

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

**Síntese direta do acetato de etila a partir do etanol
sobre catalisadores de Au, Cu e AuCu suportados
em zircônia monoclinica (m-ZrO₂)**

CAMILA RAQUEL DE LACERDA

São Carlos – SP
2018

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

**Síntese direta do acetato de etila a partir do etanol
sobre catalisadores de Au, Cu e AuCu suportados
em zircônia monoclinica (m-ZrO₂)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Catálise e Reatores Químicos

Orientador: Professor Dr. José Maria Corrêa Bueno

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE CAMILA RAQUEL DE LACERDA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 09 DE MARÇO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA:



José Maria Corrêa Bueno
Orientador, UFSCar



Priscila Destro
Priscila Destro
Coorientadora, UFSCar



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar



Diogo Paschoalini Volanti
Diogo Paschoalini Volanti
UNESP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha eterna gratidão a Deus, dono de toda ciência e sabedoria, por me conceder tanta graça, força e discernimento, no decorrer desta caminhada.

A toda minha família, minha base, agradeço pelo imenso amor e apoio. Em especial, agradeço infinitamente: à minha mãe, Rosângela, meu maior exemplo de vida; ao meu irmão Mateus, por ser sinônimo de bondade e humildade; às minhas avós, Nerci e Eva, pelas orações e exemplos de fé e retidão que me ensinaram; à tia Cristina, pelo suporte e confiança em todos os anos da minha formação.

Ao orientador Dr. José Maria, deixo meu sincero agradecimento por todos os ensinamentos, pelas discussões tão construtivas, pelo empenho e paciência em me ajudar a entender todos os resultados obtidos nestes dois anos de trabalho.

À Dr^a. Priscila Destro, agradeço pela impecável coorientação e por me mostrar o quanto a ciência é maravilhosa quando é feita com empenho e dedicação. Obrigada pela sua amizade e pela generosa acolhida desde os primeiros momentos.

A todos os colegas do grupo de pesquisa, agradeço pelos cafés, pelos risos, pelas conversas sérias, pelas discussões de resultados e pelo imenso companheirismo. Me senti muito bem recebida por todos vocês, desde o início, e isso foi muito importante para o meu crescimento. Em especial, agradeço à Taynara e ao Murillo, pela paciência em me ensinar a operar a linha de reação, pelo tempo que estiveram comigo no laboratório e por todos os momentos ternos e descontraídos que vivemos.

Dr. Jean Gallo, Dr^a. Clélia Mara e respectivos alunos de IC e pós-graduação, muito obrigada pelo espaço cedido no laboratório para a realização das sínteses dos catalisadores. Agradeço também por terem me recebido com tanto carinho e por terem me auxiliado em tudo que precisei.

Ao Ademir, ao Rômulo, ao Oscar, ao Fernando e ao Eudoro, agradeço pelos serviços prestados com tanto zelo e dedicação.

À UFSCar, ao DEQ e a São Carlos, muito obrigada por terem sido meu local de trabalho e minha casa, lugares onde pude ter muitas experiências enriquecedoras e memoráveis.

Agradeço também ao Grupo de Catálise e Nanomateriais do Instituto de Química da UNICAMP, em especial à Tanna Fiuza, pelas caracterizações dos materiais e por sempre ser tão solícita.

Cássia, Isa e Larissa, agradeço por terem sido as melhores companheiras de casa e por compartilharem comigo todos os momentos desta caminhada. Muito obrigada por existirem em minha vida!

A todos os verdadeiros amigos que o tempo de mestrado me trouxe de presente e também aqueles que já faziam parte da minha vida e aqui continuamos unidos, deixo meus sinceros agradecimentos. Vocês foram peças fundamentais nesta jornada e não haveria graça sem a presença de cada um. Compartilhamos momentos incríveis, estivemos juntos na angústia e na alegria, um sustentando o outro, em alguns momentos rimos para não chorar e em outros choramos de tanto rir. Foi tudo muito especial! Vocês são raridade! Não farei distinção de nomes, para não ser injusta, pois neste agradecimento incluo todas aquelas pessoas que estiveram no meu caminho durante este tempo, dentro e fora da universidade, e que sabem o quanto foram e são importantes para mim. Tenho certeza que cada uma delas, ao ler, saberá que está carinhosamente inclusa. Muito obrigada!

Ao CNPq, sou grata pelo suporte financeiro.

Por fim, faço um agradecimento muito especial ao Ministério Universidades Renovadas (MUR), por ter me apontado tão generosamente a direção do melhor caminho para se seguir: o caminho de Deus. Com vocês aprendi a amar mais ao próximo, a me doar mais inteiramente em tudo que faço, a ter uma vida firme de oração. Aprendi a ser mais forte e mais perseverante na fé e na caridade. Muito obrigada por terem sido instrumentos do Pai ao meu SIM e por viverem comigo esse “sonho de amor para o mundo”!

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

A conversão do etanol em acetato de etila é uma reação de grande importância, nos campos econômico e científico. No contexto da ciência, este trabalho buscou comparar a atividade de catalisadores de Au e de Cu, suportados em m-ZrO₂, bem como avaliar o efeito da adição de diferentes teores de Au ao catalisador Cu/ZrO₂, aplicados à reação em estudo. Os catalisadores monometálicos (Au/ZrO₂ e Cu/ZrO₂) e os bimetálicos (AuCu/ZrO₂) foram sintetizados pelo método de deposição-precipitação com NaOH, e devidamente caracterizados por DRX, fisissorção de N₂ e microscopia eletrônica de transmissão com mapeamento químico dos elementos por EDS. Os resultados sugeriram uma elevada dispersão dos metais sobre o suporte, sem mudanças significativas das propriedades texturais ao se adicionar diferentes teores metálicos. Realizando-se os testes catalíticos em uma mesma base de conversão, foi possível observar que a atividade dos catalisadores que contêm Au, tanto monometálicos quanto bimetálicos, é extremamente dependente do tamanho da partícula do metal. Os catalisadores monometálicos de Au apresentaram tamanho médio de partícula na faixa de 2,2 – 3,1 nm, enquanto os bimetálicos apresentaram uma variação de tamanho na faixa de 2,5 - 4,1 nm, sendo estes dados obtidos por microscopia. Porém, acredita-se que há a presença de partículas com tamanhos e morfologias muito específicos, que não foram identificadas pelas técnicas de caracterização utilizadas, mas que possivelmente seriam as grandes responsáveis pela atividade. A análise da velocidade aparente de formação dos produtos acetaldeído (AcH) e acetato de etila (AcOEt) mostrou que a adição de Au ao catalisador de Cu é benéfica quando se utiliza um baixo teor de Au, resultando pequenas partículas bem dispersas. No entanto, quando o teor de Au é aumentado e as partículas tornam-se maiores, a atividade do catalisador para formação do produto de interesse, acetato de etila, é desfavorecida. Os resultados permitiram confirmar que o Au, quando presente em pequenas partículas, tem propriedades eletrônicas muito favoráveis à reação de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila, tanto em catalisadores monometálicos de Au quanto em bimetálicos de AuCu, mostrando-se como um sistema promissor para este tipo de reação.

Palavras-chave: desidrogenação do etanol; acetato de etila; catalisadores Au/ZrO₂, Cu/ZrO₂ e AuCu/m-ZrO₂; tamanho de partícula do Au.

ABSTRACT

The ethanol conversion into ethyl acetate is a very important reaction, in economic and scientific fields. In the context of science, the propose of this work was to evaluate the activity of Au and Cu catalyts supported in m-ZrO₂, as well as to evaluate the effect of the addition of different Au contents to the Cu/ZrO₂ catalyts. The catalyts were synthesized by the deposition-precipitation method with NaOH and characterized by XRD, N₂ physisorption and transmission electron microscopy with chemical mapping of the elements by EDS. The results suggested a high dispersion of the metals on the support without significant changes of the textural properties when adding different metallic contents. Performing catalytic tests in the same conversion basis it was possible to observe that the activity of the catalyts containing Au, both monometallic and bimetallic, is extremely dependent on the Au particle size. The Au monometallic catalyts had an average particle size in the range of 2.2 - 3.1 nm, while the bimetallic ones had a size variation in the 2.5 - 4.1 nm range. Analysis of the apparent rate of formation of the acetaldehyde (AcH) and ethyl acetate (AcOEt) products showed that the addition of Au to the Cu catalyts is beneficial when using a low Au content, resulting in small and well-dispersed particles. However, when the Au content is increased and the particles become larger, the activity of the catalyts to form the product of interest, ethyl acetate, is disadvantageous. The results confirm that Au, when present in small particles, has very favorable electronic properties to the ethanol dehydrogenation to ethyl acetate, both in Au monometallic catalyts and AuCu bimetallic catalyts, proving to be a promising system for this kind of reaction.

Keywords: ethanol dehydrogenation; ethyl acetate; Au/ZrO₂, Cu/ZrO₂ and AuCu/m-ZrO₂ catalyts; Au particle size.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de etanol	6
Figura 2 - Produção mundial de acetato de etila	7
Figura 3 - (a) Atividade para a desidrogenação do etanol (310°C, 1 atm); (b) Atividade e área superficial do Cu versus razão molar Cr/Cu	11
Figura 4 - Mudanças na conversão com a pressão parcial de etanol (W/F = 3,16 h). Temperatura de reação: \diamond 473; \square 493; \triangle 513 K; as linhas representam a conversão de equilíbrio do etanol calculada em (a) 473, (b) 493 e (c) 513 K	14
Figura 5 - (a) Conversão do etanol em função da temperatura de reação (W/F = 1,6h). Tratamento com (círculo) Li_2CO_3 ; (quadrado) Na_2CO_3 ; (losango) K_2CO_3 ; (triângulo) Cs_2CO_3 ; (triângulo reverso) sem tratamento	15
Figura 6 - Esquema do provável mecanismo da desidrogenação do etanol a acetato de etila	16
Figura 7- Esquema ilustrativo dos sítios ativos de cobre formados nos catalisadores 10Cu/m-ZrO ₂ e 10Cu/SiO ₂ e possíveis espécies adsorvidas na formação do acetato de etila a partir do etanol.	18
Figura 8 - Mecanismo da reação de desidrogenação do etanol a acetato de etila....	23
Figura 9 - Deslocamentos calculados dos centros da banda-d, em eV, para a sobreposição de metal de transição em substratos de metal de transição.	24
Figura 10 - Comportamentos bimetalicos diferentes determinados pelas energias calculadas de mistura e segregação	26
Figura 11 - Sistemas bimetalicos divididos nos quatro comportamentos diferentes da Figura 10, dependendo do sinal da energia de segregação calculada e da energia de mistura	27
Figura 12 - Estruturas cristalinas da ZrO ₂ : (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica.	29

Figura 13 - Esquema da linha de reação do Laboratório de Reatores do DEQ-UFSCar utilizada para a desidrogenação do etanol.....	35
Figura 14 - Difratoogramas de raios X dos padrões de Cu e de Au (Cu^0 , CuO , Cu_2O , Au^0), dos catalisadores suportados (0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr, 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr) e do suporte utilizado (m-ZrO_2).....	42
Figura 15 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-HAADF e respectivos histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de Au para os catalisadores: a) 0,3Au/Zr, (b) 0,8Au/Zr, (c) 2Au/Zr, (d) 0,3Au4Cu/Zr, (e) 0,8Au4Cu/Zr e (f) 2Au4Cu/Zr, todos preparados pelo método DPNaOH.	46
Figura 16 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 4Cu/Zr, preparado por DPNaOH, onde se mostra a imagem de HRTEM-HAADF e os elementos em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O e vermelho refere-se ao Cu.....	48
Figura 17 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 0,3Au/Zr, preparado por DPNaOH. Os elementos são apresentados em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O e amarelo refere-se ao Au.	49
Figura 18 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 0,8Au/Zr, preparado por DPNaOH. Os elementos são apresentados em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O e amarelo refere-se ao Au.	50
Figura 19 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 2 Au/Zr, preparado por DPNaOH. Os elementos são apresentados em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O e amarelo refere-se ao Au.	51
Figura 20 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 0,3Au4Cu/Zr, preparado por DPNaOH, onde se mostra a imagem de HRTEM-HAADF e os elementos em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O, vermelho refere-se ao Cu, amarelo refere-se ao Au.	52
Figura 21 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 2Au4Cu/Zr, preparado por DPNaOH. Os elementos são representados em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O, vermelho refere-se ao Cu, amarelo refere-se ao Au. ...	53

Figura 22 - Resultados de: (a) conversão do etanol, (b) seletividade ao acetaldeído (AcH), (c) seletividade ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para os catalisadores 1Au/Zr coloidal e 1,2Au0,2Cu/Zr coloidal.	56
Figura 23 - Resultados de: (a) conversão do etanol e (b) seletividade ao acetaldeído (AcH) e ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para o catalisador 1Au/Zr DPU.....	58
Figura 24 - Resultados de: (a) conversão do etanol e (b) seletividades ao acetaldeído (AcH) e ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para o catalisador 1,45Au/Zr DPNaOH	60
Figura 25 - Conversão do etanol em função da temperatura de reação para os catalisadores 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr.	62
Figura 26 - Seletividades ao acetaldeído (AcH) e ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para as amostras 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr. ...	63
Figura 27 - (a) Velocidade de formação aparente do AcH (r_{AcH}) e (b) velocidade de formação aparente do AcOEt (r_{AcOEt}), nos catalisadores 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr.	65
Figura 28 - Razão das velocidades aparente de formação do AcH e do AcOEt para as amostras 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr, em função da temperatura de reação.....	67
Figura 29 - Linearização da equação de Arrhenius: (a) energia de ativação aparente para formação do AcH e (b) energia de ativação aparente para formação do AcOEt, para os catalisadores 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr.	70
Figura 30 - Conversão do etanol em função da temperatura de reação para os catalisadores 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.....	72
Figura 31 - Seletividade ao acetaldeído (AcH) e ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para as amostras 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.	74
Figura 32 - (a) Velocidade de formação do AcH, por grama de metal (Au + Cu) e (b) velocidade de formação do AcOEt, por grama de metal (Au + Cu), para os catalisadores 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.....	75

Figura 33 - Linearização da equação de Arrhenius: (a) energia de ativação aparente para formação do AcH e (b) energia de ativação aparente para formação do AcOEt, para os catalisadores 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.....77

Figura 34 - (a) Velocidade de formação do AcH, por grama de metal (Au + Cu) e (b) velocidade de formação do AcH, por grama de Cu, para os catalisadores 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.79

Figura 35 - Razão das velocidades de formação do AcH e do AcOEt para as amostras 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr, 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr, em função da temperatura de reação.82

Figura 36 - Velocidade de formação aparente, por grama de catalisador: (a) AcH: 4Cu/Zr, 0,3Au/Zr e 0,3Au4Cu/Zr, (b) AcOEt: 4Cu/Zr, 0,3Au/Zr e 0,3Au4Cu/Zr, (c) AcH: 4Cu/Zr, 0,8Au/Zr e 0,8Au4Cu/Zr, (d) AcOEt: 4Cu/Zr, 0,8Au/Zr e 0,8Au4Cu/Zr, (e) AcH: 4Cu/Zr, 2Au/Zr e 2Au4Cu/Zr e (f) AcOEt: 4Cu/Zr, 2Au/Zr e 2Au4Cu/Zr.86

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Conversão de etanol e seletividades a diversos produtos para os catalisadores suportados em diferentes óxidos aplicados à desidrogenação do etanol (1- Cu; 2- Cu/ZnO; 3- Cu/ZrO₂; 4- Cu/Al₂O₃; 5- Cu/ZrO₂/Al₂O₃; 6- Cu/ZnO/Al₂O₃; 7- Cu/ZnO/ZrO₂; 8- Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃) 12
- Tabela 2 - Composição molar e em massa de cobre, sendo ZnO:ZrO₂:Al₂O₃= 1:2:2 (razão molar), exceto para o catalisador 16 que é Cu puro 12
- Tabela 3 - Conversão de etanol e seletividades a diversos produtos para os catalisadores com diferentes teores de Cu e razão molar ZnO:ZrO₂:Al₂O₃ = 1:2:2, aplicados à desidrogenação do etanol 12
- Tabela 4 - Resultados catalíticos para a reação do etanol sobre catalisadores Cu-Zn-Zr-Al-O 14
- Tabela 5 - Reagentes e gases utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores e nos testes catalíticos 31
- Tabela 6 - Análises químicas feitas por FRX para os catalisadores Au/m-ZrO₂, Cu/m-ZrO₂ e AuCu/m-ZrO₂..... 40
- Tabela 7 - Área específica (S_{BET}), volume de poros (V_P) e diâmetro médio de poros (D_P)..... 41
- Tabela 8 - Tamanhos médios de partícula para os catalisadores 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr, 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr 47
- Tabela 9 - Produtos obtidos na reação de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila e respectivas conversões (representado por X) e seletividades (representado por S), utilizando-se o catalisador 1,45Au/Zr DPNaOH..... 59
- Tabela 10 - Dados de massa de catalisador, massa de Au, vazão de He, vazão de etanol, W/F, r_{AcH} e r_{AcOEt}, para as amostras 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr em todas as temperaturas de reação 63

Tabela 11 - Dados de massa de catalisador, massa de metal, vazão de He, vazão de etanol e W/F para as amostras 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr, em todas as temperaturas de reação.....73

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. O etanol	5
3.2. O acetato de etila.....	6
3.3. Processos de síntese do acetato de etila.....	7
3.4. Desidrogenação catalítica do etanol	9
3.4.1. Catalisadores de Cu	10
3.4.2. Catalisadores de Au.....	19
3.4.3. Os catalisadores bimetálicos	23
3.5. O suporte zircônia	28
3.6. Preparação de catalisadores por deposição-precipitação.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1. Reagentes e gases utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores e nos testes catalíticos.....	31
4.2. Preparação dos catalisadores.....	31
4.2.1. Catalisadores Au/m-ZrO ₂ e AuCu/m-ZrO ₂ preparados por síntese coloidal	31
4.2.2. Catalisador Au/m-ZrO ₂ preparado por deposição-precipitação utilizando ureia (DPU) como agente precipitante.....	32
4.2.3. Catalisadores Cu/m-ZrO ₂ , Au/m-ZrO ₂ e AuCu/m-ZrO ₂ preparados por deposição-precipitação com hidróxido de sódio (DPNaOH)	32
4.2.3.1. Catalisadores Cu/m-ZrO ₂ e Au/m-ZrO ₂	32
4.2.3.2. Catalisadores AuCu/m-ZrO ₂	32
4.3. Caracterização dos catalisadores	33
4.3.1. Análise química por fluorescência de raios X (FRX).....	33
4.3.2. Difração de raios-X (DRX)	34
4.3.3. Fisissorção de N ₂ : área específica (S _{BET}), volume dos poros (V _p) e diâmetro médio de poros (D _p).....	34
4.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	34
4.4. Testes catalíticos	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

5.1. Caracterização dos catalisadores	40
5.1.1. Análise química por fluorescência de raios X (FRX)	40
5.1.2. Fisissorção de N ₂ : área específica (S _{BET}), volume de poros (V _p) e diâmetro médio de poros (D _p)	41
5.1.3. Difração de raios X (DRX)	42
5.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	43
5.2. Testes catalíticos	54
5.2.1. Catalisadores preparados por síntese coloidal	54
5.2.2. Catalisador preparado por deposição-precipitação com ureia	57
5.2.3. Catalisador preparado por deposição-precipitação com NaOH	59
5.2.4. Catalisadores monometálicos de Au preparados por DPNaOH (0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr)	61
5.2.5. Catalisador monometálico de Cu (4Cu/Zr) e catalisadores bimetálicos de AuCu preparados por DPNaOH (0,3Au ₄ Cu/Zr, 0,8Au ₄ Cu/Zr e 2Au ₄ Cu/Zr)	71
6. CONCLUSÕES	88
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

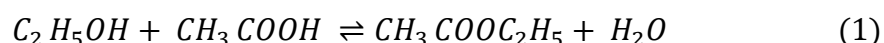
1. INTRODUÇÃO

A grande disponibilidade de etanol no mercado favoreceu o desenvolvimento de processos catalíticos simples de transformação desse álcool em produtos de maior valor agregado.

O segmento da indústria que utiliza o etanol como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos químicos é conhecido por alcoolquímica. Muitos derivados do petróleo podem ser obtidos a partir desse álcool, como exemplo, acetatos, álcoois de cadeia carbônica mais longa, polietilenos, cetonas, entre outros. Futuramente, com o crescimento da demanda por energia, bem como por razões ambientais e econômicas, a alcoolquímica tem potencial para complementar a petroquímica de forma bastante significativa (SATO, 2012). Esse cenário indica que o desenvolvimento e a compreensão de processos que envolvem o etanol como matéria-prima é uma linha de pesquisa bastante relevante e que está em ascensão.

Entre os diversos produtos gerados a partir do etanol, destaca-se o acetato de etila, um éster simples, não aromático e com ampla aplicação industrial. Devido à baixa toxicidade, esse composto é largamente empregado em indústrias de cosméticos, alimentícia e farmacêutica, além de possuir aplicações como solvente de tintas, adesivos e revestimentos (SATO et al., 2013). A baixa volatilidade e os baixos pontos de congelamento (-83,6 °C) e fulgor (-4°C) permitem a aplicação do acetato de etila como aditivo para combustíveis em regiões que possuem invernos rigorosos (SATO, 2012).

Atualmente, a produção industrial de acetato de etila a partir do etanol é realizada, predominantemente, pela esterificação de Fischer, que está representada na Reação 1.

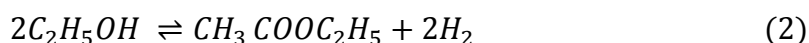


Porém, esse processo envolve a solubilização do catalisador ácido (H₂SO₄) no meio reacional, o que pode ocasionar corrosão dos equipamentos, dificultar a purificação dos produtos e gerar resíduos inorgânicos decorrentes da etapa de neutralização. Além disso, essa reação possui diversas etapas e requer diferentes reatores ao longo do processo (CHAZIN, 2012).

Tendo em vista as características mencionadas acima, surgiu a necessidade de desenvolver um método ambientalmente mais favorável e eficiente para a

produção do acetato de etila a partir do etanol, utilizando menos reagentes e com menos etapas de processamento. A partir dessa necessidade, houve a motivação em desenvolver o processo de uma única etapa, a síntese direta do acetato de etila a partir do etanol, que trouxe as seguintes vantagens: maior produção de hidrogênio; utilização de apenas um reator e um tanque de alimentação de matéria-prima, o que diminui os custos de investimento e de produção; e utilização de catalisadores heterogêneos (CHAZIN, 2012).

