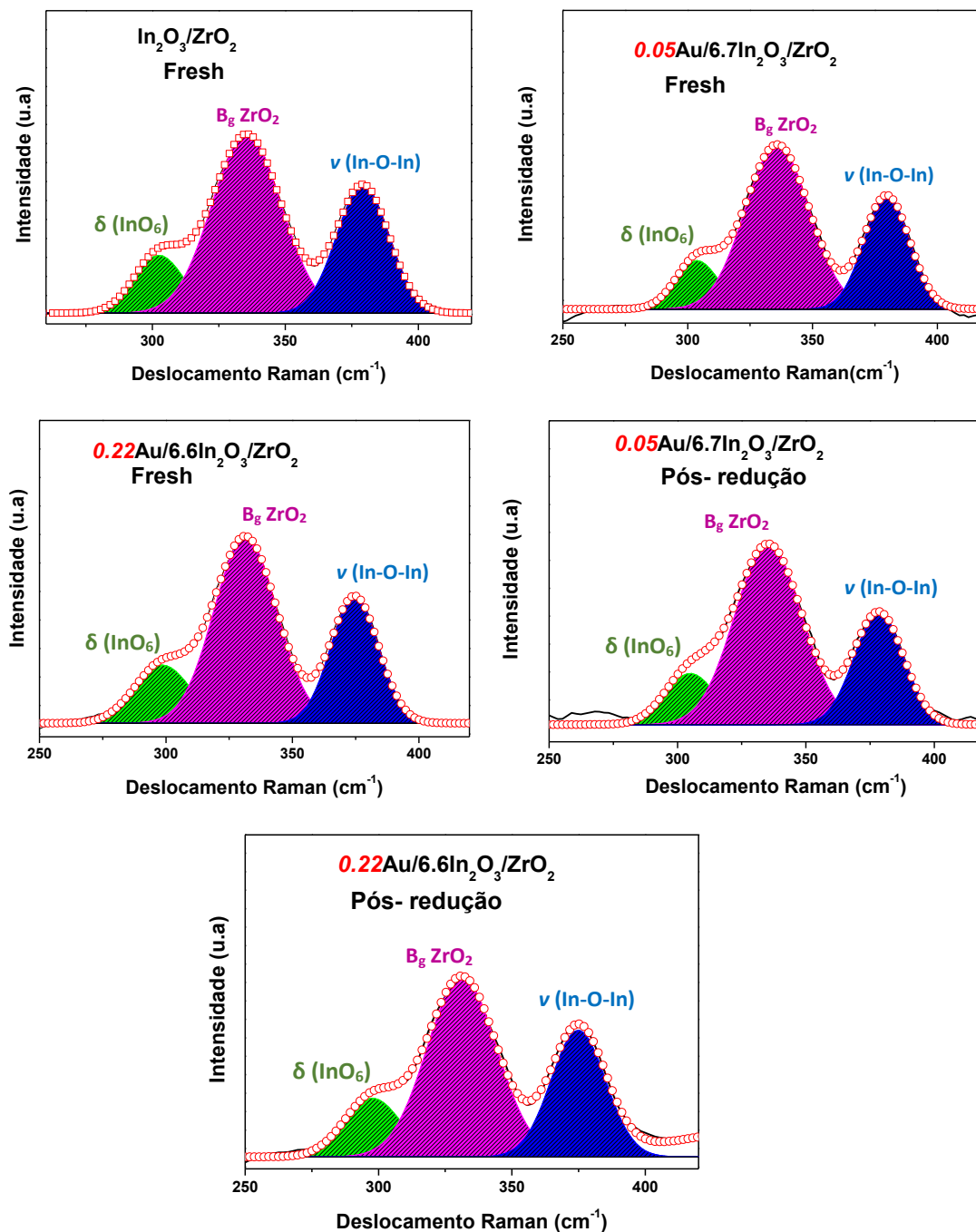




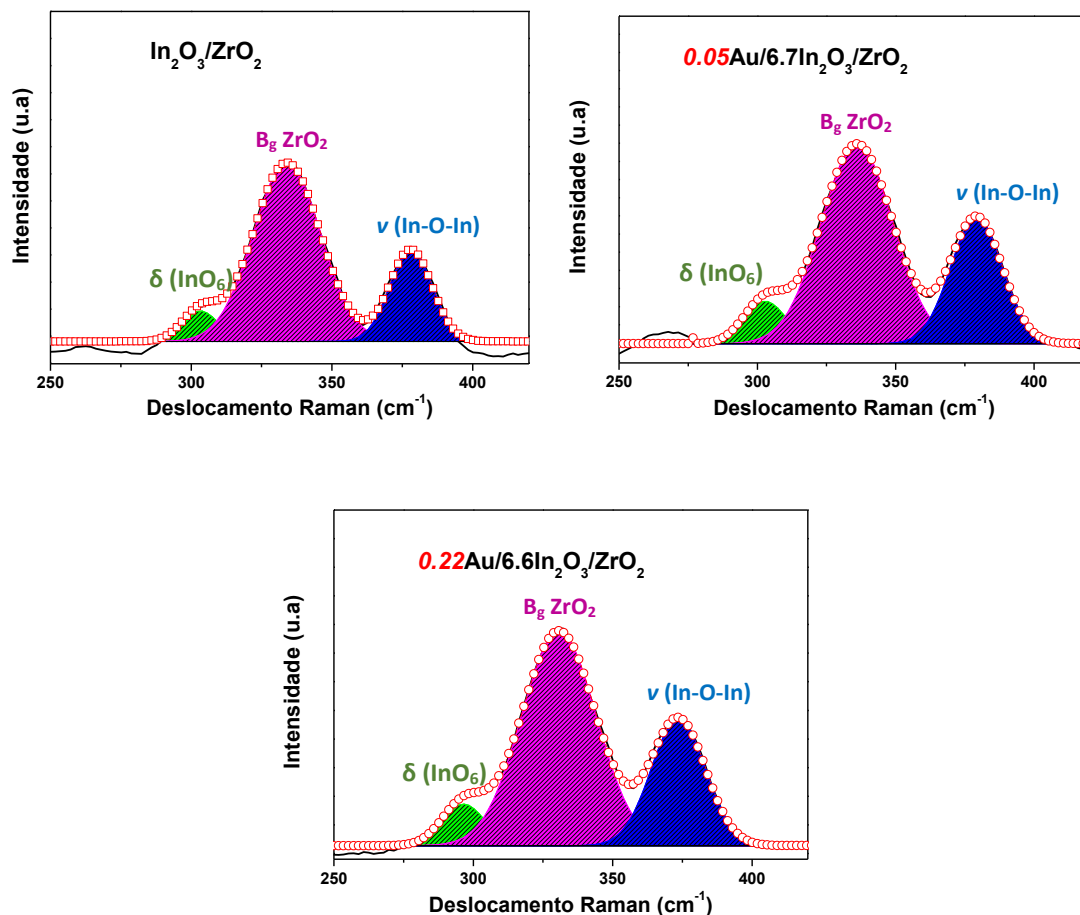
**Figura 92-** Espectros Raman em condições *operando* dos catalisadores antes e após redução em atmosfera de  $H_2$  à  $200^\circ C$  e sob condições de reação após  $300^\circ C$  e em resfriamento sob fluxo de  $H_2: CO_2 = 3$ .

Com o objetivo de se determinar a razão entre as intensidades relativas dos modos vibracionais  $I_1$  (In-O-In) e  $I_2$  (InO<sub>6</sub>) realizou-se a decomposição dos espectros obtidos para as três amostras fresh, após redução (amostras contendo Au) e em reação sob resfriamento após  $300^\circ C$ . Destaca-se que devido ao aquecimento os espectros coletados tendem a desaparecer, sendo necessário coletar os dados em condição de resfriamento. É reportado na literatura que efeitos de temperatura podem influenciar na intensidade dos espectros Raman para bulk e óxidos metálicos devido a um aumento na adsorção óptica com o aumento da temperatura devido a uma perda de oxigênio e consequente formação de óxidos não estequiométricos e subóxidos estequiométricos. Quando ocorre aumento da absorção óptica significativamente na frequência do laser utilizado para Raman ocorre uma perda na intensidade do sinal devido a uma redução da profundidade da amostragem (Xie et al., 2001).

Os perfis dos espectros decompostos estão dispostos nas Figuras 93 e 94.



**Figura 93-** Espectro Raman em condições *operando* para os catalisadores fresh de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $0,05\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  e  $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  e após redução em  $\text{H}_2$  para  $0,05\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  e  $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  obtidos por decomposição dos picos (250 to 400cm<sup>-1</sup>) utilizando modelo Gaussian.



**Figura 94-** Espectro Raman em condições *operando* para os catalisadores em reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $0,05\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  e  $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  obtidos por decomposição dos picos (250 to  $400\text{cm}^{-1}$ ) utilizando modelo Gaussian.

A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos para a razão entre as intensidades encontradas.

**Tabela 20-** Razão entre as intensidades relativas para In-O-In e a estrutura  $\text{InO}_6$ .

Amostra	Fresh	Pós- redução	Em reação
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	1,8	-	1,9
$0,05\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	1,8	1,9	2,2
$0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	1,7	1,8	2,3

Conforme indicado através da Tabela 20, pode-se perceber uma similaridade para as amostras frescas utilizando o equipamento descrito na metodologia da técnica em condições *operando*. Entretanto, após a redução e

em especial em reação, as amostras sofrem um incremento na razão entre as intensidades que poderia ser atribuído a remoção de oxigênio das espécies de  $\text{In}_2\text{O}_3$  com a presença de  $\text{H}_2$ . Conforme destacado anteriormente, maiores rendimentos ao produto metanol foram obtidos para as amostras contendo Au e poderia-se correlacionar com a presença de maiores vacâncias presentes no sistema.

A Tabela 21 e 22 apresentam os resultados da concentração atômica, energia de ligação e razão atômica de In/Zr obtidos pela integração dos picos nos espectros survey das amostras fresh e após reação (PR) analisadas por XPS. Destaca-se que a amostra contendo Au não foi analisada antes da reação, visto que a câmara do equipamento apresentou um problema técnico e a utilização de gás hidrogênio para a etapa de pré-tratamento (redução) ficou inviabilizada.

**Tabela 21-** Concentração atômica dos elementos para as amostras.

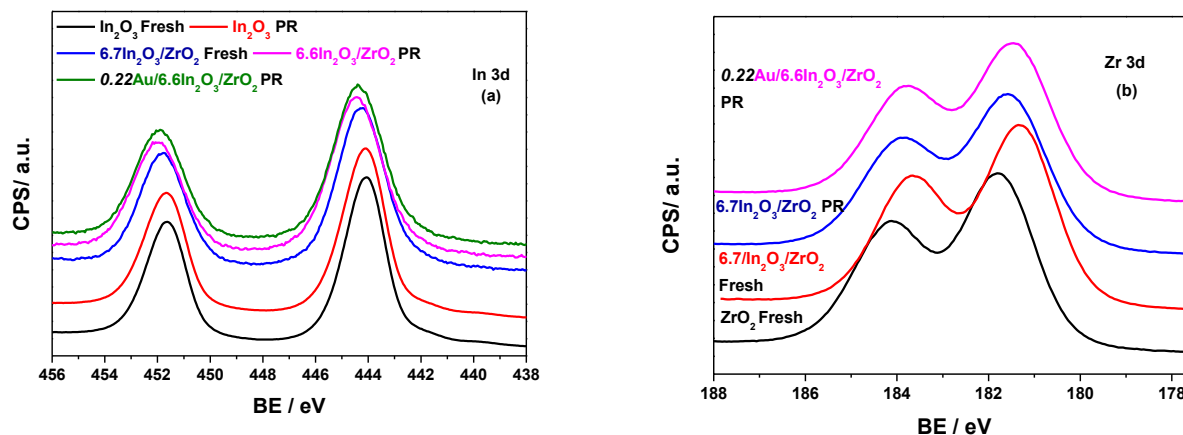
<b>Amostra</b>	<b>at%</b>				
	<b>In</b>	<b>O</b>	<b>Zr</b>	<b>C</b>	<b>Au</b>
ZrO <sub>2</sub> Fresh	-	37,6	60,2	2,2	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fresh	87,9	11,6	-	0,5	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PR	88,4	11,3	-	0,4	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> Fresh	22,2	30,7	46,4	0,7	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> PR	19,1	31,7	47,6	1,7	-
<b>0,22Au/6,6In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> PR</b>	19,0	31,5	47,4	2,1	*ALD

**Tabela 22-** Energia de ligação e razão atômica entre In e Zr nas amostras.

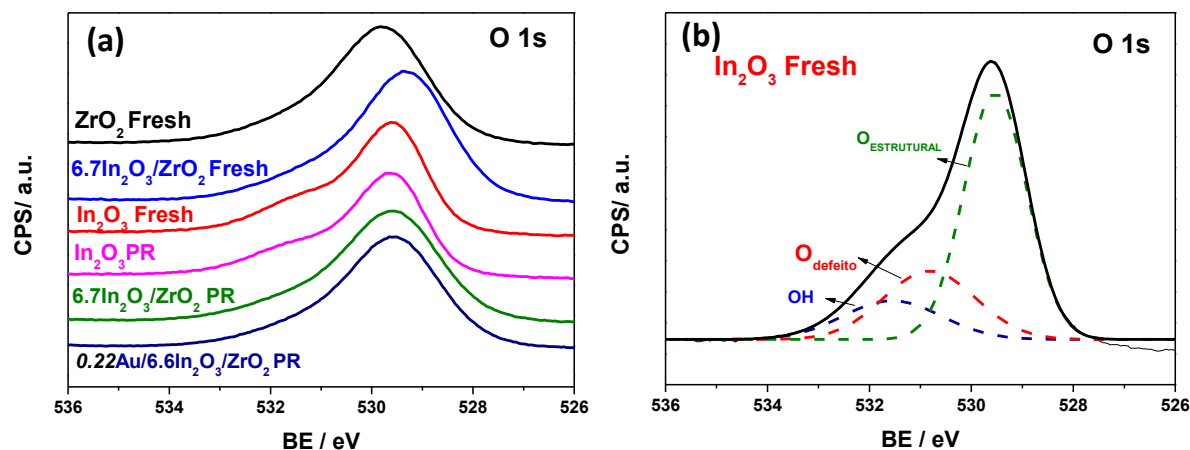
<b>Amostra</b>	<b>In 3d<sub>5/2</sub> (eV)</b>	<b>Zr 3d<sub>5/2</sub> (eV)</b>	<b>Au 4f<sub>7/2</sub> (eV)</b>	<b>In/Zr</b>
ZrO <sub>2</sub> Fresh	-	181.8	-	Somente Zr
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fresh	444.1	-	-	Somente In
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PR	444.2	-	-	Somente In
6,7In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> Fresh	444.3	181.3	-	0.14
6,7In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> PR	444.4	181.5	-	0.12
<b>0,22Au/6,6In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> PR</b>	444.4	181.4	*ALD	0.12

\*ALD= Abaixo do limite de detecção

As Figuras 95 e 96 apresentam os espectros obtidos por XPS para as amostras na região espectral no nível eletrônico do In 3d e de Zr 3d e para O 1s.