Nesse processo, o etanol é convertido diretamente a acetato de etila, de acordo com a Reação 2.



Esse método foi tema de estudo de vários autores e, atualmente, ainda é destaque na literatura, como pode ser visto nos trabalhos de (INUI, KURABAYASHI e SATO, 2002; WANG, 2010; ZONETTI et al., 2011; CAROTENUTO et al., 2013 e RO et al., 2016).

Resultados promissores na aplicação de catalisadores monometálicos de Cu suportados em zircônia monoclinica para a síntese direta do acetato de etila a partir do etanol foram obtidos por (BUENO et al., 2004; SATO et al., 2012; SATO et al., 2013; FREITAS et al., 2014; FREITAS et al., 2016), e os catalisadores monometálicos de Au foram estudados por Ribeiro (2018), para a mesma reação, e os resultados obtidos foram bastante interessantes. Os catalisadores à base de Au proporcionaram resultados superiores aos clássicos catalisadores de Cu/m-ZrO₂, o que leva a crer que o Au possui propriedades eletrônicas muito favoráveis à formação do acetato de etila (RIBEIRO, 2018).

No trabalho de Freitas (2014), diferentes métodos de síntese dos catalisadores foram aplicados, utilizaram-se condições reacionais variadas e realizaram-se caracterizações avançadas dos materiais, como espectroscopia de absorção de raios X (XANES e EXAFS), a fim de se obter resultados significativos em termos de conversão e seletividade ao acetato de etila, bem como avaliar a relação das propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais com a atividade catalítica. Os resultados obtidos evidenciaram a forte influência da estrutura do catalisador na atividade catalítica para a desidrogenação do etanol a acetato de etila. Por isso, o entendimento desta relação estrutura-atividade do catalisador é de extrema importância para o desenvolvimento de novos materiais catalíticos para essa reação.

Diante deste contexto de se desenvolver novos materiais catalíticos para a desidrogenação do etanol a acetato de etila e sabendo-se que os catalisadores monometálicos de Au forneceram resultados superiores aos de Cu, além de não haver registros na literatura, até o momento, de catalisadores AuCu/ZrO₂ aplicados à desidrogenação do etanol a acetato de etila, surgiu a motivação de adicionar diferentes teores de Au a um catalisador de Cu a fim de melhorar o desempenho para a formação do produto de interesse (AcOEt), já que a adição de um segundo metal a um sistema monometálico pode ser capaz de refinar as propriedades catalíticas em relação aos metais puros.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o desempenho de catalisadores de Au, Cu e AuCu, suportados em zircônia monoclinica, na reação de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila.

Como objetivos específicos destacam-se: analisar o efeito da razão Au:Cu na conversão do etanol e na seletividade aos produtos de interesse, assim como avaliar a influência do tamanho da partícula de Au na atividade do catalisador.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O etanol

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 no mercado. Além disso, estima-se que o etanol seja capaz de reduzir em 89% a emissão dos gases de efeito estufa, quando comparado à gasolina, o que torna o seu uso bastante viável do ponto de vista ambiental (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017).

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. No Brasil, a gasolina possui uma proporção de etanol misturado que varia entre 20-25%, dependendo da determinação do governo (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 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 a mesma área de milho produz apenas 3000 litros do combustível (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017). Essa característica concede ao Brasil uma grande vantagem, já que a cana-de-açúcar é a principal matéria-prima para a produção de etanol no país.

A fermentação da glicose é o processo 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). Isso garante ao país a segunda posição no ranking dos maiores produtores mundiais de etanol, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, como pode ser visto na Figura 1.

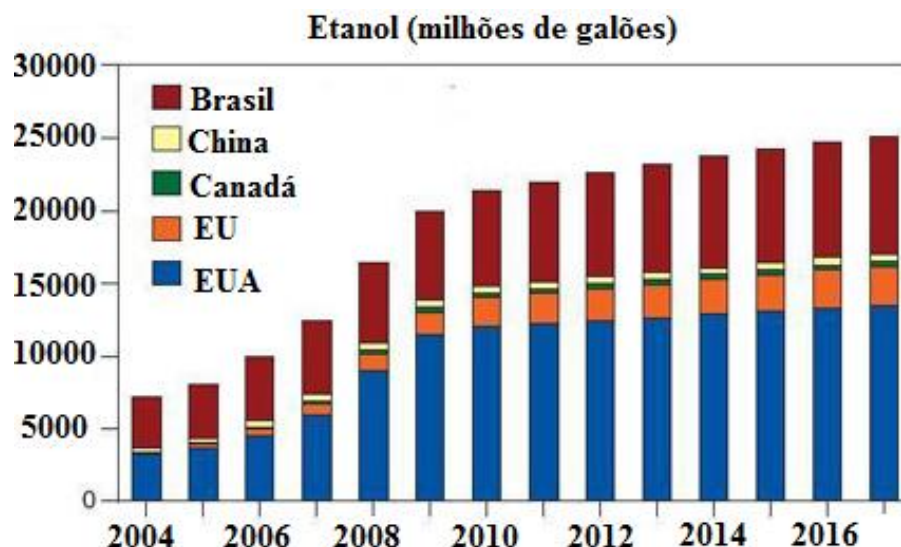


Figura 1 - Produção mundial de etanol (Adaptado de Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017).

Esse cenário começou a ser impulsionado no ano de 1973, quando houve a crise do petróleo, na qual o preço do barril chegou a quadruplicar. Diante dessa crise, foi criado em 1975, pelo governo federal, o Programa Nacional do Álcool (Pró-álcool), com o intuito de aumentar a produção de etanol e reduzir a importação de petróleo (ZANARDI e JÚNIOR, 2001).

A partir dessa trajetória do etanol como combustível, as atenções também se voltaram para a alcoolquímica e o etanol passou a ser utilizado como matéria-prima para a geração de diversos produtos, dentre eles o acetato de etila, que é o produto de interesse do presente trabalho.

3.2. O acetato de etila

Dentre os diversos produtos obtidos a partir do etanol, pode-se destacar o acetato de etila, conhecido também como etanoato de etila, éter acético e éster etílico.

O acetato de etila é um solvente orgânico oxigenado, não aromático, líquido à temperatura ambiente, incolor, volátil, com odor característico de frutas, de polaridade moderada, não higroscópico e de baixa toxicidade (CHAZIN, 2012). Esse composto é amplamente utilizado em técnicas analíticas, como a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE); em laboratórios de síntese orgânica, como reagente e também na

extração e purificação de produtos orgânicos; e na indústria química como solvente (CHAZIN, 2012).

A China é líder da produção mundial de acetato de etila, seguida pela Índia, Reino Unido, Japão e Brasil, como mostra a Figura 2.

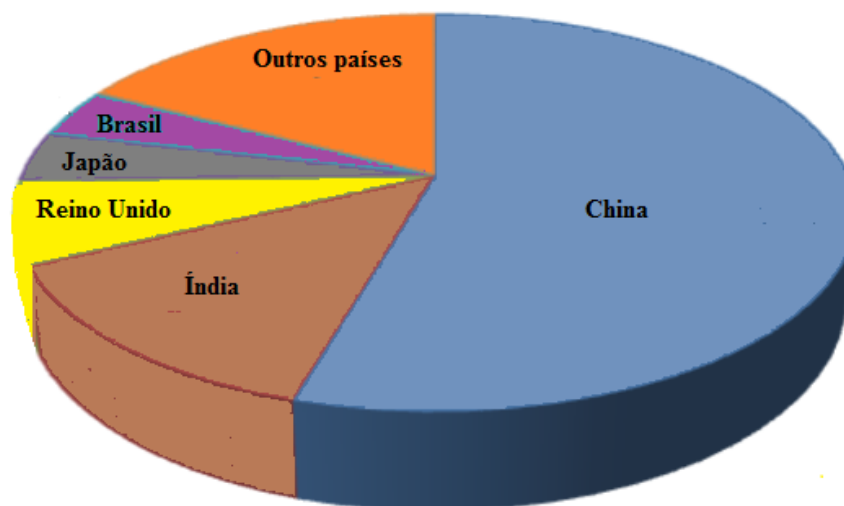


Figura 2 - Produção mundial de acetato de etila (Adaptado de Merchant Research & Consulting Ltda, 2017)

No Brasil, os principais produtores de acetato de etila são a Rhodia, em Paulínia/SP, a Cloroetil, em Mogi Mirim/SP, e a Butilamil, em Piracicaba/SP. A Rhodia é uma das maiores produtoras mundiais, ao lado da Ineos no Reino Unido, a Celanese no México, a Showa Denko no Japão, e as fábricas chinesas Shangahi Huayi, Jiangsu Sopo e Goldym Jinyimeng (CHAZIN, 2012).

3.3. Processos de síntese do acetato de etila

Atualmente, há quatro rotas possíveis para a produção industrial do acetato de etila: esterificação de Fischer; processo Tischenko; adição direta de ácido acético ao etileno e transformação catalítica direta do etanol.

A esterificação de Fischer, apresentada anteriormente na Reação 1, ocorre entre o ácido acético e o etanol para formar acetato de etila e água, utilizando catalisador ácido, geralmente o H_2SO_4 . É um método clássico e o mais utilizado mundialmente (FREITAS, 2010).

As principais vantagens desse processo, quando comparado aos demais processos de produção do acetato de etila, são o alto rendimento e o fato de ser uma

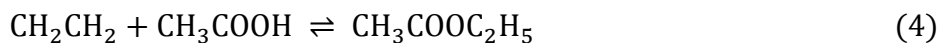
tecnologia de domínio público. Como desvantagens pode-se citar a corrosão dos reatores e dos tanques de alimentação pelos catalisadores ácidos e a complexa purificação do produto final (CHAZIN, 2012).

O processo Tischenko refere-se à condensação de moléculas de acetaldeído, utilizando-se o trióxido de alumínio como catalisador, Reação 3.



Esse processo apresenta como principal vantagem o uso de matéria-prima não corrosiva. Porém, o acetaldeído é tóxico e pode trazer à planta industrial problemas relacionados ao manuseio. Países como a Alemanha e o Japão, que possuem baixa disponibilidade de etanol e produzem acetaldeído a partir de acetileno petroquímico, utilizam essa via para produzir acetato de etila, com rendimentos médios de 61% (INUI et al, 2004).

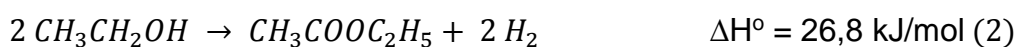
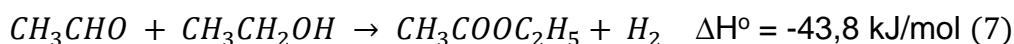
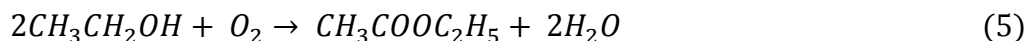
O terceiro processo é conhecido como adição direta de ácido acético ao etileno, o qual utiliza como catalisador ou um heteropoliácido ou uma argila, Reação 4.



As indústrias BP Chemicals (Reino Unido) e Showa Denko (Japão) foram as pioneiras no desenvolvimento desse processo. A BP Chemicals ressalta que essa tecnologia é energeticamente mais favorável e ambientalmente menos agressiva frente às demais rotas. Porém, um estudo realizado pela empresa IHS Chemicals, no qual foi realizada uma avaliação técnica e econômica desse processo, mostrou que os custos de investimento e de produção são mais elevados quando comparados à esterificação de Fischer. Portanto, esse processo é competitivo apenas em regiões onde há disponibilidade de etileno e o custo de produção ou de importação do etanol é elevado (CHAZIN, 2012).

Tendo em vista que esses processos citados anteriormente necessitam de reagentes diversos e de ácidos minerais como catalisadores, além de envolverem muitas etapas de processamento, desenvolveu-se um método que utiliza apenas o etanol como matéria-prima e é realizado em apenas uma etapa: a transformação catalítica direta do etanol em acetato de etila. O processo pode ser realizado por duas

vias diferentes, oxidativa (Reação 5) e desidrogenativa (Reações 6, 7 e 2) (FREITAS, 2010).



A via oxidativa possui desvantagens, tais como, menor rendimento ao acetato de etila e perigo no manuseio, sob risco de explosão por haver a mistura gasosa de O₂ e etanol no interior do reator em alta temperatura. Por essas razões, a via desidrogenativa torna-se mais atrativa, além de possibilitar a formação de hidrogênio como produto.

Segundo Colley et al. (2005), o processo de desidrogenação do etanol a acetato de etila entrou em operação, industrialmente, no ano de 2003, utilizando-se Cu/Cr₂O₃ como catalisador e a seletividade ao AcOEt obtida foi de 95%.

3.4.Desidrogenação catalítica do etanol

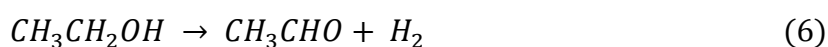
Os primeiros estudos sobre a desidrogenação catalítica do etanol foram feitos por Ipatieff (1901), utilizando catalisador de Fe e temperaturas entre 560 e 700°C. Como produtos foram obtidos compostos carbonílicos, monóxido de carbono e metano, sendo estes dois últimos provenientes da decomposição do acetaldeído. Ainda no mesmo ano e sob as mesmas condições de temperatura, Ipatieff realizou testes catalíticos com ligas de Cu-Zn e óxidos de Cu como catalisadores para a reação e notou que esses materiais eram ativos para a desidrogenação do etanol.

A partir deste estudo pioneiro com catalisadores de Cu aplicados à desidrogenação catalítica do etanol, muitos trabalhos relacionados a esse tema foram publicados, testando diversos catalisadores e variando-se as condições reacionais de acordo com o objetivo do trabalho.

3.4.1. Catalisadores de Cu

Palmer (1920) aplicou catalisadores de Cu à reação de desidrogenação do etanol, entre 150-300°C, mantendo-se a temperatura constante durante cada experimento, para avaliar a relação da velocidade com a temperatura. Mostrou-se que a velocidade da reação é crescente com o aumento da temperatura e que o Cu metálico puro, preparado pela eletrólise de soluções de sais de Cu, não apresentou atividade catalítica de desidrogenação sobre o álcool, enquanto o Cu preparado pela redução de seu óxido foi ativo, dependendo da temperatura de redução e também do agente redutor utilizado.

Franckaerts e Froment (1964) realizaram um estudo cinético da desidrogenação do etanol a acetaldeído, utilizando como catalisador o CuO não reduzido, com temperatura entre 225-285°C e pressão variando de 1 a 10 atm. As amostras líquidas indicaram a formação do acetato de etila apenas em pequenas quantidades. Algumas observações importantes foram feitas na análise do gás de saída, abaixo de 300°C: havia de 1 a 2% molar de CO e CH₄, provavelmente devido à decomposição do acetaldeído; não se detectou etileno, o que leva a acreditar que não houve desidratação do etanol. A 285°C, 1 atm e $W/F_{A0} = 1,5$ g.h/mol, obteve-se uma conversão de 50%. O etanol foi convertido apenas por uma única reação, Reação 6, e verificou-se que a atividade do catalisador diminuiu com o tempo de processo, provavelmente devido à polimerização gradual do acetaldeído na superfície do catalisador.



Tendo em vista que os catalisadores de Cu perdiam a atividade em poucas horas de uso, Tu, Li, e Chen (1994) avaliaram o efeito que o cromo poderia exercer na atividade catalítica e na estabilidade desses catalisadores na desidrogenação de álcoois. Foram sintetizados catalisadores de Cu promovidos com cromo, em várias proporções molares Cr/Cu, preparados pelo método de coprecipitação. Os testes catalíticos foram realizados na faixa de 250-310°C, sob pressão atmosférica. Os resultados indicaram que o efeito promotor do Cr dependia da razão molar Cr/Cu e que a desativação dos catalisadores foi causada predominantemente pela sinterização. O catalisador com a razão molar Cr/Cu = 4/40 teve a maior atividade e estabilidade. Para as amostras de Cr/Cu = 5/40 a 20/40, observou-se que as

atividades caíram rapidamente. Quando apenas um pouco de cromo foi adicionado, $\text{Cr}/\text{Cu} = 1/40$, o catalisador mostrou maior atividade inicial e maior estabilidade que o catalisador não promovido. Com esses resultados, concluiu-se que a área superficial do Cu foi aumentada pela adição de cromo e a atividade de desidrogenação tem relação direta com esse parâmetro. Esses resultados estão mostrados na Figura 3.

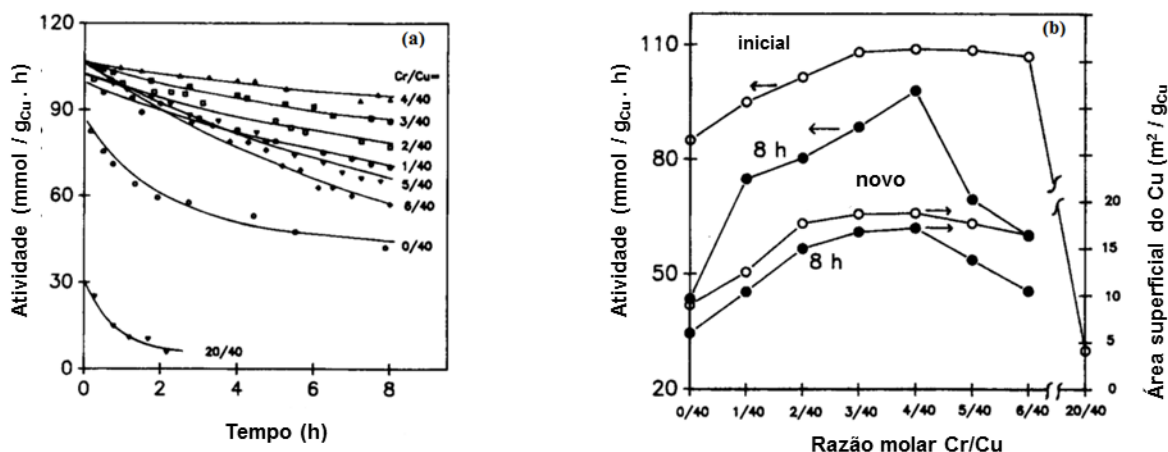


Figura 3 - (a) Atividade para a desidrogenação do etanol (310°C, 1 atm); (b) Atividade e área superficial do Cu versus razão molar Cr/Cu (Adaptado de TU, LI, e CHEN, 1994).

Inui, Kurabayashi e Sato (2002) investigaram a síntese direta de acetato de etila a partir do etanol, em vários catalisadores de Cu, analisando o papel de aditivos óxidos metálicos, tais como ZrO_2 , ZnO e Al_2O_3 . Os testes catalíticos foram conduzidos em pressão atmosférica, com temperatura reacional entre 200 - 260°C. Notou-se que: ZrO_2 proporcionava atividade de formação de ésteres ao catalisador de Cu puro; ZnO sob a coexistência de ZrO_2 suprimia a formação de produtos indesejáveis, tais como metil-etil-cetona (MEC); Al_2O_3 aumentava a conversão de etanol e a atividade catalítica para a reação lateral de condensação aldólica do acetaldeído. O etanol era convertido em acetato de etila com alta seletividade sobre o catalisador Cu-ZnO- ZrO_2 - Al_2O_3 , juntamente com a baixa seletividade à metil-etil-cetona, como mostram os dados da Tabela 1.

Tabela 1 - Conversão de etanol e seletividades a diversos produtos para os catalisadores suportados em diferentes óxidos aplicados à desidrogenação do etanol (1- Cu; 2- Cu/ZnO; 3- Cu/ZrO₂; 4- Cu/Al₂O₃; 5- Cu/ZrO₂/Al₂O₃; 6- Cu/ZnO/Al₂O₃; 7- Cu/ZnO/ZrO₂; 8- Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃) (Adaptado de INUI, KURABAYASHI e SATO, 2002)

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)							
		AcOEt	AcH	MEK	nBA	1-BO	DEE	AcOH	Outros
1	32,4	4,5	83,7	1,1	0,1	0,2	-	2,4	8,0
2	36,5	4,3	83,7	1,1	0,1	0,1	-	9,0	1,7
3	81,4	63,7	9,2	5,0	0,4	1,1	0,3	2,5	17,8
4	80,1	44,4	9,6	6,6	0,9	2,2	7,0	4,1	25,2
5	86,3	70,5	5,9	6,2	0,2	1,0	0,6	1,4	14,2
6	43,3	25,3	46,3	7,5	0,6	1,3	0,6	7,4	11,0
7	67,0	61,0	22,2	2,2	0,2	0,4	0,4	4,1	9,5
8	75,2	71,6	11,9	3,1	0,1	0,4	0,3	2,9	9,7

Condições reacionais: 260°C, LHSV = 0,5 h⁻¹; AcOEt: acetato de etila, AcH: acetaldeído, MEK: metil-etil-cetona, nBA: butanal, 1-BO: 1-butanol, DEE: dietil éter, AcOH: ácido acético

Em seguida, investigou-se a influência do teor de Cu (Tabela 2) no desempenho dos catalisadores contendo ZrO₂, ZnO e Al₂O₃. A capacidade de produção de acetato de etila do catalisador Cu-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ era aproximadamente proporcional à área superficial do Cu. A maior conversão de etanol e a maior seletividade ao acetato de etila foram obtidos com um teor de Cu de 70% molar, como mostra a Tabela 3 (INUI, KURABAYASHI e SATO, 2002).