**Figura 95-** Espectros XPS da região espectral no nível eletrônico do In 3d e Zr 3d para as amostras antes (fresh) e após reação (PR).



**Figura 96-** Espectros XPS da região espectral no nível eletrônico do O 1s para as amostras antes (fresh) e após reação (PR) (a) e decomposição do espectro XPS da região espectral O 1s para a amostra do bulk fresh.

As amostras estudadas por XPS indicaram a presença de um spin-orbital doublet nos níveis eletrônicos do Zr 3d e In 3d entre  $3d_{5/2}$  e  $3d_{3/2}$  (Figura 95) atribuídos principalmente as valências de  $Zr^{4+}$  e  $In^{+3}$  nas amostras (Sato et al., 2013; Rui et al., 2017). A energia de ligação para In 3d para a amostra fresh  $In_2O_3/ZrO_2$  apresentou maior valor se comparada ao bulk fresh (444,1 e 444,3 eV, respectivamente) demonstrando uma interação eletrônica entre In e Zr neste suporte modificado (Yang et al., 2020). O mesmo é observado para as amostras após reação implicando em uma diferença na densidade eletrônica entre os componentes dos catalisadores. Analisando-se a composição atômica (Tabela 21) pode-se perceber uma similiaridade entre as amostras de  $In_2O_3/ZrO_2$

e  $0.22\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  após reação e apresentando mesma razão entre In/Zr (0,12). Isto sugere que possivelmente a diferença entre os sistemas que promovem significativas alterações na atividade catalítica, conforme descrito anteriormente, deve-se a presença de maiores vacâncias de oxigênio para os catalisadores contendo simultaneamente Au,  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ . Os espectros da região do O 1s foram obtidos e a Figura 96(a) indica que de fato observam-se diferenças entre os dois picos (espectros descompostos de todas as amostras estão apresentados no Apêndice 3) atribuídos a oxigênio estrutural (In-O-In) em torno de 529,7 eV e defeitos de oxigênio no óxido metálico (Figura 96b) em torno de 531,7eV. Realizando-se o cálculo da concentração de defeitos de oxigênio utilizando-se a área dos dois picos após decomposição, obteve-se maiores valores para o suporte modificado (49,2%) e para a amostra contendo Au (49,7%) (tabela com resultados no Apêndice 3), suportando a hipótese de que maiores vacâncias de oxigênio foram geradas para os catalisadores mais ativos do que o bulk (41,6%). É reportado que O<sub>defeito</sub> no óxido de índio bulk apresenta diferenças mediante a atmosfera de pré-tratamento ou sob reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , corroborando os dados obtidos neste trabalho (Rui et al., 2017; Martin et al., 2016).

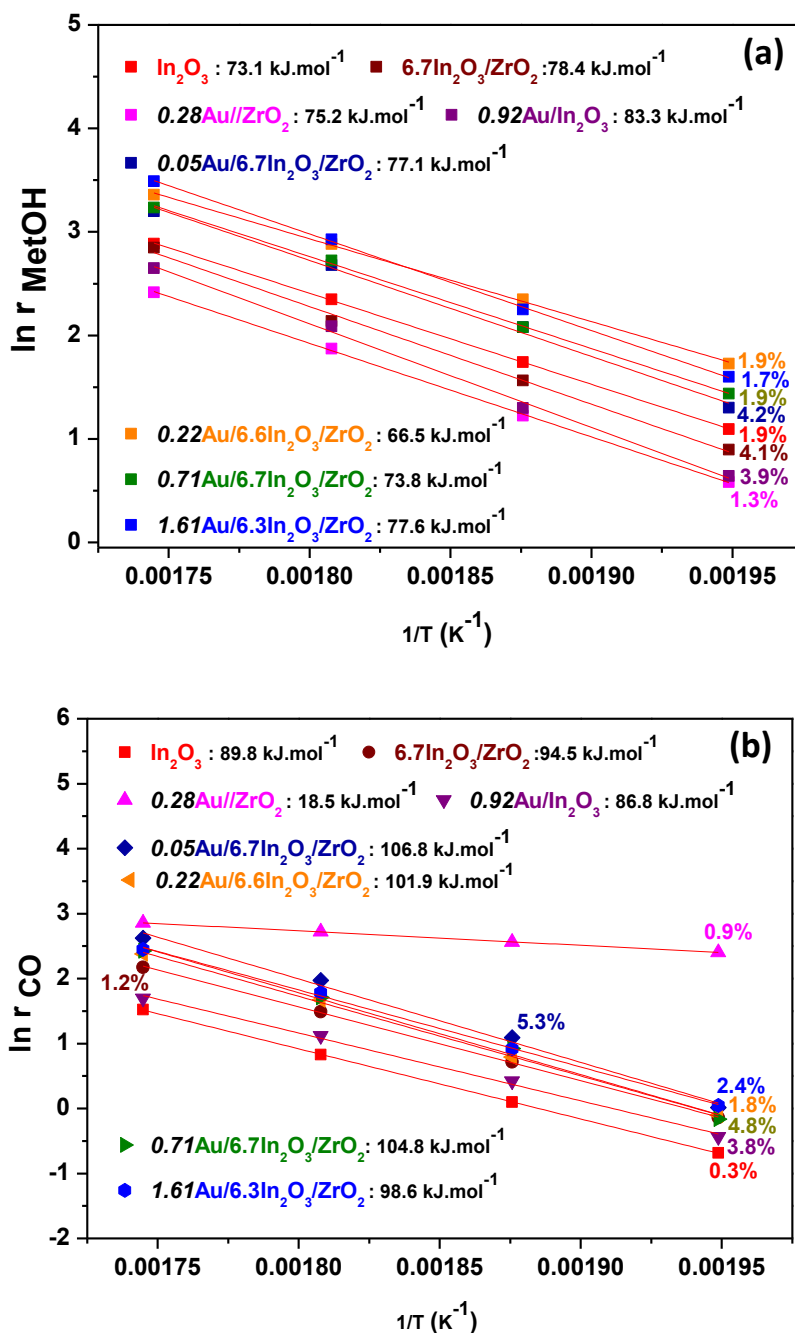
As energias de ativação aparente para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em metanol e para formação de CO das amostras foram calculados através da equação de Arrhenius. Os resultados são apresentados na Tabela 23 e Figura 97.

**Tabela 23-** Energias de ativação aparente para metanol e CO nas amostras estudadas.

Amostra	Eap MetOH (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Eap CO (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$\text{In}_2\text{O}_3$	73.1±0.5	89.8±0.3
6.7 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	78.4±3.2	94.5±1.1
<b>0.28Au/ZrO<sub>2</sub></b>	75.2±0.9	18.5±0.2
<b>0.92Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	83.3±3.2	86.8±3.4
<b>0.05Au/6.7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	77.1±3.2	106.8±5.7
<b>0.22Au/6.6In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	66.5±1.3	101.9±1.8
<b>0.71Au/6.7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	73.8±1.5	104.8±5.0
<b>1.61Au/6.3In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	77.6±1.3	98.6±1.9

Analisando-se a Tabela 23 (acima) e a Fig. 97 (abaixo) pode- observar que as amostras do bulk e o suporte modificado apresentaram valores de energia de ativação próximos, se forem considerados os erros percentuais com os valores variando entre 72,8 a 73,6 kJ. mol<sup>-1</sup> e 75,2 a 81,6 kJ. mol<sup>-1</sup>, para In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, respectivamente. É reportado por estudos por DFT que a energia aparente para a hidrogenação do CO<sub>2</sub> em metanol no In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é menor do que para a reação reversa RGWS com valores 103 kJ. mol<sup>-1</sup> e 118 kJ. mol<sup>-1</sup>, respectivamente (Frei et al., 2018). Nos estudos é proposto que metanol é mais favorável em superfícies de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110) com defeitos e com vacâncias de oxigênio e que a taxa de formação de metanol aumenta com o incremento da temperatura, bem como suprime a reação competitiva (RGWS) com as energias de adsorção de CO diretamente relacionadas com a distribuição do produto. Neste sentido, uma maior energia de adsorção para este óxido indica que o CO gerado não pode ser facilmente dessorvido e resulta em uma baixa seletividade para CO no In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Frei et al., 2018; Ye et al., 2013; Wang et al., 2021).

Experimentalmente, Chen e colaboradores (2019) reportaram que In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou valores de energia de ativação para metanol e CO iguais a 56,8±1,2 kJ. mol<sup>-1</sup> e 92,1±1,8 kJ. mol<sup>-1</sup>, respectivamente, enquanto que diferentes conteúdos de índio impregnado na zircônia monoclinica comercial (0,1 a 5,0% m/m) apresentaram valores entre 77,0 a 87,1 kJ. mol<sup>-1</sup> e 90,2 a 138,0 kJ. mol<sup>-1</sup> para metanol e CO, respectivamente. Os autores concluíram que dentro do erro percentual, a energia de ativação para a formação do metanol é invariável com o conteúdo de índio e que o aumento na carga promove um aumento na densidade de sítios ativos para a produção de metanol até 2,5% m/m, enquanto que para CO ocorre o inverso, com a redução da densidade de sítios ativos com o aumento da carga. Eles propuseram, portanto, que essa distinta dependência do sítio ativo indicaria que metanol e CO são formados sobre diferentes tipos de sítios ativos (Chen et al., 2019).



**Figura 97** – Energia de ativação aparente de formação de MetOH (a) e CO (b) para o bulk (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> e catalisadores de Au/ZrO<sub>2</sub>, Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Condições reacionais: P= 50 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>= 3:1; m<sub>cat</sub>= 200 mg; GHSV= 10300 cm<sup>3</sup>. h<sup>-1</sup>. g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.

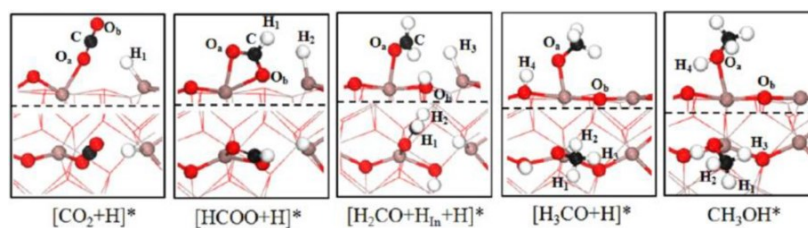
Comparando os catalisadores de Au/ZrO<sub>2</sub> e Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode-se verificar que a baixa energia de ativação para formação do CO no catalisador suportado em zircônia difere drasticamente do catalisador suportado em óxido de índio. Conforme discutido anteriormente, a baixa energia de adsorção para CO na ZrO<sub>2</sub> se comparada com In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por estudos teóricos (-0,37 eV e -0,89eV,



respectivamente) resulta em uma alta seletividade para o produto CO e explicam os diferentes valores de energia de ativação obtidos (18,5 kJ. mol<sup>-1</sup> e 86,8 kJ. mol<sup>-1</sup>, respectivamente).

Para o sistema de catalisadores de  $x\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  é importante destacar os altos valores obtidos para energia de ativação para formação de CO (em torno de 100 kJ. mol<sup>-1</sup>) e em particular, para o catalisador de  $0,22\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  com o menor valor de energia de ativação para formação do metanol (66,5±1,3 kJ. mol<sup>-1</sup>). Esses resultados indicam que o sistema de catalisadores com adição de ouro ao suporte modificado  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  apresentam alta seletividade ao produto metanol, com maiores rendimentos e conseqüentemente, menor energia de ativação a este produto. Zhe Lu e colaboradores (2020) estudaram catalisadores de Au suportado em óxido de índio e em  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  e indicaram que comparativamente aos dois sistemas, os valores obtidos para as energias de ativação para formação de metanol foram iguais a 81,1±6,7 e 74,1±6,6, respectivamente. Eles atribuíram uma maior seletividade ao sistema contendo Zr bem como maior rendimento ao produto metanol devido a formação de vacâncias de oxigênio na presença de ouro (Zhe Lu et al., 2020).

No que se refere a etapa determinante para a formação do metanol, estudos indicam que sob a superfície de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (110) a rota do formiato ( $\text{HCOO}^*$ ) é a mais provável, sendo este o intermediário principal e produzido pela formação entre o  $\text{CO}_2$  e hidrogênio dissociativo. Este intermediário reage com  $\text{H}^*$  para produzir espécies de dioximetileno ( $\text{H}_2\text{COO}^*$ ), e por sua vez, é hidrogenado para metóxi ( $\text{H}_3\text{CO}^*$ ). Por fim, metanol é produzido via hidrogenação do  $\text{H}_3\text{CO}^*$ . A hidrogenação do  $\text{HCOO}^*$  envolve a formação da ligação C-H e a quebra da ligação C-O, conforme discutido anteriormente (Fig. 90) e apresentado na Figura 98, na qual a reação ocorre por  $\text{CO}_2^* \rightarrow \text{HCOO}^* \rightarrow \text{bi-H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{mono-H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ , e a hidrogenação da espécie  $\text{mono-H}_2\text{CO}^*$  a  $\text{H}_3\text{CO}^*$  sendo a etapa limitante em  $\text{In}_2\text{O}_3(110)$  (Dang et al., 2020; Ye et al., 2013; Chen et al., 2019).



**Figura 98-** Etapas elementares envolvidas na hidrogenação do  $\text{CO}_2$  para metanol na superfície com defeitos de  $\text{In}_2\text{O}_3$  (110). Vermelho, marrom, e branco são átomos de O, In e H, respectivamente. Adaptado com permissão da referência: Ye et al., 2013. Copyright 2023 American Chemical Society.

Para o sistema de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Zhang et al. (2018) por estudos teóricos propuseram que o metanol é produzido principalmente através do caminho reacional do formiato ( $\text{HCOO}^*$ ) na superfície de  $\text{ZrO}_2$  suportada em  $\text{In}_2\text{O}_3$  (110), e a hidrogenação de  $\text{HCOO}^*$  para formar a espécie  $\text{H}_2\text{COO}^*$  com uma barreira de ativação de 1,21 eV é a etapa determinante. Outros estudos experimentais confirmaram a etapa proposta de mecanismo, que é o mesmo que em  $\text{In}_2\text{O}_3$  bulk. Os resultados por DFT indicaram que as espécies de  $\text{ZrO}_2$  dopadas podem melhorar a adsorção de  $\text{CO}_2$  e estabilizar os intermediários na superfície defeituosa de  $\text{Zr-In}_2\text{O}_3$ (110).  $\text{ZrO}_2$  dopada pode melhorar ainda mais a adsorção de todos os intermediários envolvidos na hidrogenação do  $\text{CO}_2$  a metanol, ativar o  $\text{CO}_2^*$  adsorvido e  $\text{H}_2\text{CO}^*$ , e estabilizar os intermediários  $\text{HCOO}^*$ ,  $\text{H}_2\text{COO}^*$ , e  $\text{H}_3\text{CO}^*$  (Zhang et al.; 2018). Em adição aos resultados dos cálculos por DFT, estudos sugeriram, que o  $\text{CO}_2$  quimissorvido nos sítios de vacâncias de oxigênio perto da Zr dopante é muito mais forte do que em superfícies  $\text{In}_2\text{O}_3$  puras, e os intermediários de reação adsorvidos na superfície  $\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_y$  defeituosas estão significativamente estabilizados, resultando assim em uma supressão da formação de CO e redução da atividade do RWGS (Zhang et al., 2018; Dang et al., 2018; Gao et al., 2018).

Estudos realizados por Yang et al. (2020) em um sistema de catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  indicaram que existe uma forte interação entre  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  monoclinica, no qual  $\text{In}_2\text{O}_3$  é dispersado principalmente na forma de In-O-In e elétrons são transferidos da  $\text{ZrO}_2$  para o óxido de índio, gerando o  $\text{In}_2\text{O}_3$  rico em elétrons. Os autores realizaram análises por *quasi-in-situ* e *AP-XPS* e mostraram que essa forte interação com a transferência de elétrons influencia na melhor performance para a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em metanol e que a rota do formiato é o mecanismo de reação. Com a transferência de elétrons para o  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,

a dissociação do H<sub>2</sub> pode ser promovida e auxiliar o formiato a se converter em metóxi por hidrogenação (Yang et al., 2020).

Para sistemas do tipo M/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no qual M corresponde a metais como Pd, Pt, Rh, Au, Ni e Cu, H<sub>2</sub> é dissociado nos sítios do metal M e transportado do metal para a superfície do óxido (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) via spillover, e depois reage com as espécies adsorvidas constituídas de carbono para produzir metanol, bem como promover a formação de vacâncias de oxigênio. Portanto, a ativação do H<sub>2</sub> é necessária para melhorar o desempenho catalítico na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para metanol (Wang et al., 2021).

Um resumo dos principais resultados obtidos encontra-se na Tabela 24.

**Tabela 24-** Principais resultados obtidos para as amostras avaliadas na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> à 50 bar e 300°C.

Amostra	X CO <sub>2</sub> (%)	S MetOH (%)	S CO (%)	S CH <sub>4</sub> (%)	STY g co h <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub>	STY g MetOH h <sup>-1</sup> g <sub>cat</sub>
mZrO <sub>2</sub>	1,4	23,6	75,6	0,8	0,58	0,03
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,6	84,1	15,3	0,6	0,12	0,39
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	22,2	61,1	28,2	10,7	0,19	0,55
<b>0.28</b> Au/ZrO <sub>2</sub>	24,1	35,6	61,1	3,3	0,48	0,37
<b>0.92</b> Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,9	72,8	26,7	0,5	0,14	0,45
<b>0.05</b> Au/6,7In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	29,3	65,7	33,6	0,7	0,32	0,74
<b>0.22</b> Au/6,6In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	30,5	73,2	26,7	0,1	0,26	0,92
<b>0.71</b> Au/6,7In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	21,3	71,2	28,7	0,1	0,27	0,81
<b>1.61</b> Au/6,3In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	20,2	72,2	27,6	0,2	0,29	0,79

Neste sentido, seria possível propor que para o sistema do presente trabalho, com nanopartículas e/ou clusters de Au, bem como de óxido de índio altamente dispersas sobre a zircônia monoclínica comercial (conforme micrografias apresentadas nas Figuras 72, 77, 78, 80 e 81) são geradas maiores vacâncias de oxigênio nos sítios ativos, se comparadas ao bulk, aumentando a força de adsorção do CO<sub>2</sub> e maior estabilização dos intermediários de reação. Conseqüentemente, um aumento no rendimento ao produto metanol formado é possibilitado, bem como uma elevada seletividade e supressão da reação reversa (RGWS). Um esquema proposto neste trabalho é apresentado na Figura 100.

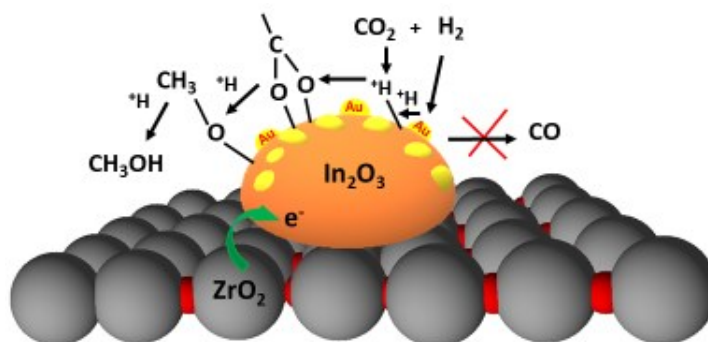


Figura 99- Esquema : Rota do formiato na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para a interface do catalisador de  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ .

Para avaliar a estabilidade do sistema de catalisadores  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  foi realizado um ensaio com a amostra  $0,22/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  à  $300^\circ\text{C}$  durante 12 horas. Os resultados são apresentados na Figura 100.

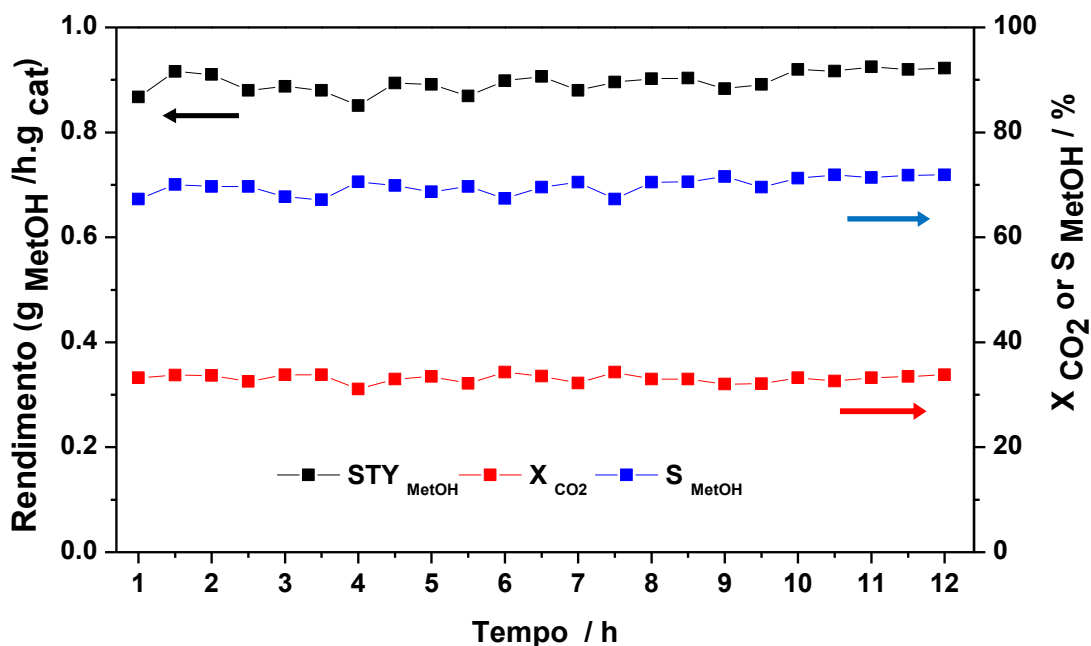
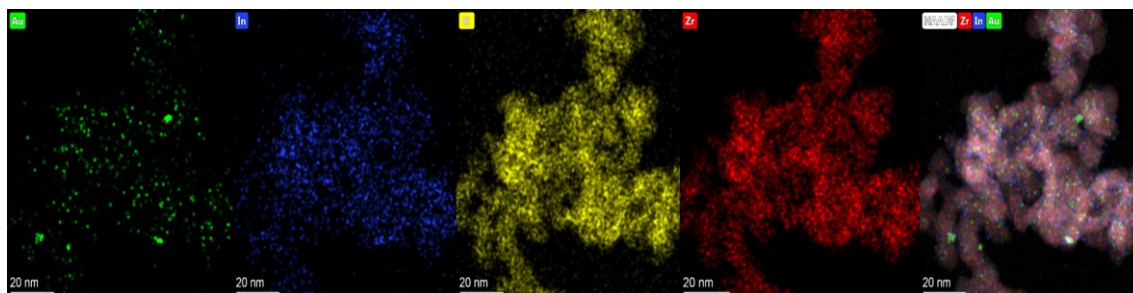


Figura 100- Teste de estabilidade por 12 horas para a amostra  $0,22/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ . Condições reacionais:  $P = 50$  bar;  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3:1$ ;  $m_{\text{cat}} = 200$  mg;  $\text{GHSV} = 10300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  à  $300^\circ\text{C}$ .

Conforme pode ser observado para a reação de hidrogenação à 50 bar o catalisador apresentou estabilidade considerável durante o ensaio. O papel da zircônia nos catalisadores contendo Au e In, além da provável promoção

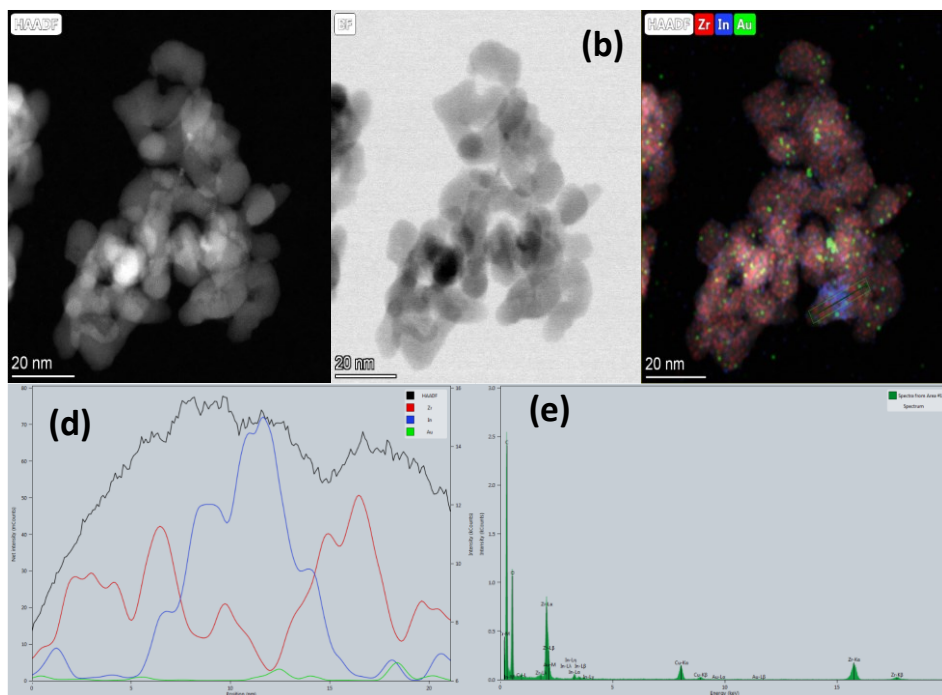
eletrônica é comprovado pela estabilidade do catalisador, que após cerca de 720 min de reação desempenha um papel na prevenção da sinterização das espécies ativas do catalisador. É reportado que além da melhoria da atividade, a forte interação metal-suporte entre os metais e  $\text{In}_2\text{O}_3$  também evita a sobre-redução de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , o que resulta em melhor estabilidade da superfície. O papel da zircônia como suporte no catalisador contendo  $\text{In}_2\text{O}_3$  na hidrogenação do  $\text{CO}_2$  ao metanol seria de interagir fortemente com  $\text{In}_2\text{O}_3$  e evitar a sinterização, o que ajuda a manter o número de vacâncias de oxigênio durante a reação. Espécies de  $\text{ZrO}_2$  dopada podem facilitar ainda mais a ativação do  $\text{CO}_2$  e estabilizar intermediários chave envolvidos na hidrogenação do  $\text{CO}_2$  para metanol, tais como formiato ( $\text{HCOO}^*$ ) e metóxi ( $\text{H}_3\text{CO}^*$ ), resultando na promoção do desempenho catalítico (Wang et al., 2021).

Após a reação o catalisador  $0,22\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. A Figura 101 apresenta a análise de composição química por espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

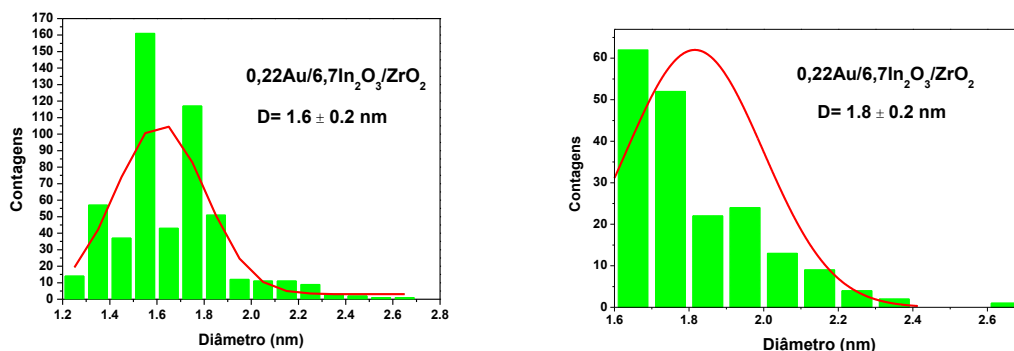


**Figura 101**– Micrografias da composição química por EDS da amostra  $0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  após reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ .

Conforme discutido anteriormente para esse catalisador antes da reação, a composição química é constituída de Au, In, O e Zr conforme demonstrado na Figura 101. As Figuras 102 e 103 apresentam as micrografias obtidas das análises por campo claro (HAADF), campo escuro (BF) com a composição química por EDS e o histograma construído para distribuição do tamanho de partículas e da amostra  $0,22/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  após reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 102-** Micrografias por HRSTEM de HAADF (a) e BF (b) com a composição química por EDS (e) da amostra 0,22/6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> após reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Perfil de intensidade (d) ao longo da área (c).