Tabela 2 - Composição molar e em massa de cobre, sendo ZnO:ZrO₂:Al₂O₃= 1:2:2 (razão molar), exceto para o catalisador 16 que é Cu puro (Adaptado de INUI, KURABAYASHI e SATO, 2002)

Catalisador	Teor de Cu	
	(mol%)	(m/m%)
9	0	0
10	16,7	10,7
11	37,5	26,4
12	54,5	41,8
13	70,6	58,9
14	78,3	68,3
15	95,0	91,9
16	100	100

Tabela 3 - Conversão de etanol e seletividades a diversos produtos para os catalisadores com diferentes teores de Cu e razão molar ZnO:ZrO₂:Al₂O₃ = 1:2:2,

aplicados à desidrogenação do etanol (Adaptado de INUI, KURABAYASHI e SATO, 2002)

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)							
		AcOEt	AcH	MEK	nBA	1-BO	DEE	AcOH	Outros
9	10,6	4,9	2,9	-	-	0,5	70,2	-	21,5
10	54,8	54,0	11,3	4,0	0,5	3,4	8,6	0,6	17,6
11	61,2	79,8	6,9	4,9	-	0,6	0,5	-	7,3
12	55,0	80,4	7,2	4,7	-	0,5	-	0,5	6,7
13	66,4	83,8	5,2	4,4	-	0,3	-	0,6	5,7
14	63,8	82,9	6,9	4,4	-	0,3	-	0,7	4,8
15	55,7	72,5	9,2	7,8	-	0,6	-	0,4	9,4
16	22,6	2,8	83,0	0,4	-	0,1	-	1,3	12,4

Condições reacionais: 220°C, LHSV = 0,5 h⁻¹ (exceto para o catalisador 16, a 240°C); AcOEt: acetato de etila, AcH: acetaldeído, MEK: metil-etil-cetona, nBA: butanal, 1-BO: 1-butanol, DEE: dietil éter, AcOH: ácido acético

Este sistema catalítico para a desidrogenação do etanol, Cu-Zn-Zr-Al-O, à pressão ambiente, mostrou-se bastante efetivo, como foi relatado acima no trabalho de Inui, Kurabayashi e Sato (2002). Portanto, esses mesmos autores, no mesmo ano, decidiram avaliar a eficiência desse sistema em um processo de alta pressão (INUI, KURABAYASHI e SATO, 2002b). A síntese direta de acetato de etila a partir de etanol sobre um catalisador Cu-Zn-Zr-Al-O foi investigado sob condições de pressão de 0,1 a 1,0 MPa, entre 200-260°C. Tanto a seletividade ao acetato de etila quanto o rendimento aumentaram com o aumento da pressão de reação, enquanto a conversão de etanol diminuiu. O maior rendimento de acetato de etila foi atingido a uma pressão de reação de cerca de 0,8 MPa, com máxima seletividade de 93%. Os resultados estão mostrados na Figura 4 e na Tabela 4.

Durante o processo, a concentração de subprodutos, como o 1-butanol e a butanona, que se formam após a adição aldólica de acetaldeído, diminuiu com o aumento da pressão de reação. Uma vez que em alta pressão o equilíbrio da reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído se desloca no sentido da formação do etanol, a diminuição da pressão parcial do acetaldeído explica a supressão dos subprodutos derivados da condensação aldólica.

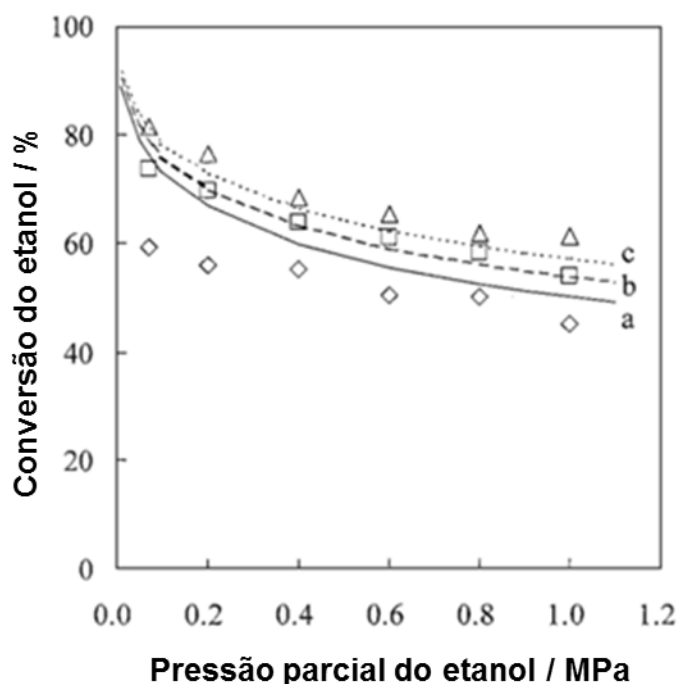


Figura 4 - Mudanças na conversão com a pressão parcial de etanol (W/F = 3,16 h).
 Temperatura de reação: \diamond 473; \square 493; \triangle 513 K; as linhas representam a conversão de equilíbrio do etanol calculada em (a) 473, (b) 493 e (c) 513 K (Adaptado de INUI, KURABAYASHI e SATO, 2002b).

Tabela 4 - Resultados catalíticos para a reação do etanol sobre catalisadores Cu-Zn-Zr-Al-O (Adaptado de INUI, KURABAYASHI e SATO, 2002b)

T (K)	P (MPa)	Conversão (%)	Seletividade (%)									
			AcOEt	AcH	MEK	AcMe	2PN	1BO	EB	H ₂ O	H ₂	Outros
473	0,1	60,3	84,8	3,6	3,7	0,5	0,1	0,2	0,6	1,1	4,2	0,9
	0,2	57,1	89,2	2,1	2,0	0,3	0,0	0,2	0,5	0,5	4,2	0,9
	0,4	56,4	92,1	1,0	0,9	0,1	0,0	0,2	0,5	0,2	4,2	0,8
	0,6	51,6	91,3	1,0	0,7	0,1	0,0	0,2	0,5	0,1	4,2	1,8
	0,8	51,4	92,9	0,8	0,5	0,1	0,0	0,2	0,3	0,1	4,2	1,0
	1,0	46,3	91,6	0,7	0,3	0,1	0,0	0,1	0,2	0,9	4,2	1,9
513	0,1	82,1	75,9	3,8	5,8	2,2	0,4	0,6	1,1	1,9	4,2	3,2
	0,2	77,2	78,0	2,9	4,3	1,5	0,3	1,1	2,0	1,6	4,2	2,4
	0,4	69,3	81,5	1,6	3,3	1,1	0,3	0,8	0,9	1,8	4,2	4,1
	0,6	66,4	82,6	1,6	2,7	0,9	0,2	1,1	1,4	1,5	4,2	3,1
	0,8	62,9	84,2	1,3	2,2	0,7	0,2	0,9	1,0	1,5	4,2	3,4
	1,0	62,4	83,5	1,1	1,6	0,3	0,1	0,5	0,6	2,1	4,2	5,8

AcOEt: acetato de etila, AcH: acetaldeído, MEK: butanona, AcMe: propanona, 2PN: 2-pentanona, 1-BO: 1-butanol, EB: butirato de etila, Outros: indica um pequeno número de produtos não identificados. W/F = 3,16 h.

Inui et al. (2004) investigaram a influência do tratamento do catalisador Cu-Zn-Zr-Al-O com soluções alcalinas de Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Cs_2CO_3 para a produção do acetato de etila. A temperatura reacional foi de 200-260°C e o W/F = 1,6h. O pós-tratamento com as soluções de Na_2CO_3 e K_2CO_3 do catalisador reduzido favoreceu a conversão do etanol e a seletividade ao acetato de etila, Figura 5 (a) e (b), respectivamente, e suprimiu a formação de butanona e 2-butanol devido à neutralização dos sítios ácidos superficiais. Esses sítios ácidos são formados após a redução do precursor do óxido misto Cu-Zn-Zr-Al-O e, portanto, o pós-tratamento foi efetivo.

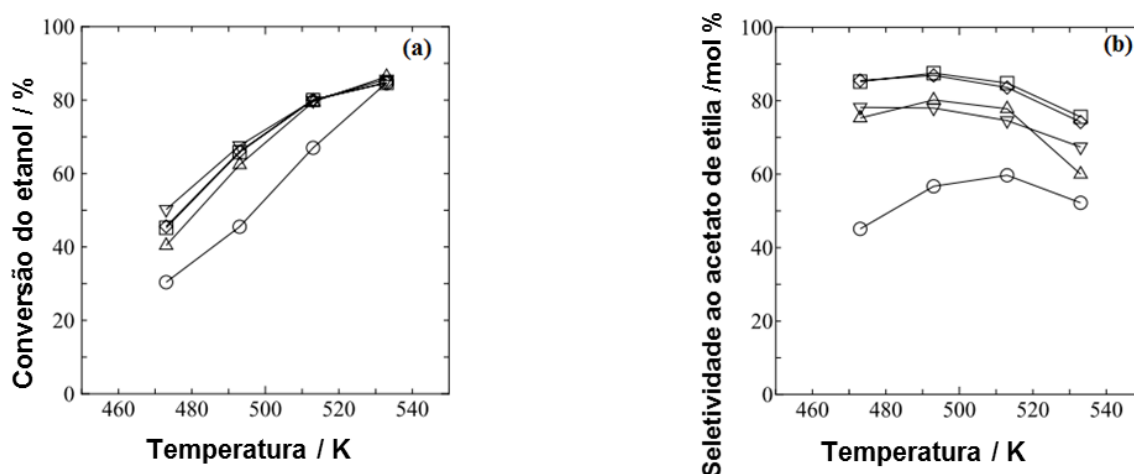


Figura 5 - (a) Conversão do etanol em função da temperatura de reação (W/F = 1,6h). Tratamento com (círculo) Li_2CO_3 ; (quadrado) Na_2CO_3 ; (losango) K_2CO_3 ; (triângulo) Cs_2CO_3 ; (triângulo reverso) sem tratamento (Adaptado de INUI et al., 2004).

Inui et al. (2002) e (2004) propuseram um mecanismo de formação do acetato de etila sobre Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂. Em geral, o etanol é desidrogenado para acetaldeído sobre o metal Cu, seguido de adição nucleofílica de etanol ao acetaldeído para formar um hemiacetal e, finalmente, o hemiacetal é desidrogenado em acetato de etila. Os cátions metálicos proporcionam sítios ácidos para a adsorção de acetaldeído e o acoplamento de etanol com acetaldeído ocorre sobre a superfície de óxidos metálicos mistos. O esquema está mostrado na Figura 6.

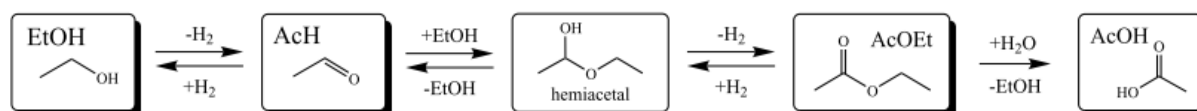


Figura 6 - Esquema do provável mecanismo da desidrogenação do etanol a acetato de etila (INUI et al., 2004).

Wang et al. (2010) realizaram a reação de transformação direta de etanol a acetato de etila em catalisadores Cu/ZrO₂ reduzidos, com razão molar Cu/Zr = 1, 2 e 4, sob pressão de 1 atm, temperatura de 270°C e LHSV = 1h⁻¹. Quando o etanol foi introduzido no catalisador de cobre puro, houve formação predominante de acetaldeído e uma pequena quantidade de acetato de etila. Esse resultado indica que a fase metálica de Cu atua como um centro ativo para a desidrogenação do etanol. O catalisador puro de ZrO₂ mostrou atividade baixa, apenas uma conversão de 1,2% de etanol e 49,1% de seletividade ao acetato de etila. A maior conversão de etanol e a maior seletividade ao acetato de etila foram obtidas nos catalisadores Cu/ZrO₂. Para o catalisador Cu/ZrO₂ com razão molar Cu/Zr = 1, observou-se a maior conversão (70,9%) e a maior seletividade para acetato de etila (78,8%). Os resultados mostraram que a diminuição da seletividade ao acetato de etila ocorreu quando se aumentou a relação Cu/Zr de 1 a 4. Esses autores propuseram que havia espécies Cu⁺¹ nos catalisadores Cu/ZrO₂ com razão molar Cu/Zr = 1 e 2, nas condições de reação, e que o desempenho do catalisador Cu/ZrO₂ era aprimorado à medida em que se aumentava a quantidade dessas espécies. O catalisador Cu/ZrO₂ com razão molar Cu/Zr = 1, por possuir uma quantidade ligeiramente maior de espécies Cu⁺¹ que o catalisador Cu/ZrO₂ com razão molar Cu/Zr = 2, conseqüentemente apresenta maior seletividade ao acetato de etila. Quanto à seletividade elevada ao acetato de etila no catalisador Cu/ZrO₂ com razão molar Cu/Zr = 1, acredita-se que as espécies Cu⁺¹ possam ser consideradas como sítios ácidos de Lewis que estão envolvidos na quimissorção de acetaldeído, resultando na melhoria da seletividade ao acetato de etila. Portanto, supõe-se que a coexistência de Cu⁰ e Cu⁺¹ no catalisador Cu/ZrO₂ possa desempenhar uma interação sinérgica para a conversão de etanol em acetato de etila.

Duran (2000) relatou uma seletividade ao acetato de etila igual a 45%, em catalisadores com teor mássico de Cu de 35% e suportado em SiO₂, operando em temperaturas entre 200 - 275°C e pressão de 1 atm. Nesse trabalho foi mostrado que

o aumento do teor de Cu sobre a sílica resulta em maior seletividade ao acetato de etila.

Bueno et al. (2004) depositaram uma patente que mostra o processo de síntese de catalisadores de Cu suportados em ZrO_2 (neste caso, uma mistura de fases monoclinica e tetragonal), com a finalidade de se obter acetato de etila a partir da conversão direta do etanol. Os rendimentos obtidos foram de até 70% na produção do produto de interesse.

Sato (2012) realizou testes catalíticos em temperaturas entre 200 - 275°C, pressão de 1 atm e mostrou que o catalisador 10Cu/SiO₂ teve elevada atividade na etapa de desidrogenação do etanol, como mostrado pela alta seletividade ao AcH (87%) e apenas 5,3% ao AcOEt, com conversão de 41%. Já o catalisador 10Cu₂O/SiO₂ apresentou seletividade específica para a formação do acetaldeído (100%), evidenciando que as espécies Cu⁺¹ isoladas não são ativas para a formação do acetato de etila. A atividade de desidrogenação no Cu₂O pode ser atribuída à adsorção do etanol para formar espécies etóxido, CH₃CH₂O-Cu¹⁺, assim como a capacidade dos sítios Cu⁺¹ em quebrar a ligação ^βC-H para formar o acetaldeído. Portanto, a alta atividade e seletividade para a desidrogenação do etanol nos catalisadores 10Cu/SiO₂ pode ser relacionada a uma predominância dos sítios Cu¹⁺ sobre o Cu⁰.

Na tentativa de compreender a natureza dos sítios ativos envolvidos na formação do acetato de etila, o etanol foi colocado em contato com o suporte puro (m-ZrO₂) e ocorreu preferencialmente a reação de desidratação do etanol para éter dietílico e eteno. A atividade de desidrogenação do etanol foi muito baixa. Esse resultado está de acordo com cálculos DFT realizados por Chen e Ho (2009), que indicaram baixa efetividade da m-ZrO₂ pura em desidrogenar o etanol devido à alta energia para romper a ligação ^βC-H. Como resultado, espécies estáveis adsorvidas do tipo etóxido- CH₃CH₂O-Zr- são formadas em sítios Zr^{δ+} (SATO, 2012).

Diante desse resultado obtido para a zircônia pura, Sato (2012) optou por fazer duplo leito em série no reator, separando com lã de quartzo. O primeiro leito foi de 10Cu/SiO₂ e o segundo de m-ZrO₂ pura. Dessa forma, a m-ZrO₂ seria alimentada com uma mistura de etanol/acetaldeído e seria possível avaliar se haveria a formação do acetato de etila nos sítios da m-ZrO₂. Embora a velocidade média de formação do acetato de etila tenha aumentado nesse duplo leito (de 0,34 mmol/g_{cat}.h no catalisador 10Cu/SiO₂ para 0,70 mmol/g_{cat}.h no reator de duplo leito 10Cu/SiO₂/m-ZrO₂), a

velocidade média de formação do acetato de etila era ainda muito menor que aquela obtida para o catalisador 10Cu/m-ZrO₂ ($r_{\text{AcOEt}} = 5,12 \text{ mmol/g}_{\text{cat.h}}$). Esse resultado sugere que, mesmo o acetato de etila sendo formado a partir do etanol e acetaldeído na m-ZrO₂, os sítios altamente ativos para sua formação são provenientes da interface cobre metálico-suporte.

As análises por DRIFTS-CO revelaram que sobre o catalisador 10Cu/SiO₂ prevaleceram espécies Cu¹⁺, de baixa densidade eletrônica, as quais devem favorecer a adsorção de etóxido. Já para o catalisador 10Cu/m-ZrO₂ prevaleceram espécies Cu⁰, de maior densidade eletrônica, suscetíveis à adsorção de acila. Os resultados sugerem que a formação do acetato de etila ocorre devido à combinação do par Cu¹⁺/Cu⁰ e sítios interfaciais Cu⁰-ZrO₂, que promove a reação entre espécies etóxido, principalmente adsorvidas sobre cátions Cu⁺ e Zr^{δ+}, e as espécies do tipo acila, principalmente adsorvidas sobre sítios Cu⁰ (SATO, 2012).

A Figura 7 ilustra esquematicamente as espécies intermediárias do etanol adsorvidas nos sítios ativos de cobre dos catalisadores 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/SiO₂.

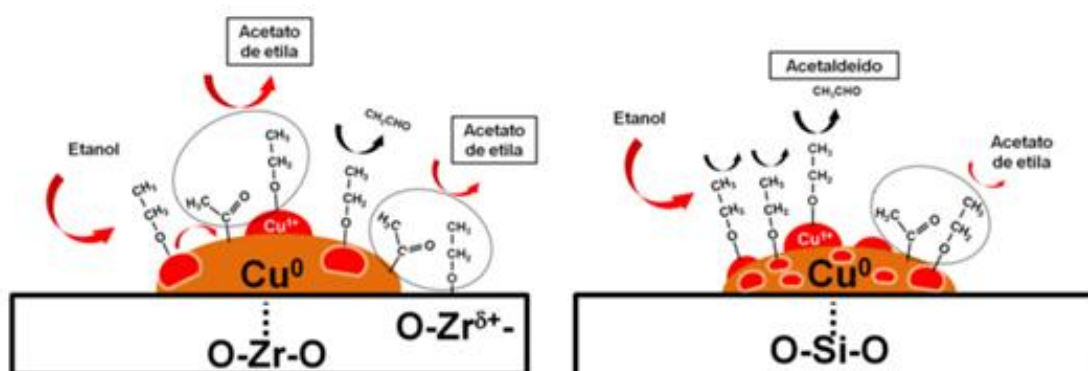


Figura 7 - Esquema ilustrativo dos sítios ativos de cobre formados nos catalisadores 10Cu/m-ZrO₂ e 10Cu/SiO₂ e possíveis espécies adsorvidas na formação do acetato de etila a partir do etanol (SATO, 2012).

O estudo realizado por Freitas et al. (2014) avaliou a influência do teor de Cu (5 - 30% m/m) na superfície e nas propriedades catalíticas do catalisador Cu/ZrO₂ para a reação de desidrogenação do etanol a acetato de etila, em pressão de 1 atm, temperatura na faixa de 200 - 275°C e W/F = 19 min. Notou-se que a dispersão do Cu diminuiu à medida em que se aumentou o teor do metal, devido à aglomeração das partículas, e mostrou-se que as propriedades catalíticas dos catalisadores Cu/ZrO₂

estão relacionadas à densidade eletrônica das espécies de Cu suportadas, definida pelo tamanho da partícula e pela interface com o suporte óxido metálico. A alta seletividade para a formação de acetato de etila para os catalisadores com teor mássico de Cu $\geq 10\%$ foi determinada pela alta mobilidade de oxigênio da ZrO_2 para espécies de cobre causando alta densidade de sítios básicos (O^{2-}) e uma melhor distribuição das espécies superficiais de cobre (Cu^0/Cu^{1+}).

No estudo realizado por Freitas et al. (2016), ressalta-se que para ocorrer o acoplamento na interface metal-suporte, as nanopartículas de Cu devem ser ricas em sítios Cu^0 próximos à interface com o suporte. Dessa forma, deve haver um equilíbrio entre as espécies Cu^{+1} , responsáveis pela desidrogenação do etanol, e espécies Cu^0 , responsáveis pela ativação do acetaldeído. Mostrou-se, portanto, que o aumento da razão Cu^0/Cu^{+1} leva a uma maior seletividade ao AcOEt. Ao aumentar a carga de Cu nos catalisadores Cu/ZrO_2 observa-se um aumento progressivo nos tamanhos de partículas de Cu e, conseqüentemente, aumento da razão Cu^0/Cu^{+1} , já que para o Cu quanto maior o tamanho da partícula menor é o grau de oxidação, o que leva a condições mais favoráveis à formação do acetato de etila. Uma correlação direta entre a distribuição do produto e o tamanho de partícula de Cu pode ser feita: partículas menores favorecerão a formação de AcH e as maiores favorecerão o AcOEt.

3.4.2. Catalisadores de Au

O Au foi descoberto inicialmente como um material catalítico ativo para duas reações, a hidrocloreção de etileno (Hutchings, Kobayashi e Sano, 1985) e para a oxidação de CO a CO_2 (Haruta, 1987).

Após a publicação desses trabalhos, muitos outros foram realizados, o que ocasionou um grande interesse pelo ouro como catalisador. Tem-se mostrado que o tamanho da nanopartícula, a dispersão, o estado de oxidação, a morfologia, as propriedades redox do suporte, ou a combinação desses fatores, são fundamentais para o desempenho catalítico deste metal nobre.

Os catalisadores de ouro com elevada atividade contêm partículas de tamanhos bastante reduzidos, inferior a 10 nm, geralmente em um suporte redutível, tal como céria ou titânia. Alguns grupos de pesquisa afirmam que a atividade intrínseca por átomo de ouro da superfície é independente do tamanho da partícula, mas isso depende da reação investigada. Por exemplo, no trabalho de Abad, Corma

e García (2007) mostrou-se que a atividade superficial para a oxidação de álcool cinamílico por Au/TiO₂ é independente do tamanho de partícula. Assim como também foi mostrado no trabalho de Comotti et al. (2004), sobre oxidação de glicose em ouro não suportado, que a atividade superficial é independente do tamanho de partícula. Alternativamente, no estudo realizado por Tsunoyama et al. (2005), a atividade por átomo da superfície em clusters de ouro estabilizados com polivinilpirrolidona (PVP) foi muito maior para as partículas menores, na oxidação aeróbica do álcool p-hidroxibenzílico. Outros grupos relataram que nanopartículas de ouro de tamanho intermediário exibem ótimo desempenho catalítico, como nos trabalhos de (SUN et al., 2008; HALDER et al., 2008). Cita-se como exemplo desse caso o trabalho realizado por Zheng e Stucky (2006), em que no ouro suportado em sílica as nanopartículas de tamanho nominal 6 nm são mais ativas que aquelas de 3,5 nm e 8,2 nm, na a oxidação do etanol em fase gasosa.