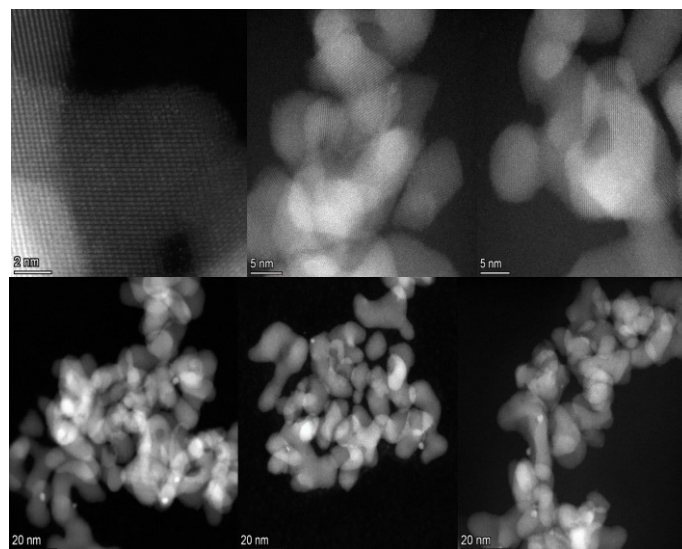


**Figura 103** – Histograma de distribuição do tamanho de partículas da amostra 0,22/6,7In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> antes (a) e após reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> (b).

Através das análises realizadas, pode-se perceber que o catalisador não apresentou indícios de sinterização, uma vez que a distribuição do tamanho médio de partículas indicou que as nanopartículas (NPs) foram preservadas, apesar do desaparecimento das NPs menores do que 1,6nm. Entretanto, o diâmetro médio foi praticamente o mesmo antes e após a reação (1,6 e 1,8 nm). Neste caso, as micrografias apresentadas na Figura x indicaram a presença de nanopartículas de ouro com distribuição de sinal de Au em algumas partes com e uma distribuição de índio ao longo das partículas. Da mesma forma conforme

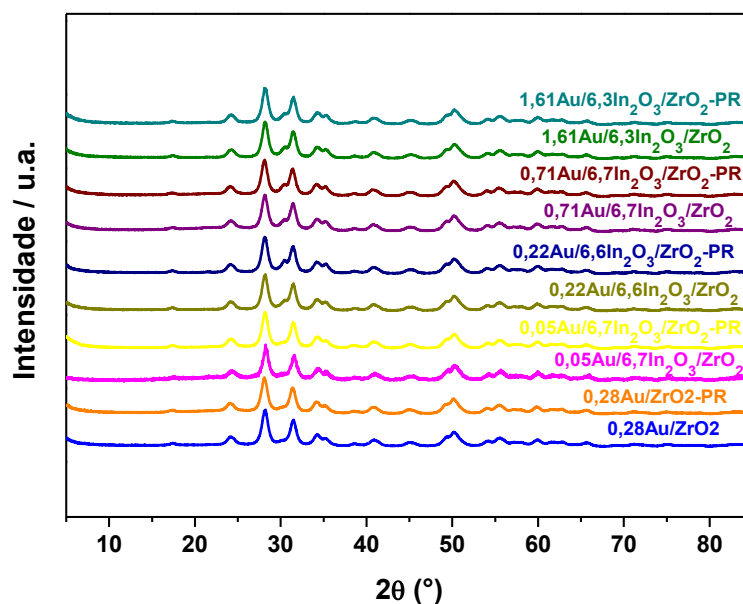


realizado para as amostras antes da reação, realizou-se uma análise para verificar a presença de partículas menores do que os valores obtidos para a distribuição média (Figura 104) e observa-se a presença de NPs de ouro.



**Figura 104** – STEM HAADF das amostras  $0,22\text{Au}/6,7\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  após reação.

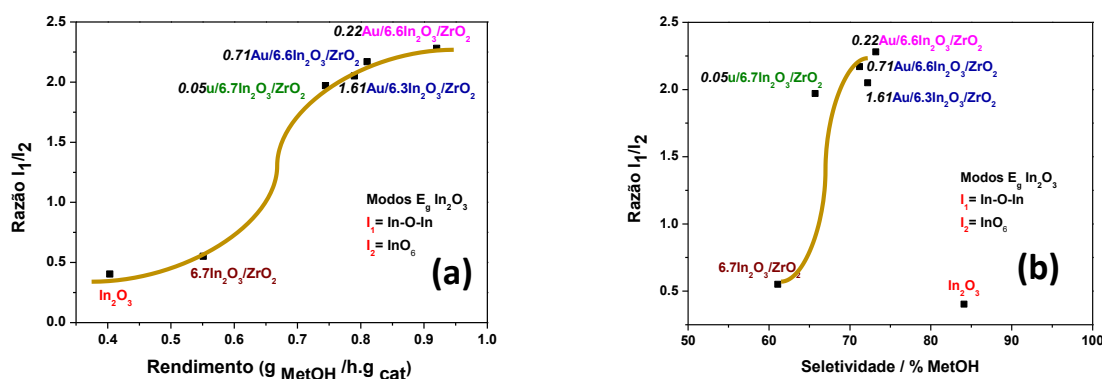
Após as reações (PR) os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X. A Figura 105 apresenta os difratogramas das amostras estudadas.



**FIGURA 105-** Difratogramas das amostras  $\text{ZrO}_2, \text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$  e  $x\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  antes e após reação (PR).

Analisando-se a Figura 105, pode-se perceber que os difratogramas de todas as amostras antes e após reação (PR) não apresentaram mudanças, o que indica que os suportes não sofrem alterações das fases com o processamento da reação. Pérez- Ramirez e colaboradores (2016) identificaram uma alta estabilidade dos catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  após 1000h de reação e análises por difração de Raios X, TPR- $\text{H}_2$  e XPS comprovaram que o óxido de índio e zircônia não sofrem mudanças das fases através dos difratogramas analisados, mesmo após 1000 h de reação até  $300^\circ\text{C}$ , além de que  $\text{In}^0$  não foi observado e comprovado por TPR- $\text{H}_2$  e XPS. Para os catalisadores de  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ , conforme estudados no capítulo 1 sobre ativação térmica em diferentes temperaturas, bem como os difratogramas apresentados nesta seção, esses materiais também apresentam estabilidade após cerca de 1000 min de reação (tempo total das reações realizadas neste trabalho para cada catalisador) atribuída ao suporte  $\text{ZrO}_2$ .

A Figura 106 apresenta as correlações obtidas com os resultados de rendimento de metanol e seletividade para formação do metanol em função da razão das intensidades das bandas no Raman ex situ ( $I_1/I_2$ ), sendo  $I_1$  a intensidade da banda referente a espécie  $\text{In-O-In}$  e  $I_2$  a intensidade da banda referente a espécie  $\text{InO}_6$ , para os catalisadores de  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  e promovidos com  $\text{Au}$  ( $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ). Os catalisadores foram aplicados na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a 50 bar e  $300^\circ\text{C}$ .



**Figura 106-** Correlações obtidas através dos resultados de: (a) atividade para formação de metanol e (b) seletividade para metanol na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em função da razão entre as intensidades para os modos vibracionais  $I_1$  ( $\text{In-O-In}$ ) e  $I_2$  ( $\text{InO}_6$ ).



Ye et al. (2013) reportaram através de cálculos por DFT (Figura 90) que apesar da adsorção do CO<sub>2</sub> ser favorecida em vacâncias geradas em sítios InO<sub>6</sub>, a etapa de hidrogenação do CO<sub>2</sub> formando espécies formiato (HCOO\*) é cineticamente favorecida em vacâncias geradas a partir dos sítios tipo In-O-In. Comparando-se os resultados das amostras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk com a amostra In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, observa-se similaridade entre os valores para a razão entre as bandas I<sub>1</sub>(In-O-In)/I<sub>2</sub>(InO<sub>6</sub>). A partir desses resultados seria possível supor que a maior atividade para a amostra de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, poderia ser devido a maior dispersão do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a ZrO<sub>2</sub>, se comparado ao In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk. Contudo, a seletividade para metanol entre essas amostras é significativamente diferente (com valores encontrados iguais a 61,1% para In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> e 84,1 % para In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Embora a ativação do CO<sub>2</sub> seja esperada que ocorra via a formação do formiato, a presença da interface In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> poderia favorecer reação inversa da Shift, através da decomposição do intermediário (HCOO\*). Isso sugere uma adsorção mais fraca para os intermediários, que poderia favorecer a sua decomposição e formação de CO. Com a adição de Au sobre o catalisador de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, promove-se a formação da interface Au/ZrO<sub>2</sub>. As medidas com Au/ZrO<sub>2</sub> mostram que esses catalisadores são muito menos ativos e menos seletivos em relação ao In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Na figura 106(a) os resultados indicaram que com a adição de 0,05% de Au em In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> tem-se um aumento na atividade de 0,55 para 0,74 g<sub>MetOH</sub> g<sub>cat.</sub> h<sup>-1</sup>. Esse aumento de atividade foi acompanhado do incremento na razão entre as bandas I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub> e também de um aumento na seletividade para metanol (61,1 para 65,7 %). Isso sugere que a presença de Au favorece a ativação do H<sub>2</sub>, o qual auxilia na formação de vacâncias nos sítios tipo In-O-In e ativação do CO<sub>2</sub>. Os valores de E<sub>ap</sub> para formação de metanol são similares, sugerindo que a presença de Au favorece o aumento da densidade de número de sítios ativos para hidrogenação do CO<sub>2</sub> a metanol. Por outro lado, a E<sub>ap</sub> para formação de CO incrementa de 94,5 para 106,8 kJ.mol<sup>-1</sup> com a presença de Au. Esse resultado sugere que a adsorção de espécies de intermediários do tipo formiato se torna mais forte, devido ao aumento de densidade de sítios ativos, reduzindo portanto, a probabilidade de formação de CO. Com o aumento do teor de Au de 0,05 para 0,22% de Au, os efeitos do metal se tornam mais acentuados, atingindo-se uma razão de I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub> igual a 2,3, rendimento para metanol igual a 0,92 g<sub>MetOH</sub> g<sub>cat.</sub> h<sup>-1</sup> e seletividade para metanol igual a 73,2 %. Para teores de Au

superiores a 0,22%, tem-se uma diminuição do efeito do metal para os valores da razão  $I_1/I_2$  e menor atividade para formação do metanol.

Considerando que o tamanho de partículas de Au/ZrO<sub>2</sub> apresentaram um forte aumento da atividade para desidrogenação do etanol, descrito no capítulo anterior dessa tese, para amostras de Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> com cargas abaixo de 0,22 % de Au, nenhuma correlação de atividade pode ser observada com o tamanho médio das partículas de Au entre 1,7 a 2 nm. Essa similaridade de atividade com o teor de Au, sugerem que as partículas de Au com tamanho na ordem de clusters de difícil coleta de imagens (devido à alta mobilidade quando exposta no feixe de elétrons no microscópio), possivelmente são as espécies de alta atividade para a ativação do H<sub>2</sub>, as quais facilitam a geração de sítios ativos a partir das espécies In-O-In, ativando o CO<sub>2</sub> e promovendo a hidrogenação para formação de metanol.

## 6 Considerações Finais

Catalisadores de Au suportados em zircônia estudados na reação de desidrogenação do Etanol no Capítulo 1 foram selecionados e avaliados quanto a atividade para a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, além de serem modificados com a presença de óxido de índio para avaliação catalítica nesta mesma reação. Assim como os catalisadores sintetizados pelo método de deposição-precipitação (DP) com NaOH na primeira parte do trabalho, a adição de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no suporte ZrO<sub>2</sub> e posteriormente deposição de Au pelo mesmo método (DP), indicou alta dispersão do metal Au e de espécies de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a ZrO<sub>2</sub>, conforme avaliado por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-STEM) para as amostras com conteúdo entre 0,22 e 1,61% de Au em In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

A adição do óxido de índio no suporte causou mudanças nas propriedades texturais dos materiais com redução da área superficial, volume e diâmetro dos poros, conforme análise por fisissorção de N<sub>2</sub>. Através dos difratogramas de Raios X obtidos confirmou-se a formação do óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) após etapa de calcinação (300°C) no suporte ZrO<sub>2</sub>, com alta dispersão do óxido sobre a zircônia conforme indicado por micrografias através de HRTEM.

Análises por TPR-H<sub>2</sub> indicaram que a presença do In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altamente disperso na ZrO<sub>2</sub> promoveu alteração no perfil de redutibilidade com o pico principal abaixo de 250°C, diferentemente do bulk que sofre redução acima de 600°C. Ao depositar o metal (Au) no suporte modificado os perfis de redutibilidade sofreram modificação com o pico principal de redução acima de 300°C, indicando que menores partículas estão presentes neste sistema, visto que HRTEM apresentou NPs e possíveis clusters em todas as amostras.

O desempenho catalítico dos materiais apresentou diferenças quanto a formação do produto metanol nos catalisadores de Au/ZrO<sub>2</sub> ou Au/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A diferença nos parâmetros catalíticos com a mudança do suporte está possivelmente relacionada com as diferentes energias de adsorção de CO<sub>2</sub> entre In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ZrO<sub>2</sub> devido a uma interação mais fraca entre a vacância de oxigênio e o CO<sub>2</sub>, resultando em uma baixa seletividade e rendimento ao metanol contrapondo com um alto rendimento para formação de CO para o catalisador de Au/ZrO<sub>2</sub>. Ao se estudar os sistemas contendo In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neste caso, o In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, foram observadas semelhanças em termos de conversão, mas com diferenças na seletividade e rendimento ao produto metanol. Especificamente em 300°C o sistema contendo ZrO<sub>2</sub> indicou que a interação entre o suporte e as nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorecem a formação do metanol, visto que o rendimento alcançado foi superior ao bulk, sugerindo que mais vacâncias de oxigênio podem ser geradas favorecendo a adsorção de CO<sub>2</sub> e estabilização dos intermediários formados, como proposto em outros trabalhos encontrados na literatura. Conseqüentemente, um maior valor foi encontrado para a energia de ativação aparente para formação de CO no sistema In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (94,5 kJ. mol<sup>-1</sup>) se comparado ao In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (89,8 kJ. mol<sup>-1</sup>). Análises por Raman *ex situ* e *in situ*, e também por XPS possibilitaram concluir que o sistema contendo óxido de índio e zircônia monoclinica apresenta maiores vacâncias de oxigênio, se comparado ao In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk, possibilitando promover a dissociação de H<sub>2</sub> mais facilmente com melhor estabilização dos intermediários da reação, justificando o maior rendimento obtido para metanol 0,55 g<sub>MetOH</sub>. g<sub>cat</sub>. h<sup>-1</sup> contra 0,40 g<sub>MetOH</sub>. g<sub>cat</sub>. h<sup>-1</sup>.

Entretanto, em termos de rendimento ao produto metanol, o sistema contendo espécies de Au, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> simultaneamente apresentou melhor desempenho catalítico para a produção de metanol dentre todos os sistemas

estudados no trabalho. Variando-se o conteúdo metálico de Au entre 0,05 a 1,61% em massa, observou-se que os catalisadores apresentaram elevada conversão, seletividade e rendimento ao produto metanol. Destaca-se a amostra contendo 0,22% de Au em massa que apresentou o melhor rendimento à 300°C ( $0,92 \text{ g}_{\text{MetOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), sugerindo a importância das três espécies (ouro, óxido de índio e zircônia monoclinica) no sistema, se comparado aos demais sistemas.

Foi proposto para a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  nas condições reacionais estudadas para os diferentes sistemas (50 bar,  $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3$ ,  $\text{GHSV} = 10300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ,  $T_{\text{reação}} = 240 \text{ à } 300^\circ\text{C}$ ) e analisando alguns trabalhos encontrados na literatura para  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , que poderia existir uma forte interação entre  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  estabilizando melhor os intermediários da reação, enquanto que o metal (Au) poderia propiciar o incremento nas vacâncias de oxigênio e facilitar a dissociação do  $\text{H}_2$ . Para analisar esta hipótese estudos por espectroscopia Raman *ex situ* e *in situ*, bem como XPS, permitiram analisar as vacâncias de oxigênio e confirmar o aumento das intensidades relativas da banda em torno de  $365 \text{ cm}^{-1}$ , sendo esta atribuída a vibrações da estrutura In-O-In dispersas na  $\text{ZrO}_2$ , além da contribuição da região espectral para defeitos de oxigênio em torno de 531,6eV.

No que se refere aos valores calculados para a energia de ativação aparente ( $E_{\text{ap}}$ ) para o sistema  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , os resultados encontrados permitiram indicar que as  $E_{\text{ap}}$  para formação do metanol são significativamente menores do que os valores da  $E_{\text{ap}}$  para formação do CO (em torno de  $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  contra  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente), implicando em uma alta seletividade ao produto metanol e suprimindo a formação do CO através da reação reversa. Estudos por infravermelho e ultravioleta na região do visível sob condições operando estão sendo desenvolvidos, mas através de resultados por estudos teóricos ou experimentais encontrados na literatura para o sistema  $\text{In}_2\text{O}_3$  puro e  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  seria possível propor como hipótese que a rota do formiato deve ser a favorável para o sistema contendo as três espécies (Au,  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ ). Nesta rota, a hidrogenação do formiato ( $\text{HCOO}^*$ ) envolve a a formação da ligação C-H e quebra da ligação C-O, conforme proposto na literatura, sendo que a reação ocorre por  $\text{CO}_2^* \rightarrow \text{HCOO}^* \rightarrow \text{bi-H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{mono-H}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ . Assim, índio pode auxiliar a adsorção de hidrogênio e sítios de ligação

de formiato e metóxi, enquanto que a zircônia estabilizaria o formiato. Na presença de um metal, neste caso Au,  $H_2$  é mais facilmente dissociado nos sítios do metal e transportado do metal para a superfície do óxido ( $In_2O_3$ ) via spillover, possibilitando em sequência que ocorra a reação com as espécies adsorvidas constituídas de carbono para então produzir metanol.

Para avaliar a estabilidade do sistema  $Au/In_2O_3/ZrO_2$  a amostra que apresentou o melhor desempenho catalítico em termos de rendimento para metanol, neste caso contendo 0,22% de Au em massa, foi testada a  $300^\circ C$  nas condições reacionais do trabalho (50 bar,  $H_2:CO_2 = 3$ ,  $GHSV = 10300 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) durante 12 horas. Os resultados obtidos indicaram que o sistema apresentou estabilidade e os parâmetros catalíticos foram relativamente estáveis. Isto sugere que o papel da  $ZrO_2$  como suporte seria evitar a sinterização e interagir fortemente com o  $In_2O_3$ , enquanto que o metal poderia manter o número de vacâncias de oxigênio durante a reação. Análises por DRX e HRTEM após reação foram realizadas e comprovaram a não sinterização do catalisador.

Neste sentido, pode-se dizer que contribuições foram alcançadas com este trabalho, visto que na literatura, até o presente momento, apenas um trabalho foi publicado para o sistema  $Au/In_2O_3/ZrO_2$ , mas apresenta lacunas e discussões em aberto. Dentre estas contribuições destacam-se a variação de diferentes sistemas de catalisadores em um mesmo trabalho, variações do conteúdo metálico de Au no sistema  $Au/In_2O_3/ZrO_2$ , caracterizações microscópicas de alta resolução em diferentes sistemas, análises por Raman *ex situ* e *in situ* e XPS para avaliação das vacâncias de oxigênio, caracterizações sob condições operando (DRIFTS e UV-Vis) e NAP-XPS que estão sendo desenvolvidas e permitirão indicar possível proposta de mecanismo de reação, bem como as espécies ativas no sistema, e melhor desempenho catalítico (por exemplo a amostra com menor rendimento do sistema  $Au/In_2O_3/ZrO_2$  alcançou  $0,74 \text{ g}_{\text{MetOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  contra  $0,59 \text{ g}_{\text{MetOH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  encontrado na literatura).

## 7 Conclusões

Catalisadores de  $Au/In_2O_3/ZrO_2$  apresentaram alta seletividade e atividade ao metanol na reação de hidrogenação de  $CO_2$  sob alta pressão, devido a

presença de vacâncias de oxigênio que podem ser geradas em atmosfera redutora e combinação com as interações entre o  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , favorecendo a adsorção de  $\text{CO}_2$  e estabilização dos intermediários formados.

O maior rendimento ao produto metanol apresentado para o sistema de catalisadores de  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  se comparado aos demais estudados ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{ZrO}_2$  e  $\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ ) indica que a presença do metal Au e a interface entre  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  são essenciais para o melhor desempenho catalítico.

Comparando os sistemas de catalisadores estudados foi possível concluir que a presença de Au favorece a ativação do  $\text{H}_2$ , o qual auxilia na formação de vacâncias nos sítios tipo In-O-In e ativação do  $\text{CO}_2$ . Os valores de energia de ativação aparente para formação de metanol sugerem que a presença de Au favorece o aumento da densidade de número de sítios ativos para hidrogenação do  $\text{CO}_2$  a metanol. Além disso, a interação entre In e Zr implicou em um aumento na densidade eletrônica e favorecimento da dispersão das nanopartículas e/ou clusters presentes.

## 8 Sugestões de Trabalhos Futuros

Outros estudos são necessários para melhor compreender os sítios ativos dos catalisadores. Nesse sentido, técnicas de caracterização como DRIFTS e UV-Vis em condições operando, bem como XPS *in situ* e EXAFS *in situ* são necessários para avaliar a adsorção de  $\text{CO}_2$  na superfície dos catalisadores, estudar a presença de vacâncias de oxigênio durante a reação, bem como compreender as mudanças de estado de oxidação no catalisador por interação metal- suporte modificado. Estudos teóricos poderão contribuir para a melhor compreensão dos mecanismos envolvidos para esse sistema de catalisador que difere do sistema estudado no Capítulo 1 após a adição de  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

### Referências Bibliográficas

ABDEL-MAGEED, A. M.; WIDMANN, D.; OLESEN, S. E.; CHORKENDORFF, I.; BISKUPEK, J.; BEHM, R.J. Slective CO Methanation on Ru/TiO<sub>2</sub> Catalysts: Role and influence of Metal- Support Interactions. **ACS Catal**, v. 5, 6753-6763, 2015.

ALI, K.A.; ABDULLAH, A.Z.; MOHAMED, A.R. Recent development in catalytic Technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.44, p. 505-518, 2015.

ÁVAREZ, A.; BANSODE, A.; URAKAWA, A.; BAVYKINA, A.V.; WEZENDONK, T.A.; MAKKEE, M.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. Challenges in the Greener Production of

Formates/ Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO<sub>2</sub> Hydrogenation Process. **Chem. Rev.**, v.117, p. 9804-9838, 2017.

ARAKAWA, H. **Research and development on new synthetic routes for basic chemicals by catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>.** **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.114, p.19-30, 1998.

ARENA, F.; BARBERA, K.; ITALIANO, G.; BONURA, G.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **J. Catal.**, v.249, p. 185-194, 2007.

ARENA, F.; BARBERA, K.; ITALIANO, G.; BONURA, G.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F. Basic evidences for methanol- synthesis catalyst design. **Catal. Today**, v.143, p. 80-85, 2009.

ARESTA, M. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Weinheim, 2010.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; QUARANTA, E. State of the art and perspectives in catalytic process for CO<sub>2</sub> conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology. **J. Catal.**, v. 343, p. 2-45, 2016.

BAIKER, A.; KILO, M.; MACIEJEWSKI, M.; MENZI, S.; WOKAUN, A. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over copper, silver and gold/zinc catalysts: comparative study of catalyst properties and reaction pathways. **New Frontiers in Catalysts, 10th International Congresso n Catalysis**, p. 19-24, 1993.

BAHRUJI, H.; BROWKER, M.; HUTCHINGS, M.; DIMITRATOS, N.; WELLS, P.; GIBSON, E.; JONES, W.; BROOKES, C.; MORGAN, D.; LALEV, G. Pd/ZnO catalysts for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. **J.Catal.**, v. 343, p. 133-146, 2016.

BAIKER, A. Utilization of carbon dioxide in heterogeneous catalytic synthesis. **Appl. Organomet. Chem.**, 14, 751-762, 2000.

BARRIO, I.; LIU, P.; RODRÍGUEZ, J. A.; CAMPOS-MARTÍN, J. M.; FIERRO, J. L. G. A density functional theory study of the dissociation of H<sub>2</sub> on gold clusters: Importance of fluxionality and ensemble effects. **J. Chem. Phys.**, 125, 164715-5.

BART, J. C. J. and SNEEDEN, R. P. A. Copper- zinc oxide- alumina methanol catalysts revisited. **Catal. Today**, v.2, 1, 1-124, 1987.

BARTHOLOMEW, C.H and FARRAUTO, R.J. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes**. Ed. Jhon Wiley & Sons, New Jersey, p. 382-398, 2010.

BASZCZUK, A.; JASIORSKI, M.; HANUZA, J.; MACZKA, M.; STREK, W. Luminescence Properties of Europium Activated SrIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **J Alloys Compd.**, 394 (1-2), p. 88-92, 2005.

BAVYKINA, A.; YARULINA, L.; AL ABDULGHANAI, A. J.; GEVER, L.; HEDHILI, M. N.; MIAO, X.; GALILEA, A. R.; PUSTOVARENKO, A.; DIKHTIARENKO, A.; CADIAU, A.; AGUILAR-TAPIA, A.; HAZEMANN, J-L.; KOZLOV, S. M.; OUD- CHIKH, S.; CAVALLO, L.; GASCON, J. Tuning a Methanation Co Catalyst into an In-Co Methanol Producer. **ACS Catal.**, 9,, p. 6910-6918, 2019.

BEHM, R.J and HARTADI, Y. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to methanol on supported Au catalysts under moderate reaction conditions: support and particle size effects. **ChemSusChem**, p. 456-465, 2015.

BEHRENS, M and ARMBRUSTER, M. **Catalysis for Alternative Energy Generation**, ed. Gucci, L. and Erdohelyi, A, Springer, New York, p. 175-235, 2012.

- BEHRENS, M.; STUDDT, F.; KASATKIN, I.; KUHL, S.; HAVEECKER, M.; ABILD-PEDERSEN, F.; ZANDER, S.; GIRGSDIES, F.; KURR, P.; KNIEP, B.L.; TOVAR, M.; FISCHER, R.W.; NORSKOV, J.K.; SCHLOGL, R. The active Site over Cu/ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **Industrial Catalysts. Science**, v. 336, p. 893-897, 2012.
- BOND, G. C.; LOUIS, C.; THOMPSON, D. T. **Catalysis by Gold**. Imperial College Press, London, 39, 237p., 2006.
- BORONAT, M.; ILLAS, F.; CORMA, A. Active sites for H<sub>2</sub> adsorption and activation in Au/TiO<sub>2</sub> and the role of the support. **J. Phys. Chem. A**, 113, 3750.
- BUS, E.; MILLER, J. T.; BOKHOVEN, J. A. Van. Hydrogen Chemisorption on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Gold Catalysts. **J. Phys. Chem. B**, v.109, 30, 14581- 14587.
- BUSSCHE, K. M. V.; FROMENT, G. F. A Steady- State Kinetic Model for Methanol Synthesis and The Water Gas Shift Reaction on a Comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **Catalyst. J. Catal**, 161, 1-10, 1996.
- CÁRDENAS-LIZANA, F.; KEANE, M. A. The development of gold catalysts for use in hydrogenation reactions. **J. Mater.Sci**, 48, p. 543-564, 2013.
- CAMPO, B.; VOLPE, M.; IVANOVA, S.; TOUROUDE, R. Selective hydrogenation of crotonaldehyde on Au/HSA-CeO<sub>2</sub> catalysts. **J. Catal.**, v. 242, 1, p. 162-171, 2006.
- CLAUS, P. Heterogeneously catalysed hydrogenation using gold catalysts. **Appl. Catal. A.**, 291, p. 222-229, 2005.
- CENTI, G., PERATHONER, S.J. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. **J. Catal. Today**, v.148, p.191-205, 2009.
- COLLINS, S.; BALTANÁS, M. A.; BONIVARDI, A. An infrared study of intermediates of metanol synthesis from carbon dioxide over Pd/β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **J. Catal.**, v. 226, p. 410-421, 2004.
- COLLINS, S.; CHIAVASSA, D. L.; BONIVARDI, A; BALTANÁS, M. A. Hydrogen Spillover in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd/SiO<sub>2</sub> Catalysts for Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. **Catal. Lett.**, v. 103, p. 83-88, 2005.
- COLLINS, S.; DELGADO, J. J.; MIRA, C.; CALVINO, J. J.; BERNAL, S.; CHIAVASSA, D. L.; BALTANÁS, M. A.; BONIVARDI, A. The role of Pd-Ga bimetallic particles in the bifunctional mechanism of selective methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation on a Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, **J. Catal.**, v. 292, p. 90-98, 2012.
- DAI, W.L., LUO S.L., YIN, S.F., AU, C.T. The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts. **J. Appl. Catal. A**, v.366, p.2-12, 2009.
- DEBSIKDAR, J. C. Thermal evolution of alkoxy- derived glass-like transparent zirconia gel. **J. Non-Cryst. Solids**, v.87, p.343-349, 1986.
- DENISE, B.; CHERIFI, O.; BETTAHAR, M.M; SNEEDEN, R.P. A. Supported Copper Catalysts Prepared from Copper (II) Formate. **App. Catal.**, v.48, p.365, 1989.
- GAO, P.; ZHONG, L.S.; ZHANG, L.N.; WANG, H.; SUN, Y.H. Yttrium oxide modified Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts via hidrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, p. 4365–4377, 2015.