O trabalho de Guan e Hensen (2009) investigou o efeito do tamanho de partícula na desidrogenação de etanol a acetaldeído na ausência de oxigênio. As sílicas foram empregadas para variar o tamanho das nanopartículas de ouro entre 1,7 e 15 nm. Abordou-se especificamente o efeito do tamanho de partícula de ouro, escolhendo a sílica inerte como material de suporte. Uma forte influência do tamanho das nanopartículas de ouro foi notada. A desidrogenação de álcoois é descrita como a quebra inicial da ligação na hidroxila, resultando em etóxido e hidrogênio como intermediários adsorvidos, seguidos pela remoção do β-H do etóxido adsorvido para formar o acetaldeído. A partir da investigação feita por espectroscopia de infravermelho, concluíram que o primeiro passo é mais fácil que o segundo e a remoção do β-H é a etapa limitante do processo. Esses resultados são consistentes com trabalhos anteriores relacionados à oxidação aeróbica de álcoois com catalisadores de Au e Ru suportados, como exemplo os estudos de (ABAD, CORMA e GARCIA, 2008; YAMAGUCHI e MIZUNO , 2003; FRISTRUP, JOHANSEN e CHRISTENSEN, 2008). A atividade máxima para a desidrogenação do álcool foi obtida com um tamanho de partícula de aproximadamente 6 nm, sugerindo que essas nanopartículas de ouro de tamanho intermediário possuem um número relativamente grande de sítios e que esses sítios são mais escassos em partículas maiores ou menores que 6 nm. Os sítios do tipo *step* são candidatos a serem esses sítios de superfície, pois eles são caracterizados por um menor número de coordenação dos átomos de superfície, o que os tornam mais reativos e também possuem uma

geometria que facilita a dissociação dos adsorventes. A geometria dos sítios *step* pode ser muito adequada para a quebra da ligação C-H do etóxido adsorvido.

Ainda no estudo de Guan e Hensen (2009), os experimentos foram feitos entre 200 e 400°C. Abaixo de 350°C, a seletividade para acetaldeído foi aproximadamente 100%. A 400°C, a seletividade a acetaldeído permaneceu alta, próxima de 90%, com algum acetal presente (3 - 5%) e traços de outros compostos oxigenados. O catalisador mais ativo teve 90% de conversão e 95% de seletividade ao acetaldeído, mostrando que com esses suportes utilizados e com os tamanhos de partícula de Au obtidos não houve formação de acetato de etila.

Wang et al. (2015) estudaram a desidrogenação do etanol sobre catalisadores de Au suportados em óxidos compostos, ZnZrOx, em temperaturas de 30 a 400°C. Os autores relataram que esse tipo de suporte propicia melhor dispersão e estabilidade ao catalisador quando comparado aos óxidos puros, além do ZnO controlar a acidez da ZrO₂. A adição de 1% em massa de ouro à ZrO₂ ou aos suportes mistos teve um efeito significativo de eliminar os sítios ácidos de Brønsted e formar acetaldeído e hidrogênio com 100% de seletividade, a temperaturas abaixo de 300°C.

Em 2014, Ribeiro iniciou um trabalho com o Au suportado em diferentes suportes - ZrO₂ (tetragonal e monoclinica), SiO₂ e MgO - para a desidrogenação do etanol a acetato de etila. O método de preparação dos catalisadores foi deposição-precipitação com NaOH e os testes catalíticos foram realizados em temperaturas de 200 a 275°C. Desenvolveu-se um estudo das propriedades eletrônicas e estruturais desses catalisadores e estas foram correlacionadas às atividades catalíticas. Nos experimentos de Au suportado em SiO₂ e MgO não houve formação de acetato de etila. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos com o catalisador de Au suportado em zircônia monoclinica, que apresentaram altas conversões, 70%, e seletividades para acetato de etila de 90%, alcançando resultados superiores aos catalisadores clássicos de Cu já mencionados. Em geral, a eficiência de um catalisador para a reação de desidrogenação do etanol ao acetato de etila é atribuída à extensão da interface metal-suporte, porém, obtiveram-se resultados indicando que as atividades dos catalisadores estão correlacionadas também ao grau de cobertura do suporte e às propriedades eletrônicas da nanopartícula de Au (RIBEIRO, 2018).

Como foi visto, o acetato de etila pode ser obtido via transformação direta do etanol sobre catalisadores de ouro suportado em zircônia monoclinica. Os resultados apresentados por Ribeiro (2018) mostraram que acetaldeído e produtos de

desidratação do etanol são os principais produtos formados à 225°C sobre a superfície do suporte puro (m-ZrO₂). À 200°C, o suporte não apresentou atividade para a conversão do etanol a acetaldeído. Esses resultados indicam a baixa eficácia da ZrO₂ para a desidrogenação do etanol e também estão em concordância com resultados obtido por Chen e Ho (2009).

Visto que a ZrO₂ não se mostrou um suporte eficaz na desidrogenação do etanol a acetaldeído à 200°C, experimentos com leito duplo foram realizados (dois leitos de catalisadores em séries separados com lã de quartzo, o primeiro leito contendo Cu/SiO₂ e o segundo contendo ZrO₂), com o objetivo de avaliar a importância deste óxido metálico no acoplamento do etanol com acetaldeído. Esse experimento teve como base o trabalho de Sato (2012) com o Cu/m-ZrO₂. Conforme mostraram os dados, a ZrO₂ pura pode promover a reação de acoplamento entre etanol e acetaldeído após ser alimentada com uma mistura de etanol e acetaldeído numa razão molar igual a 4, atingindo uma seletividade de 14% para acetato de etila (RIBEIRO, 2018).

Além disso, também foi estudado o catalisador Cu/SiO₂/ZrO₂, mistura física, o que proporcionou uma seletividade para acetato de etila de 16%, corroborando a ideia de que esse éster pode ser formado na superfície da ZrO₂ quando há uma alimentação de etanol e acetaldeído. Esses dados estão de acordo com os propostos por Gaspar et al. (2010) para a síntese do acetato de etila a partir do etanol usando catalisadores à base de Cu e Pd (RIBEIRO, 2018).

Contudo, em condições reacionais similares, o catalisador Au/m-ZrO₂ apresentou melhoria significativa na seletividade ao acetato de etila, sugerindo que, embora o acetato de etila possa ser formado na superfície da zircônia, sítios interfaciais Au/m-ZrO₂ são imprescindíveis para essa etapa reacional, como apresentado anteriormente para Cu/m-ZrO₂ no trabalho de Sato (2012) (RIBEIRO, 2018).

Ribeiro (2018) sugeriu o seguinte mecanismo para os catalisadores de Au/m-ZrO₂: inicialmente o etanol se adsorve sobre a superfície do Au ou da ZrO₂ e é ativado como espécie etóxido. Em seguida, essas espécies são transformadas em acetaldeído por desidrogenação. Finalmente, o acetaldeído, formado após a cisão ^βC-H das espécies etóxido na superfície do suporte, e o acetaldeído, adsorvido sobre as nanopartículas de Au, reagem com o etóxido adsorvido no suporte, gerando o acetato de etila. Na

Figura 8 são apresentados os possíveis caminhos reacionais para a conversão do etanol a acetato de etila sobre o catalisador Au/ZrO₂. Este mecanismo é análogo ao proposto por Sato (2012) para o catalisador Cu/ZrO₂.

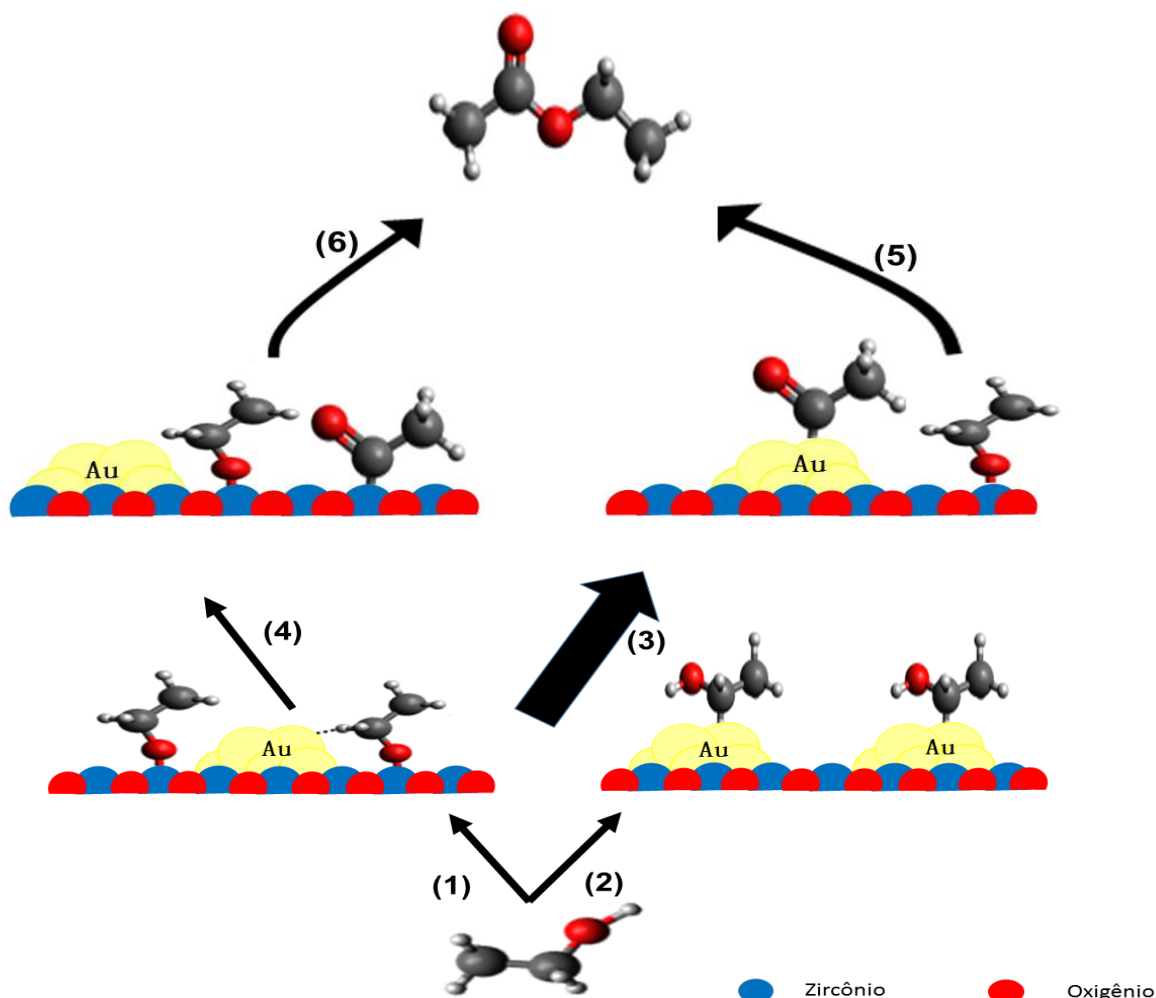


Figura 8 - Mecanismo da reação de desidrogenação do etanol a acetato de etila (RIBEIRO, 2018).

3.4.3. Os catalisadores bimetálicos

Os estudos sobre sistemas bimetálicos, incluindo ligas, ligas de superfície e partículas segregadas, têm como alvo a previsão de parâmetros estruturais e eletrônicos de diversos sistemas de metais e o entendimento dos efeitos dessas propriedades na atividade catalítica e na estabilidade do sistema.

Os sistemas bimetálicos podem ter desempenho catalítico superior em relação aos respectivos metais puros. Em diversas investigações, mede-se a atividade geral

do catalisador e as conclusões são extraídas com base na atividade dos elementos puros e na suposta estrutura bimetálica formada (LARSEN e CHORKENDORFF, 1999).

As alterações observadas na atividade são atribuídas a efeitos eletrônicos e/ou a um conjunto de efeitos e a distribuição e os tipos de sítios de reação também têm uma influência importante na atividade medida da superfície (LARSEN e CHORKENDORFF, 1999).

Ao investigar os sistemas bimetálicos, a atividade modificada pode, portanto, ser descrita pela mudança na energia do centro da banda-d. Essa quantidade foi calculada e tabulada utilizando-se cálculos de DFT, por Ruban et al. (1997), para um grande número de sobreposições pseudomórficas em substratos metálicos, como mostra a Figura 9.

Sobreposição	Fe	Co	Ni	Cu	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Pt	Au
Substrato											
Fe	-0.92	0.24	-0.04	-0.05	-0.73	-0.72	-1.32	-1.25	-0.95	-1.48	-2.19
Co	-0.01	-1.17	-0.20	-0.06	-0.70	-0.95	-1.65	-1.36	-1.09	-1.89	-2.39
Ni	0.96	0.11	-1.29	0.12	-0.63	-0.74	-1.32	-1.14	-0.86	-1.53	-2.10
Cu	0.25	0.38	0.18	-2.67	-0.22	-0.27	-1.04	-1.21	-0.32	-1.15	-1.96
Ru	0.30	0.37	0.29	0.30	-1.41	-0.12	-0.47	-0.40	-0.13	-0.61	-0.86
Rh	0.31	0.41	0.34	0.22	0.03	-1.73	-0.39	-0.08	0.03	-0.45	-0.57
Pd	0.36	0.54	0.54	0.80	-0.11	0.25	-1.83	0.15	0.31	0.04	-0.14
Ag	0.55	0.74	0.68	0.62	0.50	0.67	0.27	-4.30	0.80	0.37	-0.21
Ir	0.33	0.40	0.33	0.56	-0.01	-0.03	-0.42	-0.09	-2.11	-0.49	-0.59
Pt	0.35	0.53	0.54	0.78	0.12	0.24	0.02	0.19	0.29	-2.25	-0.08
Au	0.53	0.74	0.71	0.70	0.47	0.67	0.35	0.12	0.79	0.43	-3.56

Figura 9 - Deslocamentos calculados dos centros da banda-d, em eV, para a sobreposição de metal de transição em substratos de metal de transição (Adaptado de LARSEN e CHORKENDORFF, 1999).

Vale destacar que um número positivo corresponde a uma mudança da banda-d para o nível de Fermi (fundo branco) e um número negativo (fundo cinza) prevê uma mudança da banda-d mais distante do nível de Fermi, sendo que o nível de Fermi é o

nível ocupado mais energético à temperatura de zero absoluto. A diagonal com o fundo cinza mais escuro contém a posição da banda-d calculada em eV (LARSEN e CHORKENDORFF, 1999).

Esses cálculos mostrados na Figura 9 não são quimicamente precisos e mostram apenas tendências na reatividade esperada dos sistemas bimetálicos, mas de fato tornam mais fácil identificar sistemas que possam ser interessantes para investigar com mais detalhes, tanto teoricamente como experimentalmente (LARSEN e CHORKENDORFF, 1999).

Ao discutir a composição superficial dos sistemas bimetálicos, há duas importantes características a serem consideradas: a energia de segregação (e_{seg}) e a energia de mistura ($e_{mistura}$) (CHRISTENSEN et al, 1996). A energia de segregação é a mudança da energia livre de superfície com a cobertura do adsorvente. Se a energia de segregação for positiva, a energia livre da superfície será aumentada com a quantidade do outro componente na camada superficial, resultando em uma configuração mais desfavorável energeticamente. Uma energia de segregação negativa é resultado da diminuição da energia livre de superfície causada pelo adsorvente, o que cria uma situação mais energeticamente favorável. A energia de mistura é o ganho de energia ao formar uma ligação entre diferentes tipos de átomos. Se a energia de mistura é positiva, há um ganho de energia através da formação de ligações mistas. No entanto, se a energia de mistura for negativa, o sistema tentará evitar esse gasto de energia e os componentes serão separados por fases (LARSEN e CHORKENDORFF, 1999).

Usando estas duas quantidades, energia de segregação e energia de mistura, existem quatro casos diferentes para o comportamento da superfície de um metal depositado em um substrato metálico, ilustrados esquematicamente na Figura 10.

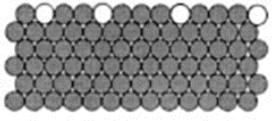
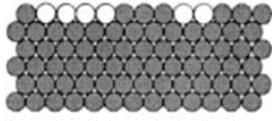
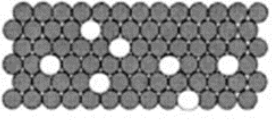
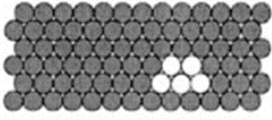
		Mistura	
		$e_{\text{mistura}} > 0$ Formação de liga	$e_{\text{mistura}} < 0$ Separação de fase
Segregação	$e_{\text{seg}} < 0$ Átomos adsorvidos permanecem na superfície		
	$e_{\text{seg}} > 0$ Átomos adsorvidos migram para o bulk		

Figura 10 - Comportamentos bimetálicos diferentes determinados pelas energias calculadas de mistura e segregação (Adaptado de CHRISTENSEN et al., 1996).

Pela Figura 10 é possível inferir que se os átomos depositados permanecem na superfície (linha superior), eles podem formar uma liga de superfície (esquerda) ou causar separação de fases (direita). Se os átomos depositados migram para o bulk (linha inferior), eles podem se configurar numa solução aleatória (esquerda) ou em uma separação de fases dentro do bulk (direita) (LARSEN e CHORKENDORFF, 1999).

Christensen et al. (1996) calcularam as energias de segregação e energias de mistura para diversas combinações possíveis de metais de transição. Usando esses números, é possível dividir todos os sistemas nos quatro casos genéricos, mostrados na Figura 11.

		Mistura	
		$e_{mistura} > 0$ Formação de liga	$e_{mistura} < 0$ Separação de fase
Segregação	$e_{seg} < 0$ Átomos adsorvidos permanecem na superfície	Co*, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au / Fe Rh, Pd, Ag, Pt, Au / Co Cu*, Rh, Pd, Ag, Pt, Au / Ni Pd, Ag, (Pt), Au / Cu Fe*, Co*, Ni*, Pt, Au / Ru (Fe*), Ni*, Pt, [Au] / Rh Au / Pd	Ni, Cu / Fe ([Fe]), [Ni], Cu / Co Cu*, Rh, Pd, Ag / Ru Cu, Pd, Ag / Rh Ag* / Pd Ag*, Au / Pt
	$e_{seg} > 0$ Átomos adsorvidos migram para o bulk	Ru / Co Fe*, [Co*], Ru / Ni Ni* / Cu (Co*) / Rh Fe*, Co*, Ni*, (Cu*) / Pd Co*, Ni*, Cu*, Rh*, Pd*, Pt*, (Au) / Ag Fe*, Co*, Ni*, Cu*, Ru*, Rh*, ([Pd*]) / Pt Fe*, Co*, Ni*, Cu*, Rh*, Pd*, (Ag*), Pt* / Au	Fe*, Co*, Ru, [Rh] / Cu Ru* / Rh Ru, Rh*, [Pt*] / Pd Fe*, Ru* / Ag Ru* / Au

Figura 11 - Sistemas bimetálicos divididos nos quatro comportamentos diferentes da Figura 10, dependendo do sinal da energia de segregação calculada e da energia de mistura (Adaptado de CHRISTENSEN et al., 1996).

Tendo em vista um dos objetivos do presente trabalho, que é sintetizar catalisadores bimetálicos AuCu, pode-se notar, de acordo com a Figura 11, que quando se adiciona Au sobre o substrato Cu, obtém-se uma energia de segregação menor que zero ($e_{seg} < 0$) e uma energia de mistura maior que zero ($e_{mistura} > 0$), o que leva às previsões de que os átomos de Au adsorvidos no Cu permanecem na superfície e que há a formação de uma liga de superfície. Essa configuração é termodinamicamente a mais favorável, porém podem haver outros fatores que influenciem a disposição dos átomos, como por exemplo a concentração dos metais e a atmosfera de trabalho.

Uma combinação bimetálica de AuCu traz uma melhoria da atividade e estabilidade graças aos efeitos sinérgicos. Em relação ao Au, o Cu tem uma maior capacidade de doação de elétrons e poderia modificar as propriedades eletrônicas do Au. Além disso, a presença do segundo metal pode induzir modificações estruturais na superfície de partículas de ouro (LIU et al, 2008).

As ligas de AuCu foram estudadas como catalisadores para diversas reações, como por exemplo na oxidação parcial do metanol para produzir hidrogênio feita por Chang et al. (2009), na oxidação seletiva do etanol a acetaldeído estudada por Redina

et al., (2014), na oxidação do CO realizada por Sandoval, Louis e Zanella (2013), na reforma a vapor do etanol feita por Pojanavaraphan, Luengnaruemitchai e Gulari (2013), na reação de deslocamento gás-água (WGS) de Magadzu et al. (2017), dentre outras.

Kaminski e Ziolek (2014) sintetizaram catalisadores contendo Au e Cu em diferentes suportes, sendo eles CeO_2 , ZrO_2 e CeZrO_x (com diferentes razões atômicas Ce:Zr de 1:2 e 2:1), carregados na peneira molecular SBA-15. O CeO_2 ficou preferencialmente localizado no bulk da SBA-15, enquanto as espécies Zr ficaram na superfície. Verificaram que o Au e o Cu suportados em óxidos metálicos interagem fortemente, resultando em transferência de elétrons de cátions de Cu para o Au metálico, melhorando as propriedades redox do catalisador. Por combinação de diferentes composições dos materiais, foi possível obter catalisadores altamente seletivos para os produtos desejados da oxidação do metanol. Todos os catalisadores bimetalicos (Au + Cu) exibiram alta atividade em baixa temperatura para a oxidação total do metanol.

Não foram encontrados na literatura registros da aplicação de catalisadores bimetalicos AuCu à reação de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila, portanto, o presente trabalho foi dedicado a testar a atividade desses catalisadores nessa reação, utilizando-se diferentes teores de Au e avaliando o efeito causado pela junção dos metais Au e Cu.

3.5. O suporte zircônia

A zircônia, ZrO_2 , tem sido bastante utilizada como suporte para catalisadores devido às suas propriedades, tais como alta estabilidade térmica, estabilidade em atmosfera de redução, possui sítios ácidos e básicos, como também possui propriedades de oxidação e redução, o que favorece a aplicação na catálise (YAMAGUCHI, 1994)

Existem três diferentes estruturas cristalinas da zircônia: monoclinica (m- ZrO_2), tetragonal (t- ZrO_2) e cúbica (c- ZrO_2), como mostra a Figura 12.