DÍEZ-RAMÍREZ, J.; DÍAZ, J. A.; SÁNCHEZ, P.; DORADO, F. Optimization of the Pd/Cu ratio in Pd-Cu-Zn/SiC catalysts for the CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol at atmospheric pressure. **J.CO<sub>2</sub> Util**, v.22, p. 71-80, 2017.

DREYER, J. A. H.; LI, P.; ZHANG, LI.; BEH, G. K.; ZHANG, R.; SIT, P. H. L.; TEOH, W. Y. **Appl. Catal. B.**, v.219, p. 715-726, 2017.

EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C. Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica. **Química Nova**, v.38, 6, 828-835, 2015.

FAN, L.; FUJIMOTO, K. Reaction Mechanism of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen on Ceria- Supported Palladium Catalysts with SMSI Effect. **J. Catal.**, v. 172. p. 238-242, 1997.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K. **Introductory Raman Spectroscopy**, Academic Press: Boston, 1994.

FICHTL, M.B.; SCHLERETH, D.; JACOBSEN, N.; KASATKIN, I.; SHUMANN, J.; BEHRENS, M.; SCHLOGL, R.; HINRICHSEN, O. **App. Catal. A**, v.502, p. 262-270, 2015.

FREI, M. S.; MONDELLI, C.; GARCÍA-MUELAS, R.; KLEY, K. S.; PUERTOLAS, B.; LÓPEZ, N.; SAFONOVA, O. V.; STEWART, J. A.; CURULLA FERRÉ, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Atomic- Scale Engineering of Indium Oxide Promotion by Palladium for Methanol Production via CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Nat. Commum.**, 10, p. 1-11, 2019.

FREI, E.; SCHAADT, T.; LUDWING, T.; HILLEBRECHT, H.; KROSSING, I. The influence of The Precipitaging/ Ageing Temperature on a Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for Methanol Synthesis from H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. **ChemCatChem**, v.6, p. 1721-1730, 2014.

FORNERO, E. L.; CHIAVASSA, D. L.; BONIVARDI, A. L.; BALTANÁS, M. A. CO<sub>2</sub> Capture via Catalytic Hydrogenation to Methanol: Thermodynamic Limit vs. "Kinetic Limit". **Catal. Today**, 172, 158-165, 2011.

GALLUCI, F.; BASILE, A. A Theoretical Analysys of Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in a Ceramic Membrane Reactor. **Int. J. Hydrogen Energy**, 32, 3050-5058, 2007.

GERVASINI, A.; PERDIGON-MELON, J. A.; GUIMON, C.; AUROUX, A. An In-depth Study of Supported In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub>: The Influence of the Oxide Support. **J. Chem. B**, v.110, p.240-249, 2006.

GLOBAL ENERGY & CO<sub>2</sub> STATUS REPORT. **Global Energy and CO<sub>2</sub> emissions in 2020**. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2020>>. Acessado em 20 de novembro de 2020.

GOHARSHADI, E. K.; HADADIAN, M. Effect of calcination temperature on structural, vibrational, optical, and rheological properties of zirconia nanoparticles. **Ceramics International**, v.38, p. 1771-1777, 2012.

GOTTI, A.; PRINS, R. Basic Metal Oxides as Cocatalysts for Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts in the Conversion of Synthesis Gas to Methanol. **J. Catal.**, v. 178, p. 511-519, 1998.

GRAAF, G. H.; SIJTSEMA, P. J. J. M.; STAMHUIS, E. J.; JOOSTEN, G. E. H. Chemical Equilibria in Methanol Synthesis. **Chem. Eng. Sci.**, 1986, 41, 2883-2890.

GRAAF, G. H.; STAMHUIS, E. J.; BEENACKERS, A. A. C. M. Kinetics of Low- Pressure Methanol Synthesis. **Chem. Eng. Sci.**, 43, 3185-3195, 1988.

GRAAF, G. H.; WINKELMAN, J. G. M. Chemical Equilibria in Methanol Synthesis Including the Water- Gas Shift Reaction. A Critical Reassessment. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 55, 5854-5864, 2016.

GRABOW, L.C and MAVRIKAKIS, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and Hydrogenation. **ACS. Catal.**, v.1, p.365-384, 2011.

GUO, X.M.; MAO, D.S.; WANG, S.; WU, G.S.; LU, G.Z. Combustion synthesis of Cu-O-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **Catal. Commun.**, v.10, p. 1661-1664, 2009.

GUO, X.M.; MAO, D.S.; LU, G.Z.; WANG, S.; WU, G.S. The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZO<sub>2</sub> for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 345, p. 60-68, 2011.

GUO, L.; ZHANG, R.; JIZHONG, C.C.; ZHAO, X.; CHEN, A.; LIU, X.; XIU, Y.; HOU, Z. Gold nanoparticles embedded in silica hollow nanospheres induced by compressed CO<sub>2</sub> as an efficient catalyst for selective oxidation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.17, p.6406-6414,2015.

GUO, X.M.; MAO, D.S.; LU, G.Z; WANG, S.; WU, G.S. Role of Metal Oxides in Cu-based with NaBH<sub>4</sub> Reduction for the Synthesis of Methanol from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. **J.Mol Catal A**, v. 345, p.60, 2020.

HAN, Z.; TANG, C.; WANG, J.; LI, L.; LI, C. Atomically Dispersed Pt<sup>III</sup> Species as Highly Active Sites in Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation. **J. Catal.**,v.394, p. 236-244, 2020.

HANSEN, J.B. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, p. 1856, Alemanha, 1997.

HANSEN, J.B and NIELSEN, P.E. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, p. 2920-2943, Alemanha, 2008.

HARUTA, M.; TSUBOTA, S.; KOBAYASHI, T.; KAGEYAMA, H.; GENET, M.J.; DELMON, B. Low- Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **J. Catal**, v.144, p.175-192, 1993.

HARTADI, Y.; WIDMANN, D.; BEHM, R. J. Methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over Au/ZnO catalyst: an isotope labelling study on the role of CO in the reaction process. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.18, p. 10781-10791, 2016.

HARTADI, Y.; WIDMANN, D.; BEHM, R. Competition of CO and H<sub>2</sub> for Active Oxygen Species during the preferential CO oxidation (PROX) on Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts. **J. Catal**, v. 333, p. 238-250, 2016.

HASHMI, A. S. K.; HUTCHINGS, G. J. Gold Catalysis. **Angew Chem Int Ed.**, v. 45, 47, p. 7896-7936, 2006.

IGP ENERGY. **Aplicações do metanol no cenário mundial**. Disponível em: <<http://igpenergy.com/products/methanol-overview/>>. Acessado em 20 de novembro de 2020.

JANLAMOO, J.; PRASERTHDAM, P.; JONGSOMJIT, B. Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation. **J. Nat. Gas. Chem.**, v.20, p. 558-564, 2011.

JESSOP, P. G.; JOÓ, F.; TAI, C-C. Recent advances in homogeneous hydrogenation of carbon oxide. **Coord. Chem. Rev.**, v. 248, p. 2425-2442, 2004.

JIA, X.; SUN, K.; WANG, J.; SHEN, C.; LIU, C-J. Selective Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol over Ni/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **J. Energy Chem.**, 50, 409-415, 2020.

JUNG, K.T.; BELL, A.T. Effects of Zirconia Phase on the Synthesis of Methanol over Zirconia- Supported Copper. **Catal. Lett**, v. 80, p. 63-68, 2002.

KARELOVIC, A.; RUIZ, P. CO<sub>2</sub> hydrogenation at low temperature over Rh/y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism. **Appl Catal B**, v. 113-114, p. 237-249, 2012.

KATTEL, S.; LIU, P.; CHEN, J. G. Tuning Selectivity of CO<sub>2</sub> Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface. **J.Am.Chem.Soc.**, v.139, 29, p. 9739-9754, 2017.

KAUR, M.; JAIN, N.; SHARMA, K; BHATTACHARYA, S.; ROY, M.; TYAGI, A. K.; YAKHMI, J. V. Room- Temperature H<sub>2</sub>S Gas Sensing at Ppb level by Single Crystal In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Whiskers. **Sens. Actuators**, B 2008, 133 (2), 456-461.

KIKUZONO, Y.; KAGAMI, S.; NAITO, S.; ONISHI, T.; TAMARU, K. Selective hydrogenation of carbon monoxide on palladium catalysts. **Faraday Discuss. Chem. Soc.**, v. 72, p. 135-143, 1981.

KOEPEL, R.A.; BAIKER, A. Carbon dioxide hydrogenation over Au/ZrO<sub>2</sub> catalysts from amorphous precursors: catalytic reaction mechanism. **J. Chem. Soc. Faraday Trans**, v.17, n.87, p. 2821- 2828, 1991.

KOEPEL, R.A.; BAIKER, A. Copper/ zircônia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide. Influence of preparation variables on structural and catalytic properties of catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 84, p.77-102, 1992.

KOIZUMI, N.; JIANG, X.; KUGAI, J.; SONG, C. Effects of mesoporous silica supports and alkaline promoters on activity of Pd catalysts in CO<sub>2</sub> hydrogenation for methanol synthesis. **Catal. Today**, v.194, p. 16-24, 2012.

KUNKES, E. and BEHRENS, M. **Chemical energy storage**, ed. R. Schlögl, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2013, p 413-435.

KWAK, J. H.; KOVARIK, L.; SZANYI, J. CO<sub>2</sub> reduction on supported Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: cluster size dependence of product selectivity. **ACS Catal.** v.3, 11, p. 2449-2455, 2013.

LADERA, R.; PÉREZ-ALONSO, F.J.; GONZÁLEZ-CARBALLO, J.M.; OJEDA, M.; ROJAS, S.; FIERRO, J.L.G. Catalytic valorization of CO<sub>2</sub> with Ga- promoted Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts. **App. Catal. B**; v. 142, p. 241-248, 2013.

- LEE, S. **Concepts in Syngas Manufacture**. Ed. J. Rostrup-Nielsen and L. J. Christiansen, Imperial College Press, London, p. 117–135, 2013.
- LI, Y., MA, R.; HE, L.; DIAO, Z. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **J. Catal. Sci. Technol.**, v.4, p. 1498-1512, 2014.
- LI, K.; CHEN, J. G. CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over ZrO<sub>2</sub>-containing catalysts: insights into ZrO<sub>2</sub> induced synergy. **ACS. Catal.**, v. 9, p. 7840-7861, 2019.
- LI, M.M.-J. and TSANG, S.C.E. Bimetallic catalysts for green methanol via CO<sub>2</sub> and renewable hydrogen: a mini-review and prospects. **Catal. Sci Technol.**, v. 8, p. 3450-3464, 2018.
- LI, W.; WANG, H.; JIANG, X.; ZHU, J.; LIU, Z.; GUO, X.; SONG, C. A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. **RSC. Adv.**, v.8, 7651-7669, 2018.
- LIANG, B.L.; MA, J.G.; SU, X.; YANG, C.Y.; DUAN, H.M., ZHOU, H.W.; DENG, S.L.; LI, L.; HUANG, Y.Q. **Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol**. *Ind. Eng. Res.*, v.58, 9030-9037, 2019.
- LIU, L. and CORMA, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 118, p. 4981–5079, 2018.
- LIU, M.; YU, W.; LIU, H.; ZHENG, J. Preparation and Characterization of Polymer-Stabilized Ruthenium-Platinum and Ruthenium-Palladium Bimetallic Colloids and Their Catalytic Properties for Hydrogenation of o-Chloronitrobenzene. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 141, 2, p. 231-240, 1999.
- MA, J.; SUN, N.N.; ZHANG, X.L.; ZHAO, N.; MAO, F.K.; WEI, W.; SUN, Y.H. A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion. **Catal. Today**, v.148, p.221-231, 2009.
- MALIK, A. S.; ZAMAN, S. F.; AL-ZAHRANI, A. A.; DAOUS, M. A.; DRISS, H.; PETROV, L. A. **Appl. Catal.**, A, v. 560, p. 42-53, 2018.
- MARTIN, N. M.; VELIN, P.; SKOGLUNDH, M.; BAUER, M.; CARLSSON, A. Catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methane over supported Pd, Rh, and Ni catalysts. **Catal. Sci. Technol.**, v. 7, p.1086-1094, 2017.
- MARTIN, O.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. New and revisited insights into the promotion of methanol synthesis catalysts by CO<sub>2</sub>. **Catal. Sci. Technol.**, v.3, p. 3343-3352, 2013.
- MAVRIKAKIS, M.; GRABOW, L.C. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO/n<sub>2</sub> and CO hydrogenation. **ACS Catalysis**, v.1, n.4, p. 365-384, 2011.
- MELLO, M.I.S. **Estudo de catalisadores para a produção de combustíveis alternativos: reação de Fisher-Tropsch e síntese de metanol via hidrogenação de CO<sub>2</sub>**. 2017. 191f. Tese (Doutorado em Química) - UFRN, Natal- RN, 2017.
- MEYER, J.; TAN, P.; APFELBACHER, A.; DASCHNER, R.; HORNUNG, A. Modeling of a Methanol Synthesis Reactor for Storage of Renewable Energy and Conversion of CO<sub>2</sub>-Comparison of Two Models. **Chem. Eng. Technol.**, 39, 233-245, 2016.
- MIKKELSEN, M., JORGENSEN, M., KREBS, F.C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. **J. Energy Environ. Sci.**, v.3, p.43-81, 2010.

MILONE, C.; INGOGLIA, R.; SCHIPILLITI, L.; CRISAFULLI, C.; GALVAGNO, S. Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone to  $\alpha,\beta$ -unsaturated alcohol on gold supported iron oxide catalysts: Role of the support. **J. Catal.**, v. 236, 1, p. 80-90, 2005.

MOHR, C.; HOFMEISTER, H.; RADNIK, J.; CLAUS, P. Identification of Active Sites in Gold- Catalyzed Hydrogenation of Acrolein. **J. Am. Chem. Soc.**, 125,p. 1905-1911, 2003.

MOTA, C.J.A.; MONTEIRO, R.S.; MAIA, E.B.V.; PIMENTEL, A.F.; MIRANDA, J.L.; ALVES, R.M.B.; COUTINHO, P.L.A. Carbon dioxide as a feedstock for the chemical industry. Production of green methanol. **Revista Virtual de Química**, v.6, n.1, p.44-59, 2014.