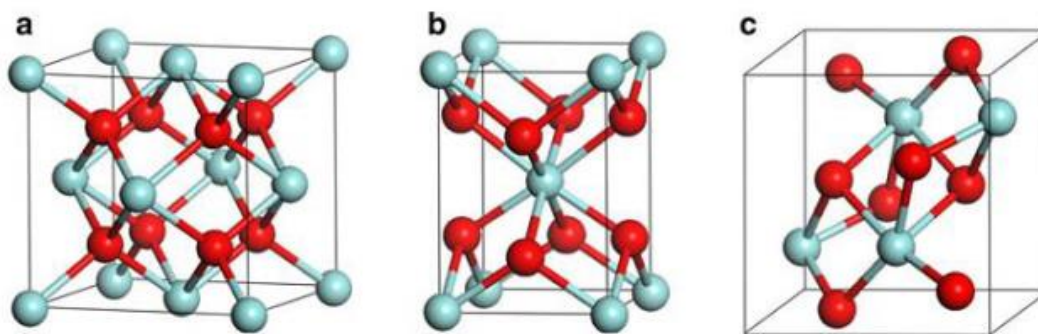


Figura 12 - Estruturas cristalinas da ZrO_2 : (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclínica. As esferas em vermelho representam os átomos de oxigênio e as azuis correspondem aos átomos de zircônio (SATO, 2012).

Cada fase possui suas particularidades, como exemplo, a fase monoclínica é a mais estável em temperaturas abaixo de $1000^{\circ}C$, já em temperaturas acima de $1170^{\circ}C$ a fase tetragonal passa a ser a mais estável e se transforma na estrutura cúbica quando se atinge uma temperatura acima de $2370^{\circ}C$. Portanto, a escolha da fase a ser utilizada é muito importante, pois estas particularidades influenciam diretamente a atividade e a seletividade dos catalisadores quando a ZrO_2 é utilizada como suporte (JAENICKE et al., 2008).

A fase monoclínica 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 (JAENICKE et al., 2008).

3.6. Preparação de catalisadores por deposição-precipitação

O método de deposição-precipitação envolve o aumento do pH da solução precursora do metal, onde o suporte está suspenso, e como consequência o hidróxido ou óxido hidratado precipita na superfície desse suporte. Quando esse método de preparação é corretamente executado, o metal deposita-se totalmente na superfície do suporte e não permanece na solução. O ponto crucial para a deposição-precipitação bem sucedida no suporte é a adição gradual do agente precipitante, para evitar aumento local da concentração e precipitação em solução. Então, a amostra sólida é recuperada, lavada, seca e ativada (PRATI e VILLA, 2016).

É uma técnica amplamente utilizada para a preparação de catalisadores metálicos suportados em óxidos e proporciona partículas bem dispersas e com diâmetros reduzidos (SCHMAL, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e gases utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores e nos testes catalíticos

Os reagentes e gases utilizados nas etapas de síntese, caracterização e testes catalíticos estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes e gases utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores e nos testes catalíticos

Reagente/Gás	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Nitrato de Cu II hidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	98	Sigma-Aldrich
Cloreto de Au (III) hidratado	HAuCl_4	99,999	Sigma-Aldrich
Zircônia monoclinica	m- ZrO_2	98	Saint-Gobain NorPro
Ureia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	99	J. T. Baker
Hidróxido de sódio	NaOH	97,0	Synth
Etanol absoluto	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,9	J. T. Baker
Nitrogênio	N_2	97	White Martins
Hidrogênio	H_2	99,997	White Martins
Hélio	He	99,997	White Martins

4.2. Preparação dos catalisadores

4.2.1. Catalisadores Au/m- ZrO_2 e AuCu/m- ZrO_2 preparados por síntese coloidal

Os catalisadores Au/m- ZrO_2 e AuCu/m- ZrO_2 foram preparados por síntese coloidal pelo Grupo de Catálise e Nanomateriais – Instituto de Química da UNICAMP. A metodologia de síntese foi baseada em NAJAFISHIRTARI et al., 2015. O precursor Au^{3+} , em solução, foi reduzido a nanocristais de Au e misturados com o suporte zircônia monoclinica para formar o catalisador final Au/m- ZrO_2 . Para o catalisador AuCu/m- ZrO_2 , adicionou-se um precursor de Cu^{2+} aos nanocristais de Au reduzido e misturou-se o suporte m- ZrO_2 para obter o catalisador final.

Esses catalisadores foram calcinados a 300°C, durante 4h, com taxa de aquecimento de 2°C/min, e fluxo de ar de 30 mL/min, no DEQ-UFSCar.

4.2.2. Catalisador Au/m-ZrO₂ preparado por deposição-precipitação utilizando ureia (DPU) como agente precipitante

Preparou-se uma solução do precursor - cloreto hidratado de Au (III)- em um balão volumétrico de 250 mL, sendo a massa do precursor relativa à quantidade desejada do metal a ser depositado no suporte, nesse caso o teor de Au foi de 1% m/m. O pH da solução foi ajustado para o valor 6, após a solução atingir 80°C, utilizando-se ureia 0,1 mol.L⁻¹. Em seguida, adicionou-se a massa determinada do suporte. Agitou-se o sistema por 4h, a 80°C. Após o envelhecimento, o sólido foi removido por filtração e lavado com 2L de água deionizada. O sólido retido no papel filtro foi seco em temperatura ambiente, por 24h. O catalisador foi denominado 1Au/Zr DPU.

4.2.3. Catalisadores Cu/m-ZrO₂, Au/m-ZrO₂ e AuCu/m-ZrO₂ preparados por deposição-precipitação com hidróxido de sódio (DPNaOH)

4.2.3.1. Catalisadores Cu/m-ZrO₂ e Au/m-ZrO₂

Os catalisadores Cu/m-ZrO₂ e Au/m-ZrO₂ foram preparados pelo método de deposição-precipitação, sendo o hidróxido de sódio o agente precipitante. Para cada catalisador, preparou-se uma solução do precursor, ou nitrato de Cu hidratado ou cloreto hidratado de Au (III), em um balão volumétrico de 500 mL, sendo a massa do precursor relativa à quantidade desejada do metal a ser depositado no suporte. O pH da solução foi ajustado para o valor 6, gotejando-se hidróxido de sódio 1 mol.L⁻¹. Em seguida, adicionou-se a massa determinada do suporte, o que leva a pequena mudança no pH, que foi novamente reajustado para 6. Agitou-se o sistema por 4h, em temperatura ambiente. Após o envelhecimento, o sólido foi removido por filtração e lavado com 2L de água deionizada. O sólido retido no papel filtro foi seco em temperatura ambiente, por 24h. Os catalisadores foram denominados 2Au/Zr DPNaOH, 0,3Au/Zr DPNaOH, 3Cu/Zr DPNaOH e 4Cu/Zr DPNaOH.

4.2.3.2. Catalisadores AuCu/m-ZrO₂

Os catalisadores bimetálicos foram preparados também pelo método da deposição-precipitação com hidróxido de sódio.

Para cada catalisador, preparou-se uma solução do precursor de Au, o cloreto hidratado de Au (III), em um balão volumétrico de 500 mL, sendo a massa do precursor

relativa à quantidade desejada do metal a ser depositado no suporte. O pH da solução foi ajustado para o valor 6, gotejando-se hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} . Em seguida, adicionou-se a massa determinada do catalisador Cu/m-ZrO₂ previamente preparado, ao invés do suporte puro, o que leva a pequena mudança no pH, que foi novamente reajustado para 6. Agitou-se o sistema por 4h, em temperatura ambiente. Após o envelhecimento, o sólido foi removido por filtração e lavado com 2L de água deionizada. O sólido retido no papel filtro foi seco em temperatura ambiente, por 24h. Os catalisadores foram denominados 2Au₃Cu/Zr DPNaOH, 0,3Au₄Cu/Zr DPNaOH e 0,8Au₃Cu/Zr DPNaOH.

4.3. Caracterização dos catalisadores

4.3.1 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos (análise qualitativa) e também a proporção de cada elemento (análise quantitativa) presente em uma amostra (ZANOTELI, 2014). A técnica de FRX foi empregada na determinação da composição química de Cu e Au nos catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em ZrO₂ monoclínica.

O princípio físico da fluorescência de raios X consiste na indução de transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos, utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada, como os raios-X e os raios gama. Essas transições podem resultar na emissão de radiações X de energia característica que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a medida da sua abundância. Nesse processo, a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto a intensidade permite que seja medida a concentração na amostra analisada mediante uma prévia calibração (FERRETTI, 2009).

Para as análises de FRX utilizou-se um Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda, modelo XRF1800 da Shimadzu[®], disponível no Instituto de Química da UNICAMP e a massa de catalisador em cada pastilha foi de aproximadamente 200 mg.

4.3.2. Difração de raios-X (DRX)

A aplicação da difração de raios-X para caracterizar catalisadores vai desde a identificação das fases por comparação com um banco de dados de padrões de referência até a simulação e o refinamento de nanoestruturas (SCHMAL, 2011). Essa técnica foi empregada para obtenção de informações sobre a estrutura do suporte puro ($m\text{-ZrO}_2$), bem como das amostras de Cu, Au e Cu-Au suportadas.

Todas as amostras em forma de pó foram caracterizadas por DRX à temperatura ambiente e sob ar atmosférico. Os difratogramas foram coletados em um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2500PC, utilizando radiação do Cu, operado a 40 kV e 20 mA, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, com 2θ variando de 10° a 90° - analisados e comparados com dados das fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) obtidas por método computacional.

4.3.3 Fisissorção de N_2 : área específica (S_{BET}), volume dos poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p)

A área específica, o volume de poros e o diâmetro médio de poros das amostras foram determinados pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando os dados das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. O experimento foi realizado no equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010.. Primeiramente, as amostras foram mantidas a 200°C sob vácuo por 2 h, com a finalidade de remover água ou gases adsorvidos. Após o tratamento térmico, o sistema foi resfriado a -196°C e submetido a uma pressão de 1 atm.

4.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão, um feixe de elétrons incide sobre a amostra, a atravessa e sofre diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Os elétrons que sofrem pouco desvio formam as imagens de campo claro e os elétrons difratados pelos planos cristalinos do material formam as imagens de campo escuro. As interações do feixe com o material formam os raios X característicos que irão fornecer informações sobre os elementos químicos presentes na amostra. A espectroscopia dispersiva de raios X (EDS) é uma análise

pontual, na qual as informações, qualitativas e quantitativas, sobre os elementos presentes, são obtidas pela captação desses raios-X característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra (GOLDSTEIN et al., 1992).

A preparação das amostras foi feita colocando-as em isopropanol e sonificando-as por 40 minutos. Em seguida, colocou-se uma gota da suspensão em uma grade de Cu de 300 mesh recoberta com filme de carbono.

As imagens e o mapeamento foram obtidos em um microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G²F20, equipado com um detector EDS, operado a 200 kV, junto ao Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materias da UFSCar.

4.4. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados na linha de reação do Laboratório de Reatores do DEQ-UFSCar, a qual é composta por: sistema de gases, forno, saturador, banho térmico de água, controlador de temperatura e controlador de vazão, microrreator tubular e cromatógrafo acoplado ao computador, como mostra a Figura 13.

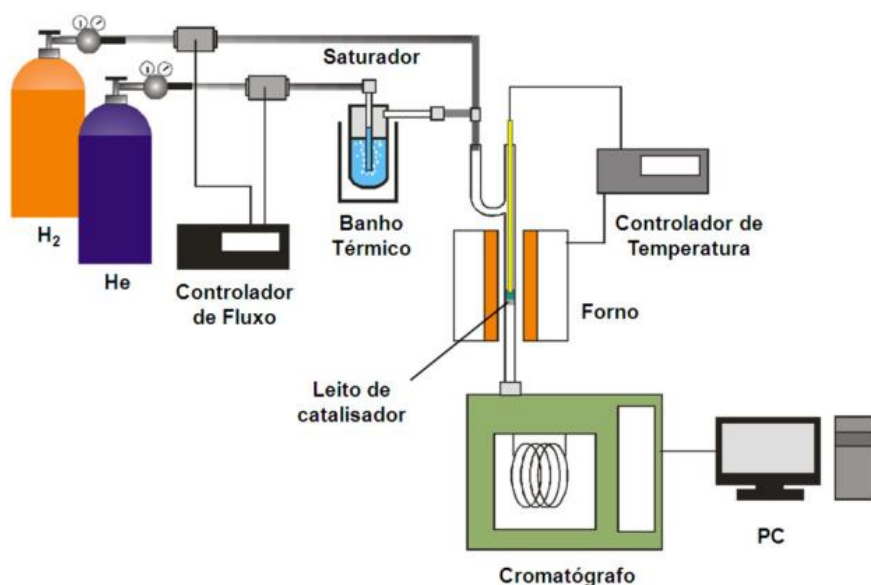


Figura 13 - Esquema da linha de reação do Laboratório de Reatores do DEQ-UFSCar utilizada para a desidrogenação do etanol (SATO, 2012).

Fez-se um leito fixo de lã de quartzo no microrreator, que foi carregado com o catalisador a ser testado. Colocou-se um termopar no poço do reator, que controlava a temperatura dentro desse forno (temperatura em que a reação estava ocorrendo). O saturador continha etanol anidro (99,9%) na fase líquida, mantido em temperatura constante pelo banho térmico de água. Uma corrente de gás He puro (99,9%), com vazão controlada pelo controlador de fluxo (MKS, modelo Type 247), era enviada ao saturador e arrastava determinada quantidade de etanol em forma de vapor para o microrreator.

A pressão parcial do etanol (P_{EtOH}), a uma dada temperatura (no caso, foram utilizados 55°C e 25°C no saturador), foi calculada a partir da Equação de Antoine (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

$$\ln P_{\text{EtOH}} = A - \frac{B}{T + C}$$

Os parâmetros da equação são referentes ao etanol e são iguais a: $A = 16,89$; $B = 3795,17$; $C = 230,918$. A temperatura é referente à temperatura do saturador, em °C, e a pressão de vapor do etanol sai em kPa.

Os valores de P_{EtOH} para este trabalho foram: 7,85 kPa (saturador a 25°C) e 37,2 kPa (saturador a 55°C).

O reator foi carregado com determinadas massas de catalisador, fez-se tratamento térmico com 50 mL/min de He, a 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C, durante 1h. Em seguida, fez-se redução com 20 mL/min de H₂, a 200°C para os catalisadores que continham apenas Au e zircônia e a 300°C para os catalisadores que continham Cu e AuCu em zircônia, com a mesma taxa de aquecimento, por 1h.

Os produtos formados foram analisados em linha por cromatografia gasosa, utilizando o cromatógrafo Varian GC-3400 CX, com coluna Chromosorb 102 Varian e detector de condutividade térmica (TCD). A conversão e a seletividade aos produtos foram determinadas por base de carbono.

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 (já possuem valores pré-determinados) possibilitam quantificar cada componente da mistura gasosa (SATO, 2012).

Os resultados dos testes catalíticos foram expressos nos seguintes termos:

Número de mols de cada componente do efluente gasoso (mols_i)

$$\text{mols}_i = \frac{A_i}{\text{RTR}_i}$$

Sendo: mols_i = número de mols da espécie i;

A_i = área do pico correspondente à espécie i no cromatograma;

RTR_i = fator de resposta térmica relativa da espécie i

Número de mols equivalentes (mols_{eq})

$$\text{mols}_{\text{eq}} = \frac{\text{mols da estequiometria da reação}}{\text{mols}_i}$$

Sendo: mols da estequiometria da reação = número de mols de etanol necessários para a formação de um mol de uma determinada espécie.

Conversão do etanol (X_{EtOH})

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{\sum_j (v_j \cdot \text{mols}_j)}{\sum_i (v_i \cdot \text{mols}_i)}$$

Sendo: X_{EtOH} = grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j;

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

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

v_j = número de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie j (estequiometria);

v_i = número de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie i.

Seletividade para os diferentes produtos (S_j)

$$S_j = \frac{v_j \cdot \text{mols}_j}{\sum_j (v_j \cdot \text{mols}_j)}$$

Velocidade aparente de formação para o acetaldeído (r_{AcH})

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

Sendo: S_{AcH} = seletividade ao acetaldeído

S_{AcOEt} = seletividade ao acetato de etila

F_{EtOH} = vazão de etanol (mol/h)

m_{cat} = massa de catalisador (g)

Velocidade aparente de formação para o acetato de etila (r_{AcOEt})

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

Sendo: S_{AcH} = seletividade ao acetaldeído

S_{AcOEt} = seletividade ao acetato de etila

F_{EtOH} = vazão de etanol (mol/h)

m_{cat} = massa de catalisador (g)

Energia de ativação aparente para a formação dos diferentes produtos

Os valores de energia de ativação aparente para os diferentes produtos podem ser obtidos pelo ajuste linear da curva experimental de Arrhenius.

$$\underbrace{\ln k}_{y} = \underbrace{\ln A_0}_{a} - \underbrace{\frac{E_a}{R}}_{b} \underbrace{\frac{1}{T}}_{x}$$

$$y = a + b x$$

Sendo: k = constante cinética da velocidade de reação;

A_0 = fator pré-exponencial;

E_a = energia de ativação aparente;

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

T = temperatura em Kelvin

A partir dos valores calculados de velocidade de formação aparente (r) de cada produto, calcula-se o logaritmo natural desses valores e plotam-se os gráficos de $\ln k$ em função do inverso da temperatura, considerando os valores de (r) como sendo a própria constante cinética. Isso fornecerá uma reta e a inclinação dessa reta, $-\frac{E_a}{R}$, permitirá o cálculo do valor da energia de ativação aparente, sendo:

$$\text{inclinação da reta} = \frac{-E_a}{R}$$

Tempo de contato $\left(\frac{W}{F}\right)$

$$\frac{W}{F} = \frac{m_{\text{cat}}}{F_{\text{EtOH}}}$$

Sendo: m_{cat} = massa de catalisador utilizada (g)

F_{EtOH} = vazão de etanol alimentado no reator (mol/s)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

Para avaliar as quantidades reais de metal incorporado aos catalisadores, realizaram-se análises de FRX. Os resultados obtidos e a identificação das amostras estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Análises químicas feitas por FRX para os catalisadores Au/m-ZrO₂, Cu/m-ZrO₂ e AuCu/m-ZrO₂

Método de síntese	Teor de Au (%m/m)		Teor de Cu (%m/m)		Identificação do catalisador
	Nominal	FRX	Nominal	FRX	
Coloidal	2	1			1Au/Zr coloidal
Coloidal	1,5	1,2	0,5	0,2	1,2Au0,2Cu/Zr coloidal
DPU*	1,5	1			1Au/Zr DPU
DPNaOH	0,4	0,3			0,3Au/Zr
DPNaOH			5	4	4Cu/Zr
DPNaOH	0,4	0,3	5	4	0,3Au4Cu/Zr
DPNaOH	1	0,8	5	4	0,8Au4Cu/Zr
DPNaOH	2,5	2			2Au/Zr
DPNaOH	1	0,8			0,8Au/Zr
DPNaOH	2,5	2	5	4	2Au4Cu/Zr

*DPU (deposição-precipitação com ureia); DPNaOH (deposição-precipitação com NaOH)

De acordo com a Tabela 6, é possível observar uma diferença em torno de 20% do valor nominal em relação aos valores reais obtidos por FRX para as amostras preparadas por DPNaOH, e para a amostra feita por DPU essa diferença foi em torno de 33%. Esse fato pode ser justificado pela hidratação dos sais precursores dos metais Cu e Au, como também pelo valor de pH utilizado para a precipitação e deposição, que levaram a erros durante a etapa de preparação. Cabe observar que, durante a filtração e a lavagem, possivelmente houve perdas de material, notado pela cor do sobrenadante.

Ressalta-se também que a identificação dada a cada amostra foi referente ao teor real de metal, identificado por FRX, portanto, os números que antecedem o metal são referentes ao teor mássico real desse metal (exemplificando: o catalisador 2Au4Cu/Zr mostra que há 2% m/m de Au e 4% m/m de Cu nessa amostra). No decorrer do texto, os catalisadores serão identificados da maneira como está descrito na última coluna da Tabela 6 e essa identificação será bastante recorrente.

5.1.2. Fisissorção de N₂: área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p)

Para avaliar as propriedades texturais dos catalisadores, foram realizadas análises de fisissorção de N₂. A Tabela 7 apresenta os resultados de área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p) para o suporte (m-ZrO₂) e para os catalisadores 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr, 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.

Tabela 7. Área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p)

Amostras	S _{BET} (m ² /g _{cat})	V _p (cm ³ /g _{cat})	D _p (nm)
m-ZrO ₂	97	0,28	12
0,3Au/Zr	94	0,29	12
0,8Au/Zr	92	0,28	12
2Au/Zr	91	0,29	13
4Cu/Zr	90	0,21	12
0,3Au4Cu/Zr	88	0,29	13
0,8Au4Cu/Zr	88	0,28	12
2Au4Cu/Zr	84	0,28	13

Verifica-se, pelos dados mostrados na Tabela 7, que todos os materiais suportados não apresentaram mudança considerável nos valores de área específica em relação ao suporte, uma vez que as diferenças entre os valores encontram-se dentro do erro de análise do equipamento.

Estudos realizados por Kaminski et al. (2016) também mostraram que a modificação com ouro e cobre diminuiu ligeiramente a superfície dos óxidos monometálicos utilizados, mostrando que esta diferença entre a área do óxido e a área final do catalisador está dentro do esperado para este tipo de síntese.

5.1.3. Difração de raios X (DRX)

Para avaliar as propriedades cristalinas dos materiais, foram realizadas análises de DRX e os difratogramas são apresentados na Figura 14.

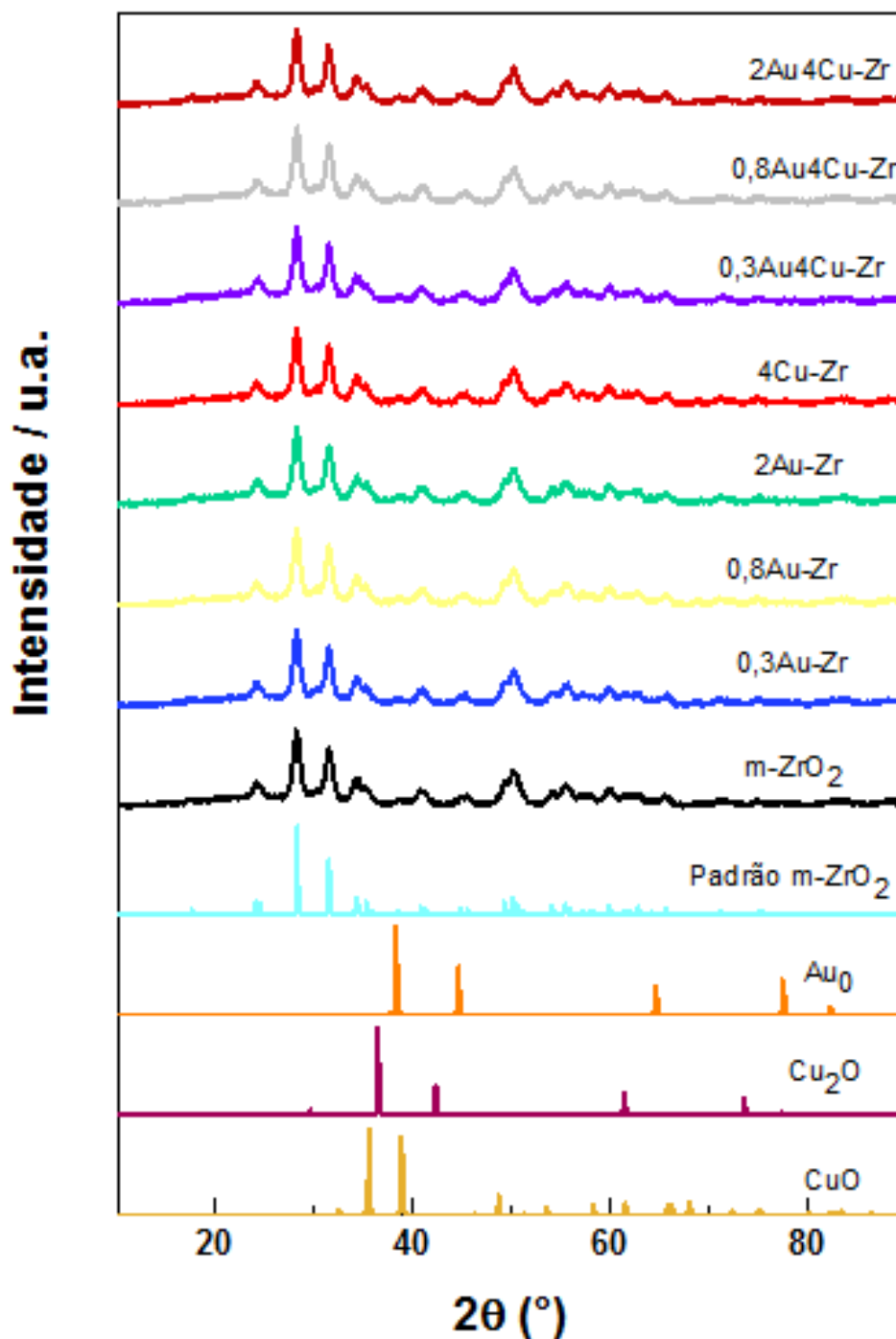


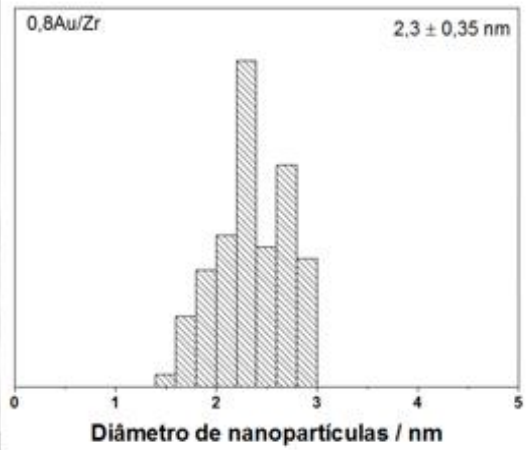
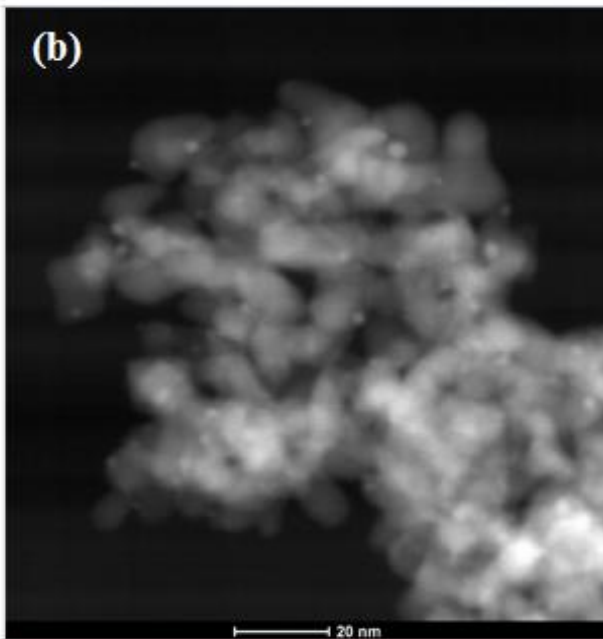
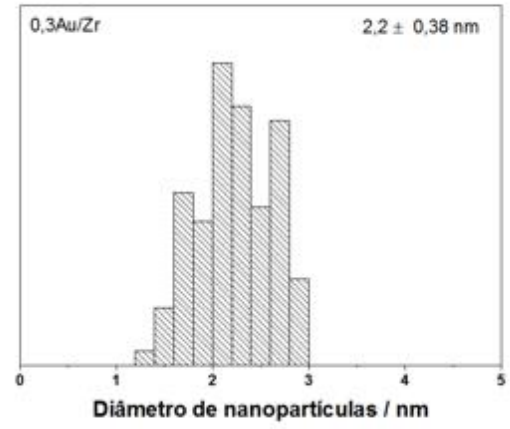
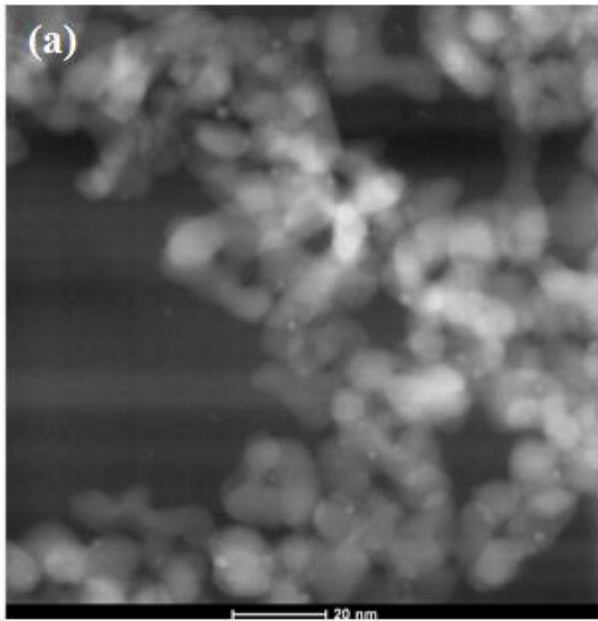
Figura 14 - Difratogramas de raios X dos padrões de Cu e de Au (Cu⁰, CuO, Cu₂O, Au⁰), dos catalisadores suportados (0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr, 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr) e do suporte utilizado (m-ZrO₂).

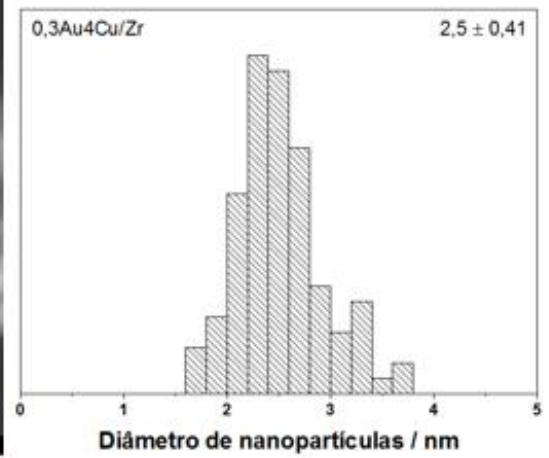
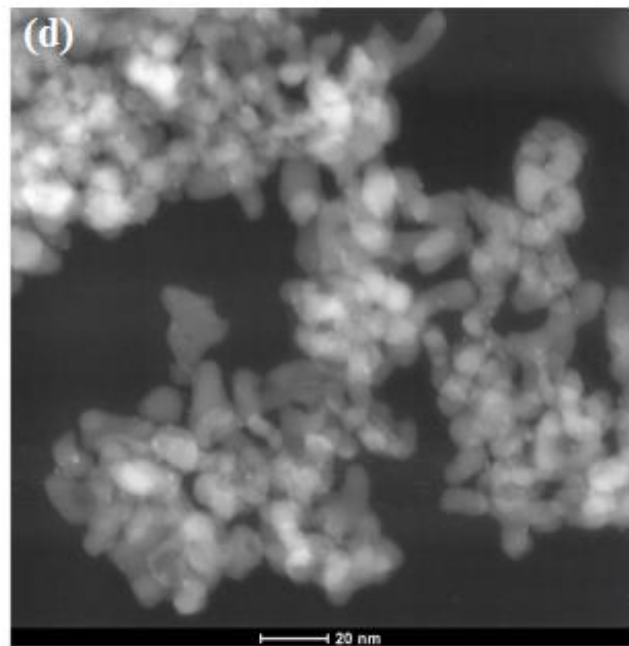
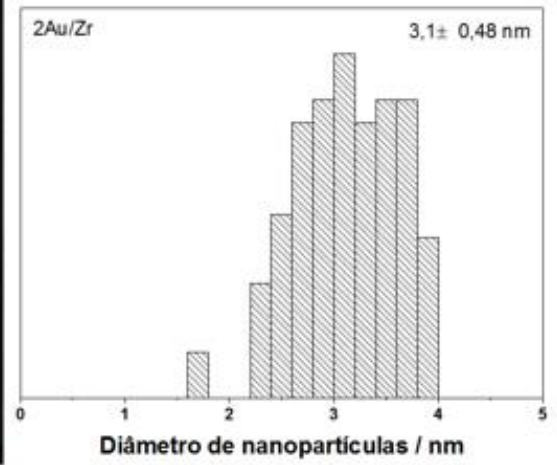
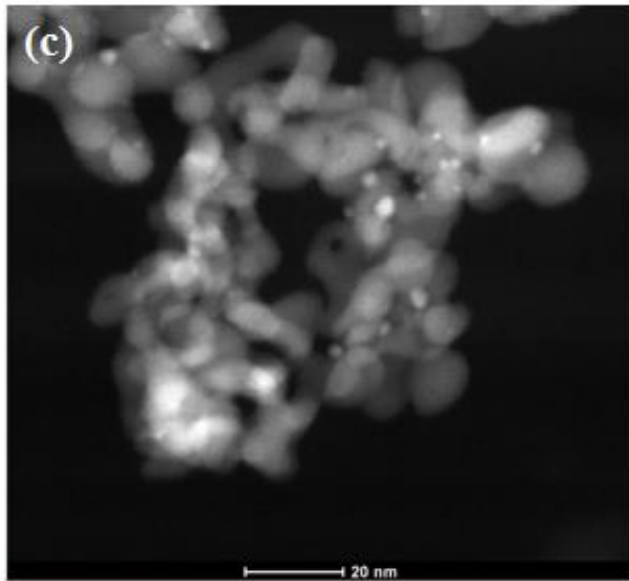
A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X dos padrões da zircônia monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$, JCPDS 07-0343), bem como das referências de Cu e Au (Cu^0 (JCPDS 04-0836), Cu_2O (JCPDS 78-2076), CuO (JCPDS 89-5998), Au^0 (JCPDS 1-1172)) e dos catalisadores suportados (0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr, 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr).

Nota-se que em todos os catalisadores suportados há a presença apenas de picos de difração característicos da zircônia na fase cristalina monoclinica (com picos em $24,2^\circ$, $28,3^\circ$, $31,6^\circ$, $34,4^\circ$), o que pode ser um indicativo de que o método de preparação utilizado permitiu obter o óxido metálico e/ ou o metal altamente dispersos na superfície do suporte. Porém, vale ressaltar que o baixo teor metálico das amostras e os pequenos tamanhos de partículas dos precursores também pode ter contribuído para a não detecção de picos de difração de fases cristalinas segregadas dos metais.

5.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para obter o tamanho de partículas de metal dispersas no suporte, realizaram-se análises de microscopia eletrônica de transmissão das amostras 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr, 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr. Devido à cristalinidade do suporte, não foi possível diferenciar exatamente as porções de metal e suporte presentes no catalisador 4Cu/Zr e, desta forma, não se atingiu o contraste necessário para identificação da fase metálica e do suporte. As imagens obtidas por STEM-HAADF e os respectivos histogramas estão representados na Figura 15(a) - (f).





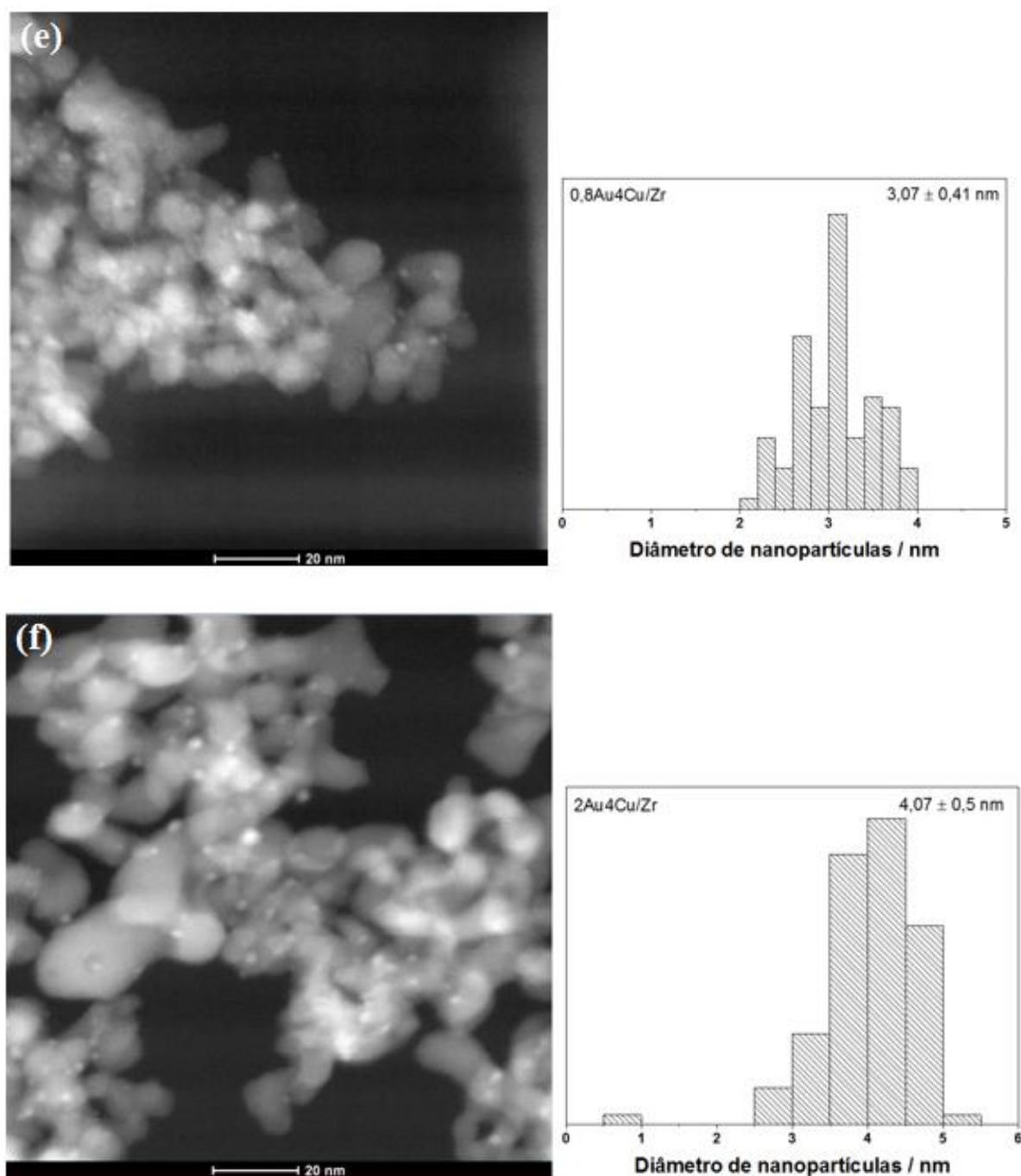


Figura 15 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas em STEM-HAADF e respectivos histogramas de distribuição de tamanho das nanopartículas de Au para os catalisadores: a) 0,3Au/Zr, (b) 0,8Au/Zr, (c) 2Au/Zr, (d) 0,3Au4Cu/Zr, (e) 0,8Au4Cu/Zr e (f) 2Au4Cu/Zr, todos preparados pelo método DPNaOH.

As imagens mostraram que as nanopartículas de Au possuem forma aproximadamente esférica e estão bem dispersas sobre o suporte, com tamanhos na faixa de 2,2 a 4,07 nm. Nota-se que o aumento do teor de Au, tanto nos catalisadores monometálicos quanto nos bimetálicos, foi acompanhado pelo aumento do diâmetro

médio das nanopartículas desse metal. Por exemplo, o catalisador 0,3Au/Zr apresentou diâmetro médio de $2,2 \pm 0,38$ nm e para o catalisador 2Au/Zr esse valor foi de $3,1 \pm 0,48$ nm. Para os bimetálicos os valores foram $2,5 \pm 0,41$ nm e $4,07 \pm 0,5$ nm para o 0,3Au4Cu/Zr e o 2Au4Cu/Zr, respectivamente. A Tabela 8 apresenta os catalisadores e os respectivos tamanhos médios de partícula obtidos por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Tabela 8 - Tamanhos médios de partícula para os catalisadores 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr, 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr

Catalisador	Tamanho médio de partícula obtido por MET (nm)
0,3Au/Zr	$2,2 \pm 0,38$
0,8Au/Zr	$2,3 \pm 0,35$
2Au/Zr	$3,1 \pm 0,48$
4Cu/Zr	-
0,3Au4Cu/Zr	$2,5 \pm 0,41$
0,8Au4Cu/Zr	$3,1 \pm 0,41$
2Au4Cu/Zr	$4,1 \pm 0,5$

Realizaram-se também os mapeamentos por contraste químico, utilizando-se detector EDS, das amostras 4Cu/Zr, 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr 0,3Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr, todas preparadas pelo método DPNaOH, com o intuito de avaliar a distribuição dos metais nesses catalisadores. As imagens obtidas estão dispostas nas Figuras 16 – 21.

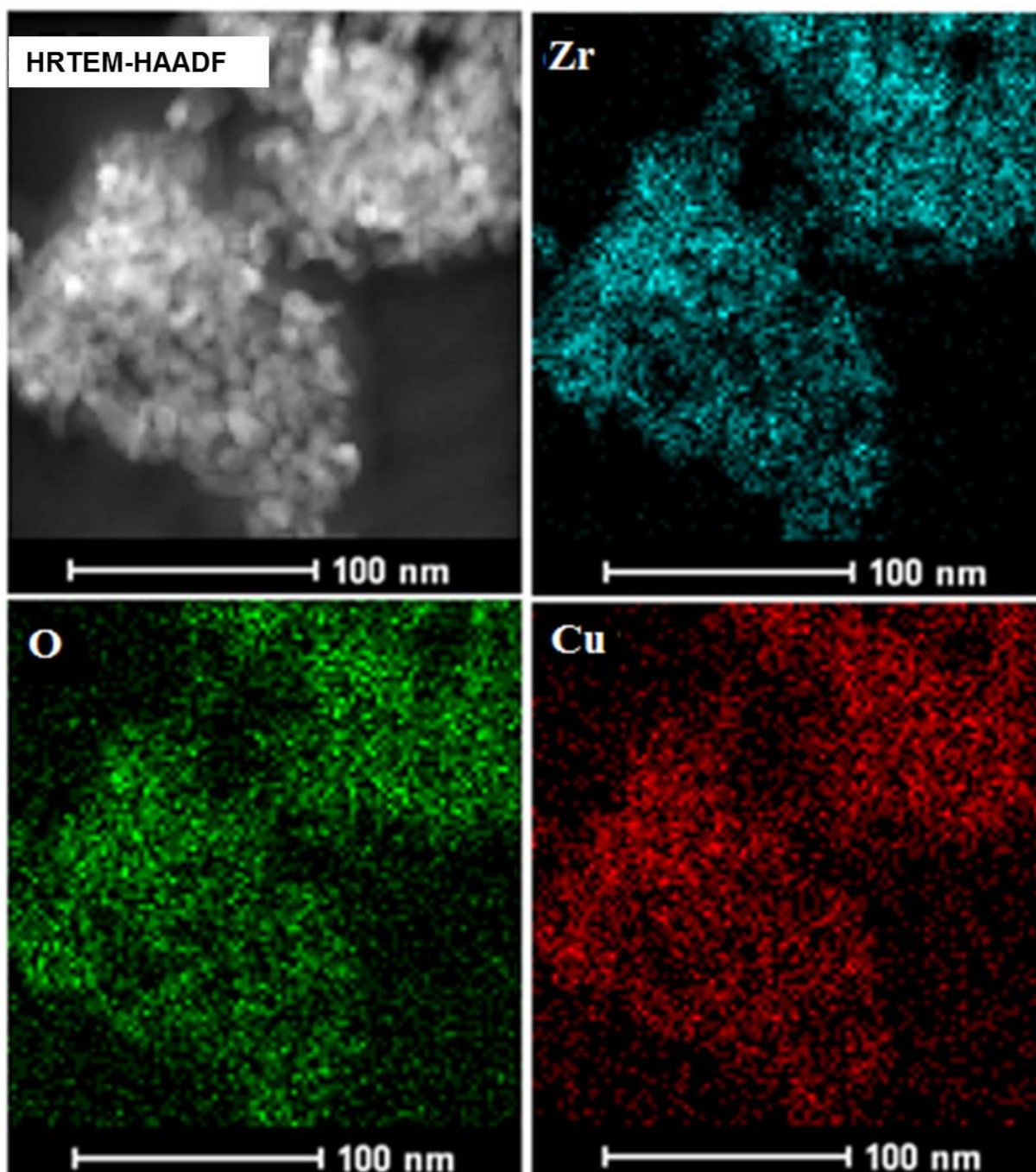


Figura 16 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 4Cu/Zr, preparado por DPNaOH, onde se mostra a imagem de HRTEM-HAADF e os elementos em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O e vermelho refere-se ao Cu.