NATESAKHWAT, S.; LEKSE, J.W.; BALTRUS, J.P.; OHODNICKI, P.R.; HOWARD, B.H.; DENG, X.Y.; MATRANGA, C. Active Sites and Structure- Activity Relationships of Copper- Based Catalysts for Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol. **ACS Catal**, v.2, p. 1667- 1676, 2012.

NITTA, Y.; FUJIMATSU, T.; OKAMOTO, Y.; IMANAKA, T. Effect of starting salt on catalytic behaviour of Cu- ZrO<sub>2</sub> catalysts in methanol synthesis from carbon dioxide. **Catal. Lett.**, v.17, p. 157-165, 1993.

OJELADE, O. A.; ZAMAN, S. F.; DAOUS, A. M.; AL-ZAHRANI, A. A.; MALIK, A. S.; DRISS, H.; SHTERK, G.; GASCON, **J. Appl. Catal.**, A, v.584, p. 117-185, 2019.

OMAE, I. Aspects of carbon dioxide utilization. **Catal. Today.**, v.115, p.33-52, 2006.

OVESEM, C.; CLAUSEN, B. S.; SCHIOTZ, J.; STOLTZE, P.; TOPSOE, H.; NORKSOV, J. K. Kinetic implications of dynamic changes in catalyst morphology during methanol synthesis over Cu/ZnO catalysts. **J. Catal.**, v.168, p.133-142, 1997.

PASUPULETY, N.; DRISS, H.; ALHAMED, Y.A.; ALZAHRANI, A.A.; DAOUS, M.A.; PRETOV, L. Studies on Au/Cu\_Zn- Al catalyst form methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. **Appl. Catal.**, A, v. 504, p. 308-318, 2015.

PARK, J-N.; McFARLAND, E. W. A highly dispersed Pd-Mg/SiO<sub>2</sub> catalyst active for methanation of CO<sub>2</sub>. **J. Catal.**, v. 266, 1, p. 92-97, 2009.

PARK, P. W.; RAGLE, C. S.; BOYER, C. L.; BALMER, M. L.; ENGELHARD, M.; McCready, D. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for NO<sub>x</sub> Reduction in Lean Condition. **J. Catal.** v.210, p.97-105, 2002.

PERDIGON-MELON, J. A.; GERVASINI, A.; AUROUX, A. Study of the influence of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loading on  $\gamma$ - alumina for the development of de-NO<sub>x</sub> catalysts. **J. Catal**, v.232, p.421-430, 2002.

PERPLOW, M. Catalysis: The Accelerator. **Nature**, v. 495, March, 2013.

POKROVSKI, K.; JUNG, K.T.; BELL, A.T. Investigation of CO and CO<sub>2</sub> Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia. **Langmuir**, v.17, p. 4297-4303, 2001.

RODRIGUEZ, J. A.; EVANS, J.; FERIA, L.; VIDAL, A. B.; LIU, P.; NAKAMURA, K.; ILLAS, F. CO<sub>2</sub> hydrogenation on Au/TiC, Cu/TiC, and Ni/TiC catalysts: Production of CO, methanol, and methane. **J. Catal.**, v. 307, p. 162-169, 2013.

ROSSETI, I.; BIFFI, C.; BIANCHI, C.; NICHELE, V.; SIGNORETO, M.; MENEGAZZO, F.; FINOCCHIO, E.; RAMIS, G.; MICHELE, A. Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the steam reforming ethanol. **App. Catal., B.** v.117-118, p. 384-396, 2012.

RUI, N.; ZHANG, F.; SUN, K.; LIU, Z.; XU, W.; STAVITSKI, E.; SENANAYAKE, S. D.; RODRIGUEZ, J. A.; LIU, CHANG-JUN. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol on a Au<sup>δ+</sup>-In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> Catalyst. **ACS Catal.**, 10,11307-11317, 2020.

SAEIDI, S.; AMIM, N. A.S.; RAHIMPOUR, M.R. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products – A review and potential future developments. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v.5, p. 66-81, 2014.

SAKAKURA, T. Transformation of Carbon Dioxide. **Chem. Rev.**, v.107, p.2365-2387, 2007.

SAKURAI, H.; HARUTA, M. Carbon Dioxide and carbon monoxide hydrogenation over gold supported on titanium, iron, and zinc oxides. **App. Catal., A**, v. 127, 1-2, p.93-105, 1995.

SAKURAI, H.; HARUTA, M. Synergism in Methanol synthesis from carbon dioxide over gold catalysts supported on metal oxides. **Catal. Today.**, v. 29; p. 361-365, 1996.

SAMSON, K.; LIWA, M.S.; SOCHA, R.P.; GÓRA-MAREK, K.; MUCHA, D.; RUTKOWSKA-ZBIK, D.; PAUL, J-F.; RUGGIERO-MIKOLAJCZYK, M.; GRABOWSKI, R.; SLOCZYN'SKI, J. Influence of ZrO<sub>2</sub> Structure and Copper Electronic State on Activity of Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts in Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>. **ACS Catal.**, v.4, p. 3730-3741, 2014.

SANGUINETTI, P.B.; BALTANÁS, M.A.; BONIVARDI, A.L. Copper- gallia interaction in Cu-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts from methanol production from carbon oxide(s) hydrogenation. **Appl. Catal. A**, v. 504, p. 476-481, 2015.

SHIN, H. H.; LU, L.; YANG, Z.; KIELY, C. J.; MCLINTOSH, S. Cobalt Catalysts Decorated with Platinum Atoms Supported on Barium Zirconate Provide Enhanced Activity and Selectivity for CO<sub>2</sub> Methanation. **ACS Catal**, v.6, 5, p. 2811-2818, 2016.

SIMAKOV, D.S.A. Renewable Synthetic and Chemicals from Carbon Dioxide: Fundamentals, Catalysis, Design Considerations and Technological Challenges. Springer, **Cham**, p. 1-25, 2017.

SLOCZYN'SKI, J.; GRABOWSKI, R.; KOZLOWSKA, A.; OLSZEWSKI, P.; LACHOWSKA, A, KOZLOWSKA, A, STOCH, J. Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. **Appl Catal A**, v. 249, p.129- 138, 2003.

SLOCZYN'SKI, J.; GRABOWSKI, R.; KOZLOWSKA, A.; OLSZEWSKI, P.; STOCH, J.; SKRZYPEK, J.; LACHOWSKA, M. Catalytic activity of the M/ (3ZnO.ZrO<sub>2</sub>) system (M = Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol. **Applied Catalysis A: General**, v.278, p.11-23, 2004.

SLOCZYN'SKI, J.; GRABOWSKI, R.; OLSZEWSKI, P.; KOZLOWSKA, A.; STOCH, J.; LACHOWSKA, M.; SKRZYPEK, J. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. **Appl Catal A**, v. 310, p. 127-137, 2006.

SOKOLOV, S.; KONDRATENKO, E.; POHL, M. M.; BARKSCHAT, A.; RODEMERCK, U. Stable low- temperature dry reforming of methane over mesoporous La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> supported Ni catalyst. **Appl. Catal. B.**, v.113-114, p. 19-30, 2012.

SONG, L.; CAO, X.; LI, L. Engineering Stable Surface Oxygen Vacancies on ZrO<sub>2</sub> by Hydrogen- Etching Technology: An Efficient Support of Gold Catalysts for Water-Gas Shift Reaction. **ACS Appl. Mater. Interfaces**:10, 31249–31259, 2018.

SONG, C.S. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical. **Catal. Today**, v.115, p.2-32, 2006.

SONG, Y.; LIU, X.; XIAO, L.; WU, W.; ZHANG, J.; SONG, X. Pd-Promoter/MCM-41: A Highly Effective Bifunctional Catalyst for Conversion of Carbon Dioxide. **Catal. Lett.**, v. 145, p. 1272-1280, 2015.

SUN, K.; RUI, N.; ZHANG, Z.; SUN, Z.; GE, Q.; LIU, C-J. A Highly Active Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol with Enhanced Stability. **Green Chem.**, 22, p. 5059-5066, 2020.

THELERITIS, D.; SOUENTIE, S.; SIOKOU, A.; KATSAOUNIS, A.; VAYENAS, C. G. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Ru/YSZ Electropromoted Catalysts. **ACS Catal.**, v.2, 5, p. 770-780, 2012.

TOYIR, J.; DE LA PISCINA, P.R.; FIERRO, J.L.G.; HOMS, N. Highly effective conversion of CO<sub>2</sub> methanol over supported and promoted copper- based catalysts: influence of support and promoter. **Appl. Catal., B**, v. 29, p. 207-215, 2001.

TSOUKALOU, A.; ABDALA, P. M.; STOIAN, D.; HUANG, X.; WILINGER, M-G.; FEDOROV, A.; MULLER, C. R. Structural Evolution and Dynamics of an In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol: An Operando XAS-XRD and In Situ TEM Study. **J. Am. Chem. Soc.**, 141, 13497-13505, 2019.

TURSUNOV, O.; KUSTOV, L.; KUSTOV, A. A brief review of carbon dioxide hydrogenation to methanol over copper and iron based catalysts. **Oil & Gas Science and Technology- Ver. IFP Energies nouvelles**, v.72, n.30, p. 1-9, 2017.

VAN-DAL, É. S.; BOUALLOU, C. Design and Simulation of a Methanol Production Plant from CO<sub>2</sub> Hydrogenation. **J. Cleaner Prod.**, 57,38-45,2013.

VIDAL, A. B.; FERIA, L.; EVANS, J.; TAKAHASHI, Y.; LIU, P.; NAKAMURA, K.; ILLAS, F.; RODRIGUEZ, J. A. CO<sub>2</sub> Activation and metanol synthesis on novel Au/TiC and Cu/TiC catalysts. **J. Phys. Chem. Lett.**, 3, p. 2275-2280, 2012.

XU, J. H.; SU, X.; LIU, X. Y.; PAN, X. L.; PEI, G. X.; HUANG, X. D.; ZHANG, T.; GENG, H. R. **Appl. Catal., A**, v. 514, p. 51-59, 2016.

YANG, Y.; EVANS, J.; RODRIGUEZ, J.A.; WHITE, M.G.; LIU, P. Fundamental studies of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu (111), Cu clusters, and Cu/ZnO(000). **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.12, p.9909–9917, 2010.

YANG, X.; KATTEL, S.; SENANAYAKE, S. D.; BOSCOBOINIK, J. A.; NIE, X.; GRACIANI, J.; RODRIGUEZ, J. A.; LIU, P.; STACCHIOLA, D. J.; CHEN, J. G. Low Pressure CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Gold Nanoparticles Activated on a CeO(x)/TiO<sub>2</sub> Interface. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, p. 10104-10107, 2015.

YE, Y.; YANG, H.; QIAN, J.; SU, H.; LEE, K-J.; CHENG, T.; XIAO, H.; YANO, J.; GODDARD, W.A.; CRUMLIN, E.T. Dramatic differences in carbon dioxide adsorption and initial steps of reduction between silver and copper. **Nat Commun**, v.10,1875, 2019.

YOSHIHARA, J. and CAMPBELL, C.T. Methanol Synthesis and Reverse Water- Gas Shift Kinetics over Cu(110) Model Catalysts: Structure Sensitivity. **J. Catal.**, v.161, p.776–782, 1996.

YOUNAS, M.; KONG, L.; BASHIR, M. J. K.; NADEEM, H.; SHEHZAD, A.; SETHUPATHI, S. Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO<sub>2</sub>. **Energy Fuels**, 30, p. 8815-8831, 2016.

WAMBACH, J.; BAIKER, A.; WOKAUN, A. CO<sub>2</sub> hydrogenation over metal/ zirconia catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.1, p. 5071-5080, 1999.

WANG, J.; SUN, K.; JIA, X.; LIU, C.-J. CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over Rh/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **Catal. Today**, v. 365, p. 341-347, 2020

WAUGH, K. C. Methanol Synthesis. **Catal. Today**, v. 15, p.51–75, 1992.

WHITE, W. B.; KERAMIDAS, V. G. Vibrational spectra of oxides with the c-type rare earth oxides structure. **Spectrochim. Acta Part A**, v. 28, p.501, 1972.

WU, C.; ZHANG, P.; ZHANG, Z.; ZHANG, L.; YANG, G.; HAN, B. Efficient Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol over Supported Subnanometer Gold Catalysts at Low Temperature. **ChemCatChem**, 9, p. 3691-3696, 2017.

XUE, J.J.; MA, S.S.; ZHOU, Y.M.; WANG, Q.L. Au-loaded porous graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ graphene layered composite as a ternary plasmonic photocatalyst and its visible-light photocatalytic performance. **RSC. Adv.** v.5, p. 88249- 88257, 2015.

ZANELLA, R.; LOUIS, C.; GIORGIO, S.; TOUROUDE, R. Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO<sub>2</sub>: structure sensitivity and mechanism. **J. Catal.**, v. 223, 2, p. 328-339, 2004.

ZHANG, S., CHEN, Y., LI, F., LU, X., DAI, W., MORI, R.J. Fixation and conversion of CO<sub>2</sub> using ionic liquids. **J. Catal. Today**, v.115, p.61-69, 2006.

ZHONG, J.; YANG, X.; WU, Z.; LIANG, B.; HUANG, Y.; ZHANG, T. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. **Chem. Soc. Rev.** 49, 1385-1413, 2020.

ZHOU, G.; LIU, H.; CUI, K.; JIA, A.; HU, G.; JIAO, Z.; LIU, Y.; ZHANG, X. Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst in CO<sub>2</sub> methanation. **Appl. Surf. Sci.**, v. 383, p.248-252, 2016.

ZHOU, X.; QU, J.; XU, F.; HU, J.; FOORD, J. S.; ZENG, Z.; HONG, X.; TSANG, S. C. E. Shape selective plate-form, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with strong metal- support interaction to overlying Pd for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH. **Chem. Commun.**, v. 49, p. 1747-1749, 2013.