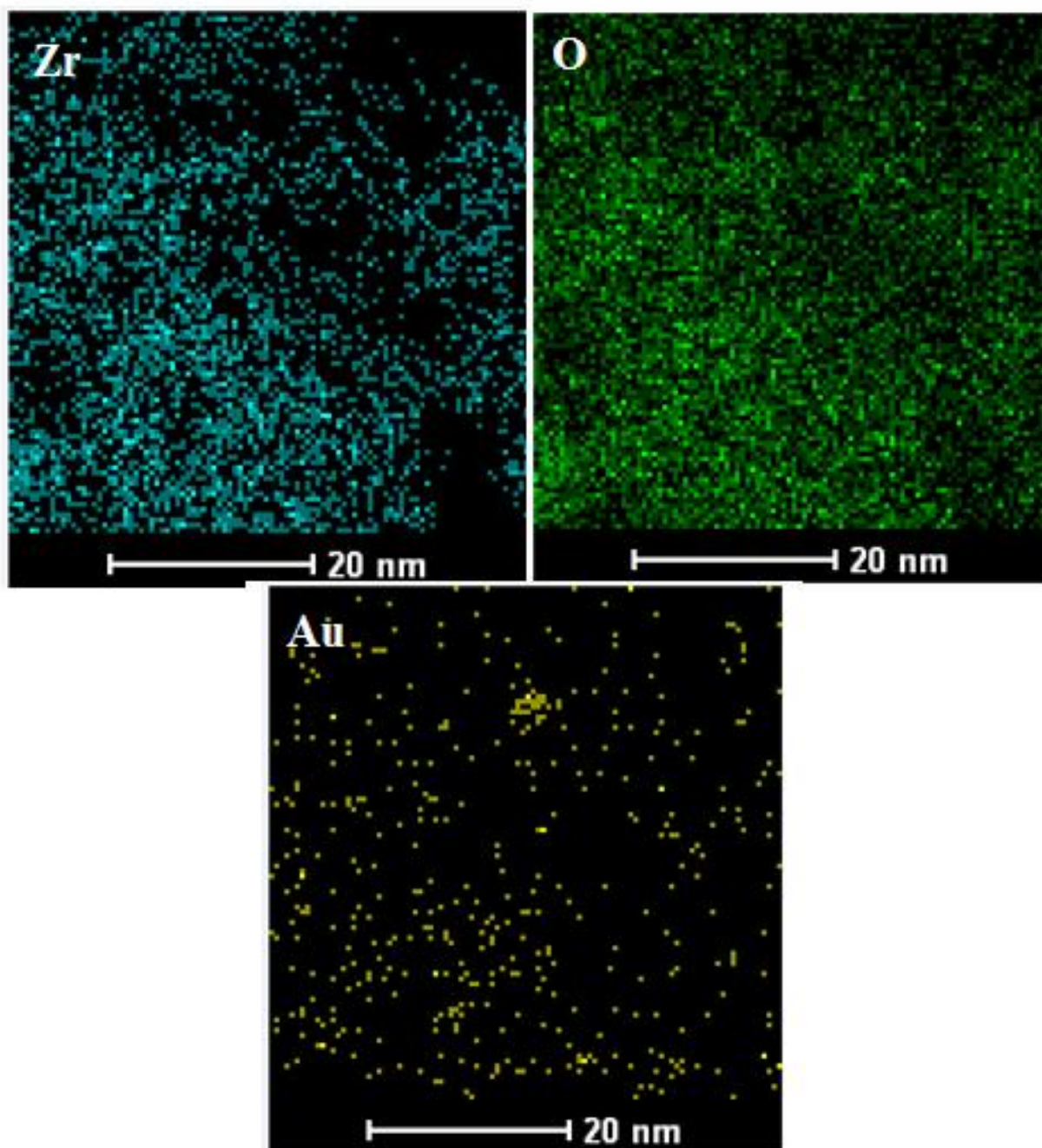


Figura 17 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 0,3Au/Zr, preparado por DPNaOH. Os elementos são apresentados em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O e amarelo refere-se ao Au.

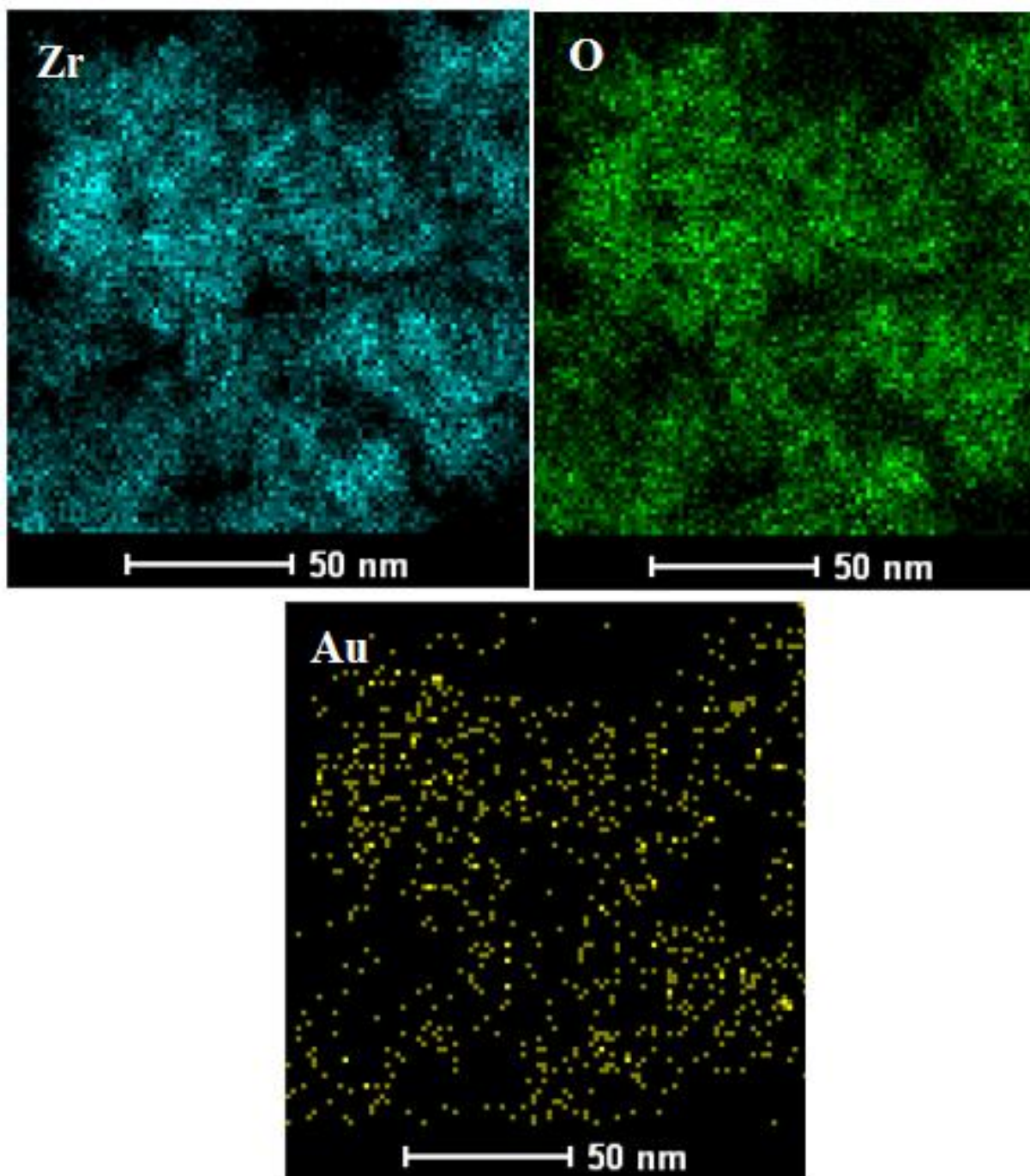


Figura 18 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 0,8Au/Zr, preparado por DPNaOH. Os elementos são apresentados em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O e amarelo refere-se ao Au.

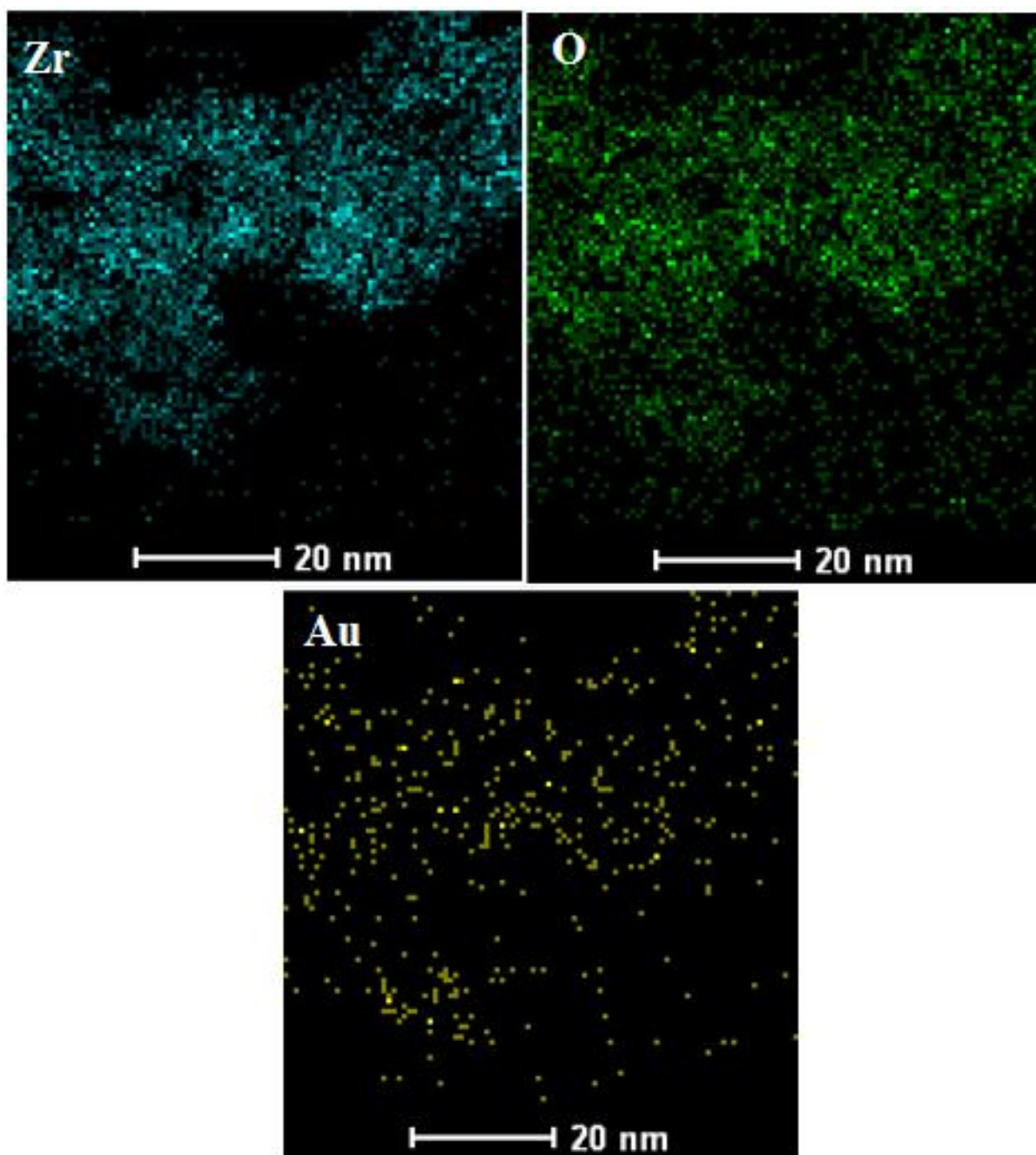


Figura 19 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 2 Au/Zr, preparado por DPNaOH. Os elementos são apresentados em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O e amarelo refere-se ao Au.

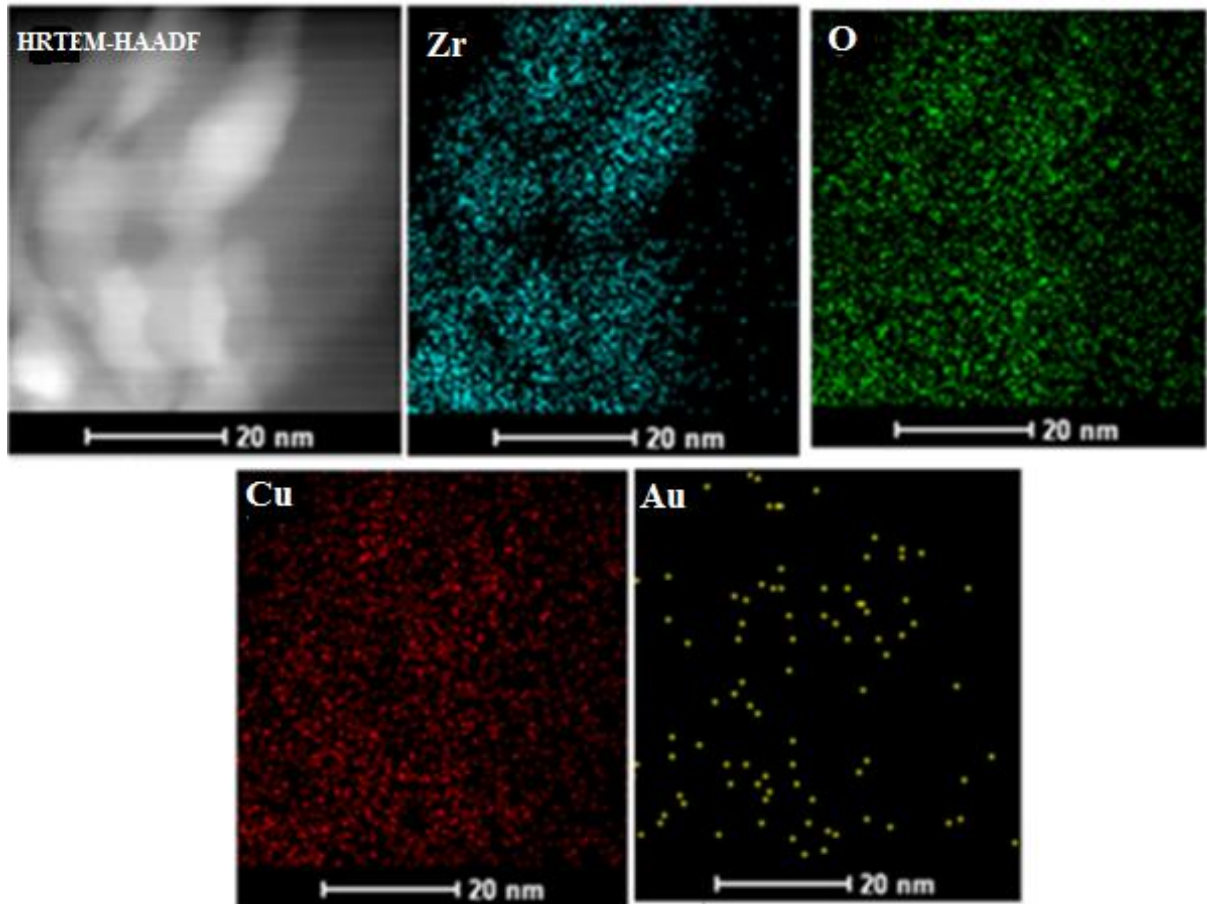


Figura 20 - Mapeamento químico por EDS do catalisador 0,3Au₄Cu/Zr, preparado por DPNaOH, onde se mostra a imagem de HRTEM-HAADF e os elementos em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O, vermelho refere-se ao Cu, amarelo refere-se ao Au.

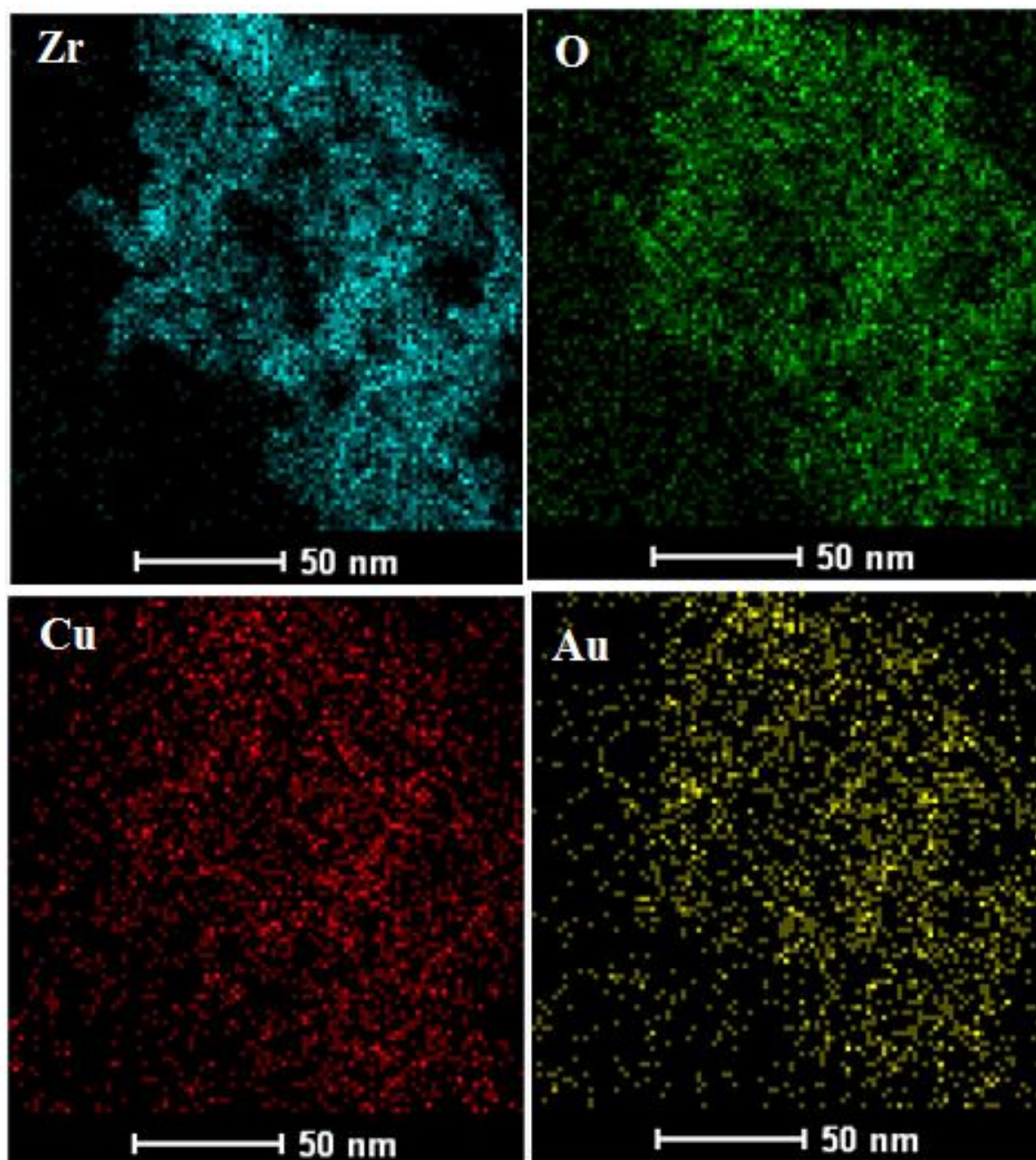


Figura 21 - Mapeamento químico por EDS do catalisador $2\text{Au}4\text{Cu}/\text{Zr}$, preparado por DPNaOH . Os elementos são representados em cores distintas, em que azul refere-se ao Zr, verde refere-se ao O, vermelho refere-se ao Cu, amarelo refere-se ao Au.

Na Figura 16, onde está representado o catalisador $4\text{Cu}/\text{Zr}$, preparado pelo método DPNaOH , é possível notar, dentro da resolução apresentada, que o Cu está bem distribuído por toda a região que foi mapeada.

Nas Figuras 17 - 19, que apresentam os mapeamentos químicos dos catalisadores monometálicos de Au ($0,3\text{Au}/\text{Zr}$, $0,8\text{Au}/\text{Zr}$ e $2\text{Au}/\text{Zr}$), preparados por DPNaOH , nota-se que o número de partículas de Au é menos denso que o Cu,

possivelmente devido ao baixo teor de Au utilizado. Porém, pode-se perceber que há um aumento do número de partículas à medida em que se aumenta o teor do metal, assim como também há um aumento do tamanho dessas partículas, de 2,2 nm a 3,1 nm, como mostrado pelos histogramas na Figura 15 (a), (b) e (c).

Para as amostras bimetálicas (0,3Au₄Cu/Zr e 2Au₄Cu/Zr), Figuras 20 - 21, é possível notar que a distribuição do Cu é bastante semelhante àquela observada para o catalisador 4Cu/Zr. Para o Au nota-se que o número de partículas é muito menor que para o Cu, possivelmente devido ao menor teor de Au comparado ao Cu e também devido ao Au poder estar distribuído atômicamente (1,66 Å), o que impede a detecção de todo o metal presente devido à resolução do equipamento utilizado (2,4 Å de resolução ponto a ponto) (Tecnai F20 Quick Reference Guide, 2013).

As micrografias, Figura 15 (a) - (f), e os mapeamentos, Figuras 16 - 21, auxiliam na confirmação de que os metais estão bem dispersos sobre o suporte, como já havia sido sugerido, anteriormente, pela análise dos difratogramas de raios X, mostrando que o método de síntese utilizado, deposição-precipitação com NaOH, foi eficaz para a alta dispersão do material.

5.2. Testes catalíticos

Realizaram-se testes catalíticos preliminares a fim de avaliar a eficiência dos métodos propostos de preparação dos catalisadores em termos de conversão do etanol (EtOH) e seletividade ao intermediário acetaldeído (AcH) e ao produto de interesse acetato de etila (AcOEt), em função do aumento da temperatura de reação.