## Apêndices

### Apêndice 1 – Cálculo da constante de equilíbrio na reação de desidrogenação do etanol



O programa utilizado para o cálculo da constante de equilíbrio foi @Scilab e a descrição do cálculo é apresentada abaixo.

```

//Calculo da constante de equilibrio
clear;
clc;
mode (-1);

R=8.31451; // kJ/mol.K
Po=1;
To=298.15; //Kelvin

for i=1:3
//1.Etanol
if i==1 then
A(i)=9.01E0;
B(i)=2.141E-1;
C(i)= -8.390E-5;
D(i)=1.373E-9;
Ho(i)= -2.350E2;//KJ/mol
Go(i)=1.684E2;//KJ/mol

//2.Acetaldeído
elseif i==2 then
A(i)=7.716;
B(i)=1.823E-1;
C(i)= -1.007E-4;
D(i)=2.38E-8;
Ho(i)= -1.644E2;//KJ/mol
Go(i)= -1.334E2;//KJ/mol

//3.Hidrogênio
elseif i==3 then
A(i)=2.714E1;
B(i)=9.274E-3;
C(i)=-1.381E-5;
D(i)=7.645E-9;
Ho(i)=0.0;
Go(i)=0.0;

end
end

//Reação desidrogenação C2H5OH -->C2H4O + H2

deltaA=A(3)+A(2)-A(1);
deltaB=B(3)+B(2)-B(1);
deltaC=C(3)+C(2)-C(1);
deltaD=D(3)+D(2)-D(1);
deltaHo=Ho(3)+Ho(2)-Ho(1);

```

```

deltaGo=Go(3)+Go(2)-Go(1);

//Análise
Tf=245.0+273.15;
Ti=200.0+273.15;

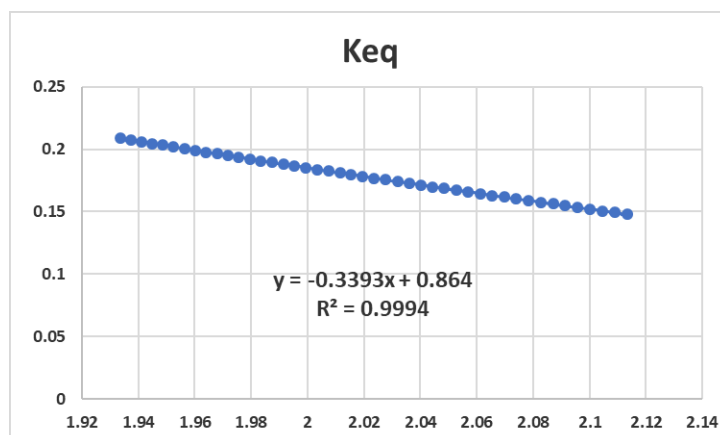
for ii=1:(abs(Tf-Ti))
    T=Ti+ii;
    TT(ii)=T;
    TC(ii)=T-273.15;
    TCC(ii)=1/T;
    R=8.31451;
    Po=1;
    To=298.15;
    // if k==1 then
        Int1=-((deltaA/R)*(log(To)-log(TT(ii)))+(deltaB/R)*(TT(ii)-
To)+(deltaC/(2*R))*(TT(ii)^2-To^2)+(deltaD/(3*R))*(TT(ii)^3-To^3));
        Int2=(deltaA/R)*(TT(ii)-To)+(deltaB/(2*R))*(TT(ii)^2-To^2)+
(deltaC/(3*R))*(TT(ii)^3-To^3)+(deltaD/(4*R))*(TT(ii)^4-To^4);
        DELTAG=(deltaGo-deltaHo)/(R*To)+deltaHo/(R*TT(ii))+(1/TT(ii))*Int2-Int1;
        K=exp(-(DELTAG));
        Ke(ii)=log(K);

//print(Ke);
end

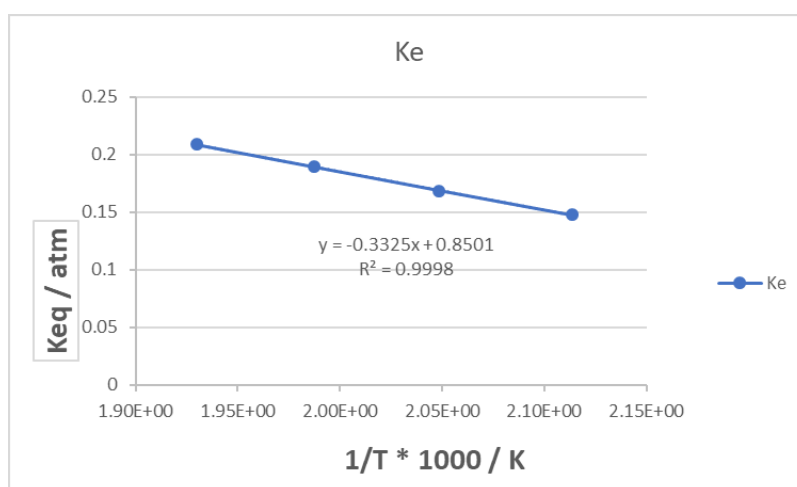
//Cp= [J/mol.K]
//H= [J/mol]
//G=[J/mol]
//R=[J/mol.K]

```

Os valores obtidos para o cálculo são apresentados de forma gráfica conforme a Figura 1 abaixo.



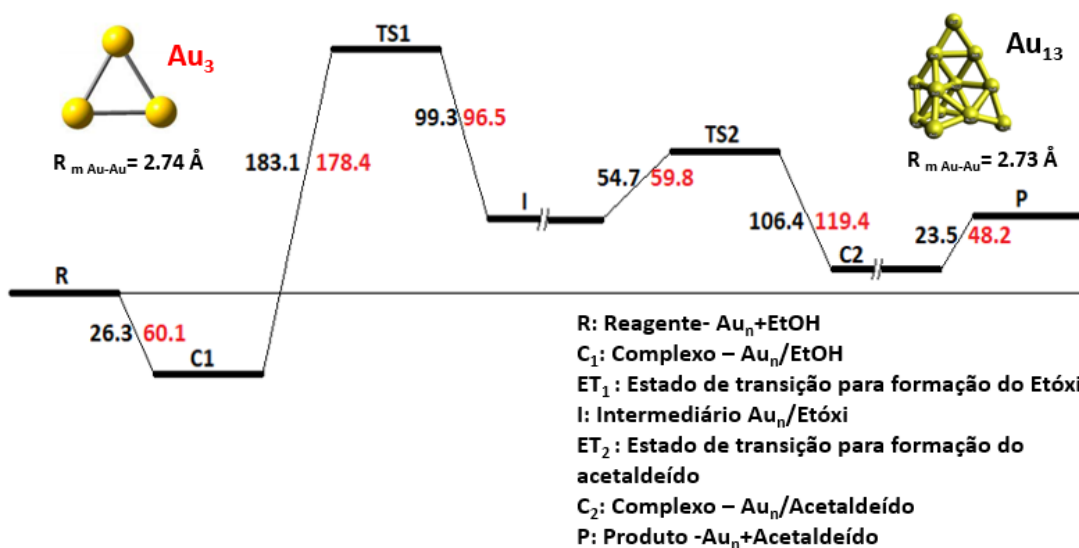
Para as temperaturas de 200, 215, 230 e 245°C que são as temperaturas de reação dos testes catalíticos para a desidrogenação do etanol na Figura 2 tem-se:



Os valores obtidos para as constantes de equilíbrio, portanto, foram de 0,1478, 0,1685, 0,1893 e 0,2087 atm para as temperaturas de 200, 215, 230 e 245°C, respectivamente.

## Apêndice 2 – Cálculo por DFT para a reação de desidrogenação do etanol

O caminho para a desidrogenação do etanol nos clusters via etóxi são apresentados na Figura 2.1.



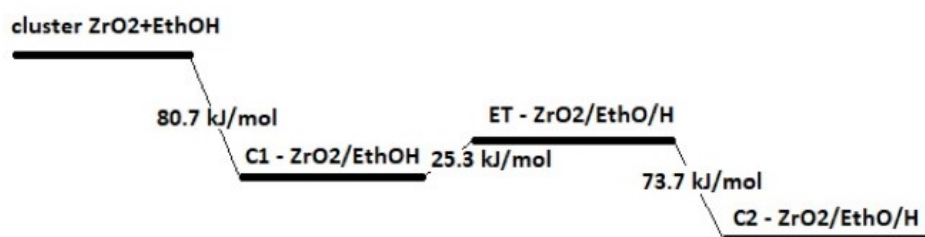
**Figura 2.1** – Perfil de energia calculado por DFT para a desidrogenação do etanol em diferentes modelos de clusters de Au (Au<sub>3</sub> and Au<sub>13</sub>).

Dados: CASTILLO, 2020.

O ataque do etanol no cluster de  $Au_n$  ocorre através do átomo de O do grupo OH, ou, mais fracamente, pelo H do grupo  $CH_2$ . O átomo de C+ é protegido pelos átomos de O e H, evitando o processo de adsorção através do C+. Foi possível obter a adsorção do etanol teoricamente pelo átomo de H do grupo  $CH_2$  no cluster de  $Au_3$ . Essa energia de adsorção é em torno de  $47 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , que é mais fraca do que a energia de adsorção correspondente pelo grupo OH ( $60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). O átomo de O do grupo hidroxila é atraído significativamente na adsorção em clusters de Au.

A reatividade dos clusters depende da densidade eletrônica. A densidade eletrônica é correlacionada ao número de coordenação de átomos e suas distâncias internucleares. Os números de coordenação de átomos de Au (por exemplo, 3,85 para  $Au_{13}$ ) e suas distâncias internucleares entre os átomos de Au (por exemplo,  $2,71 \text{ \AA}$  para  $Au_{13}$ ) em agrupamentos 2D são menores do que em agrupamentos 3D (por exemplo,  $4,15$  e  $2,82 \text{ \AA}$  para  $Au_{13}$ ). Desta forma, os clusters 2D podem ser mais reativos que os 3D devido à maior disponibilidade dos átomos de Au. Se a transição de 3D para 2D devido à adsorção for precisa, as medidas de geometria dependem das técnicas experimentais, ou seja, se é realizada *in situ* ou não. Este comportamento pode explicar uma possível discordância entre os dados por EXAFS *in situ* e TEM. Os resultados obtidos por EXAFS mostram distâncias de ligação que correspondem a tamanhos de partícula menores do que aqueles observados por TEM.

A barreira de energia para o estado de transição (ET) da formação do etóxi sobre a  $ZrO_2$  é próxima a  $25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , o que é baixa em comparação com os clusters de Au (em torno de  $180 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). A estabilização da energia de adsorção é de  $81 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , que é maior do que os clusters de Au. Esses resultados indicam que a formação do etóxi é espontânea em relação aos reagentes, ou seja, o ET é  $55 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e menos energético que os reagentes. A etapa de formação do etóxi é mostrada na Figura 2.2.



**Figura 2.2-** Perfil de energia calculado para a desidrogenação sobre a zircônia. Dados: Castillo, 2020.

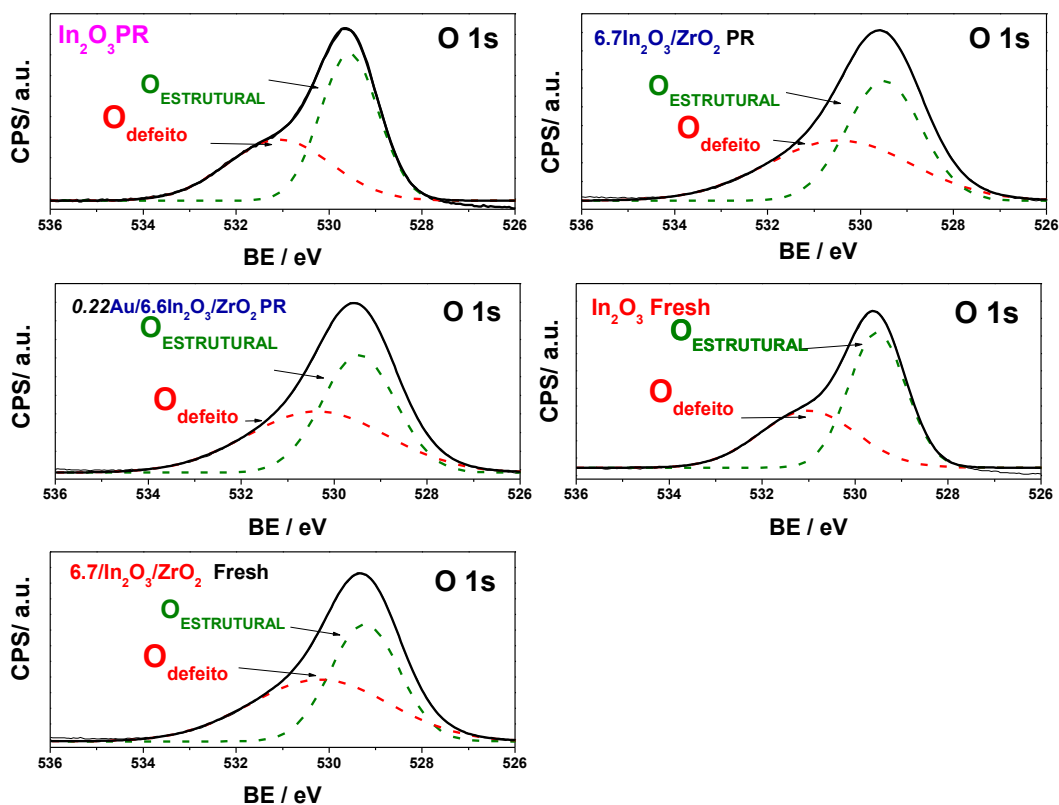
A segunda etapa para a formação do acetaldeído não deve ocorrer na  $ZrO_2$ , uma vez que o acetaldeído é instável sobre esse suporte. O etóxi é muito estável na  $ZrO_2$  e a reação pode não ocorrer na ausência de átomos de Au ou clusters. Assim, pode-se propor que a reação para a formação do acetaldeído deve ocorrer inicialmente na  $ZrO_2$ , mas a vizinhança dos átomos de Au promovem o processamento da reação. Ou seja, a reação de formação do acetaldeído deve ocorrer na interface Au/ $ZrO_2$ . A Tabela 2.1 apresenta de forma geral alguns resultados obtidos com relação à desidrogenação do etanol em acetaldeído sobre os clusters de Au e zircônia.

**Tabela 2.1-** Energias de adsorção, ativação, reação e dessorção ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) envolvidas no mecanismo para a reação de transformação do etanol em acetaldeído.

	$\text{Au}_3$	$\text{Au}_{13}$	$\text{ZrO}_2$
$E_{\text{ads}}$	-60.1	-26.3	-80.7
$\text{TS}_1$	178.4	183.1	25.3
$\Delta S_1$	-96.5	-99.3	-73.7
$\text{TS}_2$	59.8	54.7	83*
$\Delta S_2$	-119.4	-106.4	---
$E_{\text{des}}$	48.2	23.5	---

\* Estimado para a interface Au/ $ZrO_2$ .

### Apêndice 3 – Espectros decompostos para determinação da concentração de defeitos de oxigênio na superfície das amostras



**Figura 3.1-** Espectros decompostos da região espectral de O 1s para as amostras frescas e após reação.

**Tabela 3.1-** Resultados obtidos para a concentração de defeitos de oxigênio na superfície dos catalisadores.

Amostra	%O defeito
$\text{In}_2\text{O}_3$ Fresh	41,6
$\text{In}_2\text{O}_3$ Pós-reação	47,5
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Fresh	48,4
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Pós-reação	49,2
$0,22\text{Au}/6,6\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Pós-reação	49,7