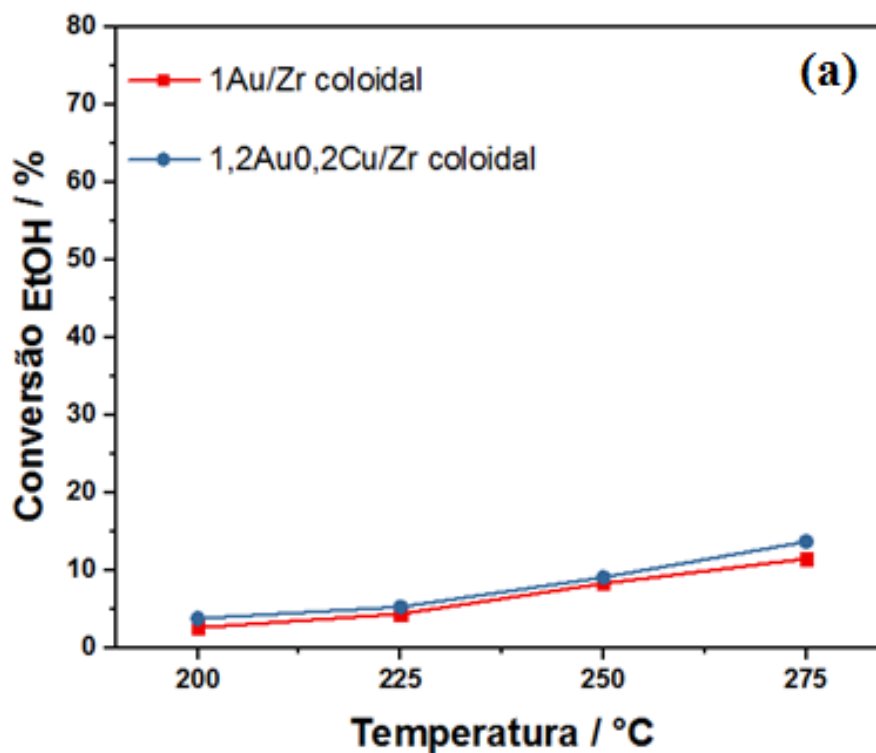
5.2.1. Catalisadores preparados por síntese coloidal

Em um primeiro momento, realizaram-se testes com catalisadores de Au e de Cu-Au suportados em zircônia, preparados por síntese coloidal (1Au/Zr coloidal e 1,2Au_{0,2}Cu/Zr coloidal).

A referência do catalisador monometálico de Cu não foi preparada devido a dificuldades experimentais no processo de síntese, uma vez que o Cu oxida facilmente e, portanto, não é possível mantê-lo reduzido em solução.

Nestes ensaios, utilizaram-se as seguintes condições reacionais: $T_{\text{saturador}} = 55^{\circ}\text{C}$ (fornecendo $P_{\text{vapEtOH}} = 37,2 \text{ kPa}$), $m_{\text{catalisador}} = 100 \text{ mg}$; $F_{\text{He}} = 5 \text{ mL/min}$ (fornecendo $F_{\text{EtOH}} = 2,9 \text{ mL/min}$); $T_{\text{reação}} = 200, 225, 250 \text{ e } 275^{\circ}\text{C}$.

A Figura 22 apresenta os resultados de: (a) conversão do etanol, (b) seletividade ao acetaldeído (AcH) e (c) seletividade ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para os catalisadores 1Au/Zr coloidal e 1,2Au0,2Cu/Zr coloidal.



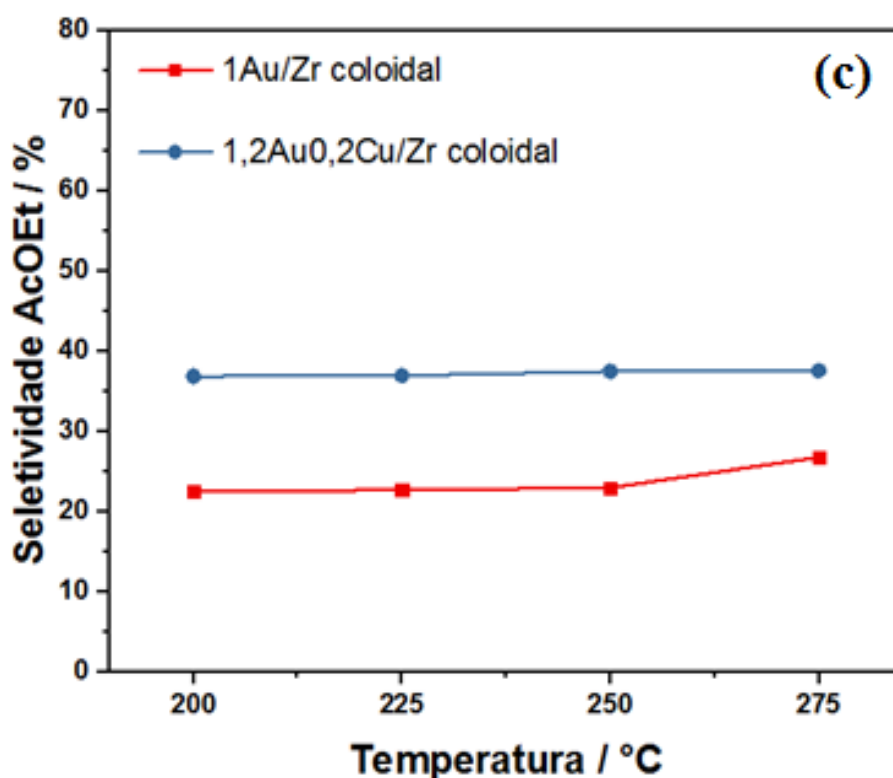
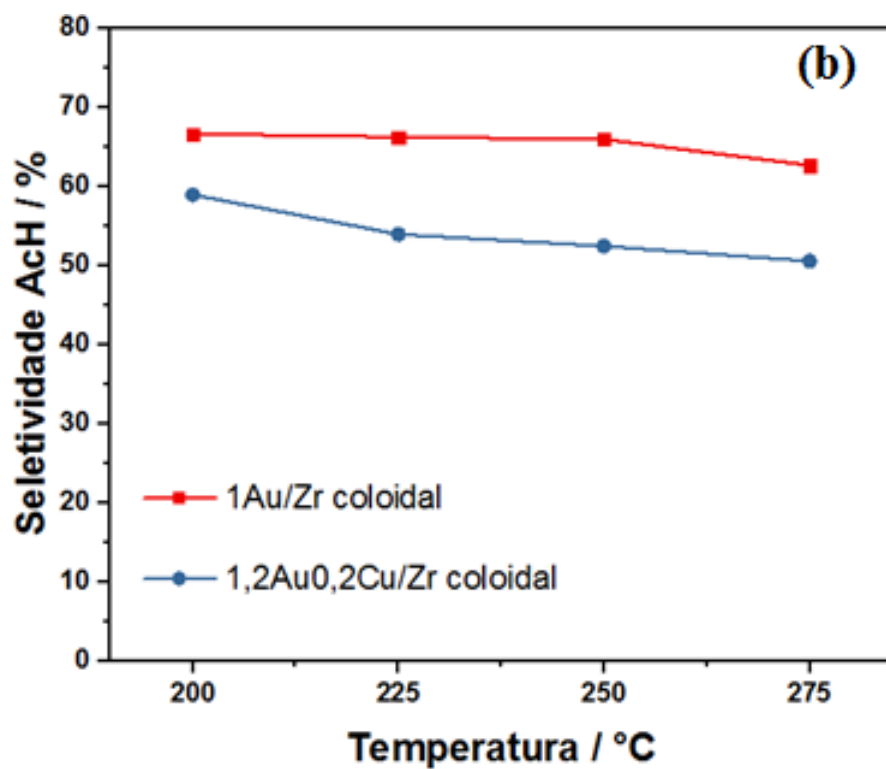


Figura 22 - Resultados de: (a) conversão do etanol, (b) seletividade ao acetaldeído (AcH), (c) seletividade ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para os catalisadores 1Au/Zr coloidal e 1,2Au0,2Cu/Zr coloidal.

Nota-se que as conversões dos catalisadores 1Au/Zr coloidal e 1,2Au0,2Cu/Zr coloidal foram semelhantes em cada temperatura, utilizando-se o mesmo W/F para as duas amostras, Figura 22 (a). Portanto, é possível comparar esses dois catalisadores em termos de seletividade aos produtos. O catalisador 1Au/Zr coloidal mostrou ser mais seletivo ao acetaldeído (AcH) em todas as temperaturas, Figura 22 (b), enquanto o catalisador 1,2Au0,2Cu/Zr coloidal teve maior seletividade ao acetato de etila, Figura 22 (c).

Porém, sabe-se que na síntese coloidal as partículas são previamente preparadas, para depois serem incorporadas ao suporte, o que pode desfavorecer a obtenção de tamanhos reduzidos e isso interfere na atividade do catalisador. Esse fato pode justificar as baixas conversões obtidas para ambos os catalisadores.

Diante dessa limitação, optou-se por outro método de preparação dos catalisadores, a deposição-precipitação com ureia.

A escolha desse método baseou-se no estudo de Zanella et al. (2002), o qual mostrou que a decomposição progressiva de ureia em solução, a uma temperatura acima de 60°C, libera íons OH^- , que aumentam gradualmente o pH médio, possibilitando a precipitação lenta de hidróxidos no suporte e evitando a precipitação em solução.

Além disso, esse método oferece a possibilidade de se obter partículas metálicas muito bem dispersas, após a redução em H_2 , como foi apresentado por Delannoy et al. (2014), que poderiam proporcionar maior atividade e seletividade ao acetato de etila.

5.2.2. Catalisador preparado por deposição-precipitação com ureia

A fim de avaliar a atividade do catalisador 1Au/Zr DPU (síntese descrita no item 4.2.2), realizou-se um teste sob as mesmas condições reacionais utilizadas para os catalisadores preparados por síntese coloidal: $T_{\text{saturador}} = 55^\circ\text{C}$ (fornecendo $P_{\text{vapEtOH}} = 37,2 \text{ kPa}$), $m_{\text{catalisador}} = 100 \text{ mg}$; $F_{\text{He}} = 5 \text{ mL/min}$ (fornecendo $F_{\text{EtOH}} = 2,9 \text{ mL/min}$); $T_{\text{reação}} = 200, 225, 250 \text{ e } 275^\circ\text{C}$.

A Figura 23 apresenta os resultados de: (a) conversão do etanol e (b) seletividades ao acetaldeído (AcH) e ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para o catalisador 1Au/Zr DPU.

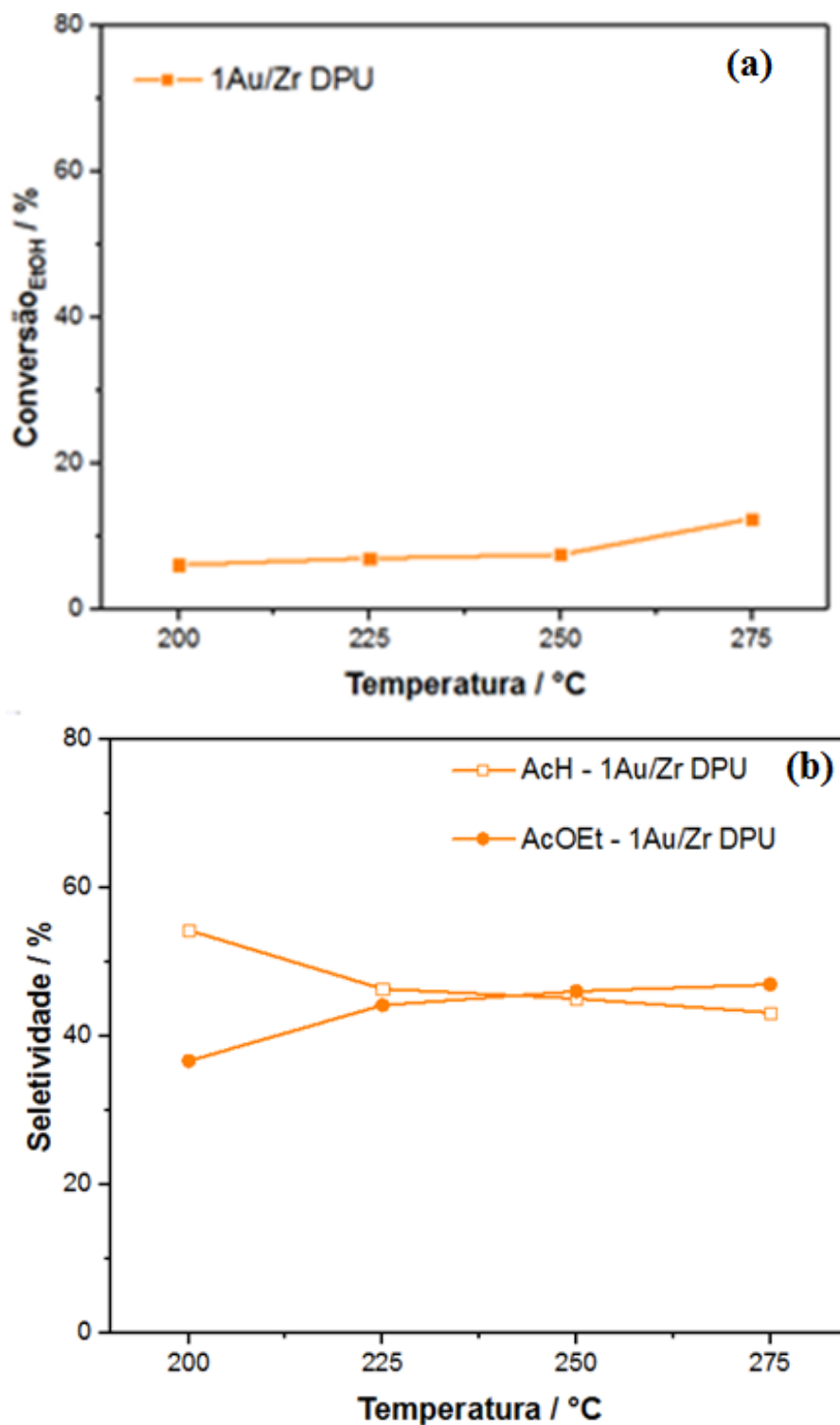


Figura 23 - Resultados de: (a) conversão do etanol e (b) seletividade ao acetaldeído (AcH) e ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para o catalisador 1Au/Zr DPU.

Este método de deposição-precipitação com ureia proporcionou um catalisador mais seletivo ao acetato de etila que aquele preparado por síntese coloidal, pois em uma conversão de, aproximadamente, 8%, à 250°C, sob o mesmo W/F, para os

catalisadores 1Au/Zr coloidal e 1Au/Zr DPU, este último apresentou maior seletividade ao acetato de etila (46%) que o primeiro (23%), o que mostra que o método de deposição-precipitação com ureia poderia ser uma escolha mais plausível para a síntese dos catalisadores. Porém, como a conversão também apresentou valores tão baixos quanto para o catalisador 1Au/Zr coloidal, optou-se por alterar o agente precipitante, na tentativa de conseguir uma maior atividade do catalisador. O novo agente precipitante escolhido foi o NaOH, como alternativa de dispersar melhor a fase ativa e fornecer atividade catalítica mais elevada que aquela obtida por DPU.

Para comparar a influência dos dois agentes precipitantes, ureia e NaOH, na atividade do catalisador, utilizaram-se os dados obtidos no teste de um catalisador com teor de 1,45% m/m de Au, suportado em m-ZrO₂, preparado por DPNaOH e descrito no trabalho de Ribeiro (2018). O teste catalítico foi realizado por Ribeiro (2018) e os dados estão sendo apresentados neste trabalho a título de comparação. Os resultados estão descritos a seguir.

5.2.3. Catalisador preparado por deposição-precipitação com NaOH

As condições reacionais utilizadas por Ribeiro (2018) foram semelhantes às mostradas nas duas seções anteriores: $T_{\text{saturador}} = 55^{\circ}\text{C}$ (fornecendo $P_{\text{vapEtOH}} = 37,2$ kPa), $m_{\text{catalisador}} = 100$ mg; $F_{\text{He}} = 5$ mL/min (fornecendo $F_{\text{EtOH}} = 2,9$ mL/min); $T_{\text{reação}} = 200, 225, 250$ e 275°C . Os dados de conversão do etanol e seletividades ao acetaldeído (AcH) e ao acetato de etila (AcOEt) para o catalisador 1,45Au/Zr DPNaOH estão dispostos na Figura 24 (a) e (b), respectivamente. Os demais produtos obtidos e as respectivas seletividades estão na Tabela 9.

Tabela 9- Produtos obtidos na reação de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila e respectivas conversões (representado por X) e seletividades (representado por S), utilizando-se o catalisador 1,45Au/Zr DPNaOH

Amostra	T(°C)	X (%)	S _{AcH}	S _{AcOEt}	S _{Acetona}	S _{Crotonaldeído/Butanol}	S _{CO2}	S _{Outros produtos não identificados}
1,45Au/Zr DPNaOH	200	22	33	60	0	5	0	0
	225	33,5	32,8	58	0	5	0	0,5
	250	53	29	57	5	5	2	1
	275	64	28,7	55	7	5	5	1

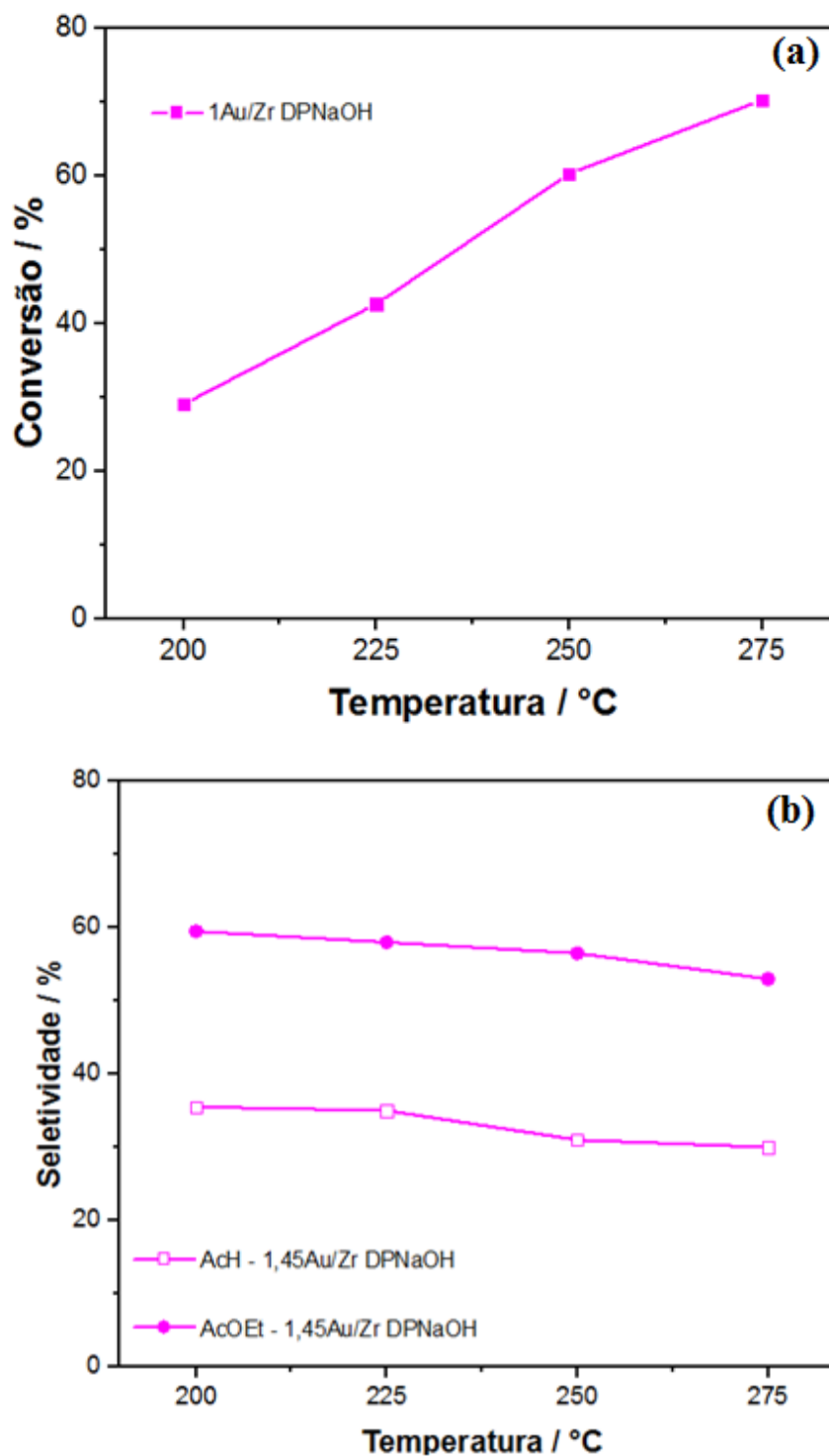


Figura 24 - Resultados de: (a) conversão do etanol e (b) seletividades ao acetaldeído (AcH) e ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para o catalisador 1,45Au/Zr DPNaOH. Resultados descritos no trabalho de Ribeiro (2018).

Analisando a Figura 24 (a), nota-se que as conversões obtidas para este catalisador preparado por DPNaOH apresentaram valores muito superiores aos

demais resultados discutidos anteriormente para os catalisadores obtidos por síntese coloidal e por DPU, sob as mesmas condições reacionais. Destacam-se também os elevados valores de seletividade, atingindo 60% a 200°C, mostrado na Figura 24 (b).

A partir da comparação dos resultados obtidos nos itens 5.2.2 e 5.2.3, concluiu-se que o NaOH seria o agente precipitante mais efetivo para a preparação das amostras. Portanto, uma nova série de catalisadores monometálicos de Au, de Cu e bimetalicos de AuCu foram preparados por deposição-precipitação com NaOH e testados na reação de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila.

5.2.4. Catalisadores monometálicos de Au preparados por DPNaOH (0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr)

Os catalisadores monometálicos de Au suportados em m-ZrO₂ foram preparados com diferentes cargas do metal (0,3%, 0,8% e 2% de Au em massa), com o intuito de avaliar o efeito dessas cargas de Au na atividade catalítica para o desidroacoplamento do etanol a acetato de etila.

Os testes catalíticos foram realizados nas seguintes condições: P = 1 atm; P_{vap}_{EtOH} = 7,85 kPa (T_{saturador} = 25°C) e T_{reação} = 200, 215, 230 e 245°C; os valores de W/F foram ajustados para cada corrida a fim de se obter conversões similares em uma mesma temperatura, para as três amostras, e assim comparar os resultados. Vale ressaltar que a temperatura do saturador foi alterada de 55°C para 25°C para evitar a condensação do etanol no caminho da linha de reação.

Os resultados de conversão e seletividade aos produtos AcH e AcOEt, em função da temperatura reacional, estão dispostos na Figura 25 e na Figura 26, respectivamente. Os valores de massa de catalisador, massa de metal (Au), vazão de He, vazão de etanol, W/F, r_{AcH} e r_{AcOEt}, estão mostrados na Tabela 10 para os catalisadores 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr. Vale ressaltar que, nas condições de reação utilizadas nestes testes catalíticos, houve a formação apenas de acetaldeído e acetato de etila, para as três amostras em estudo.

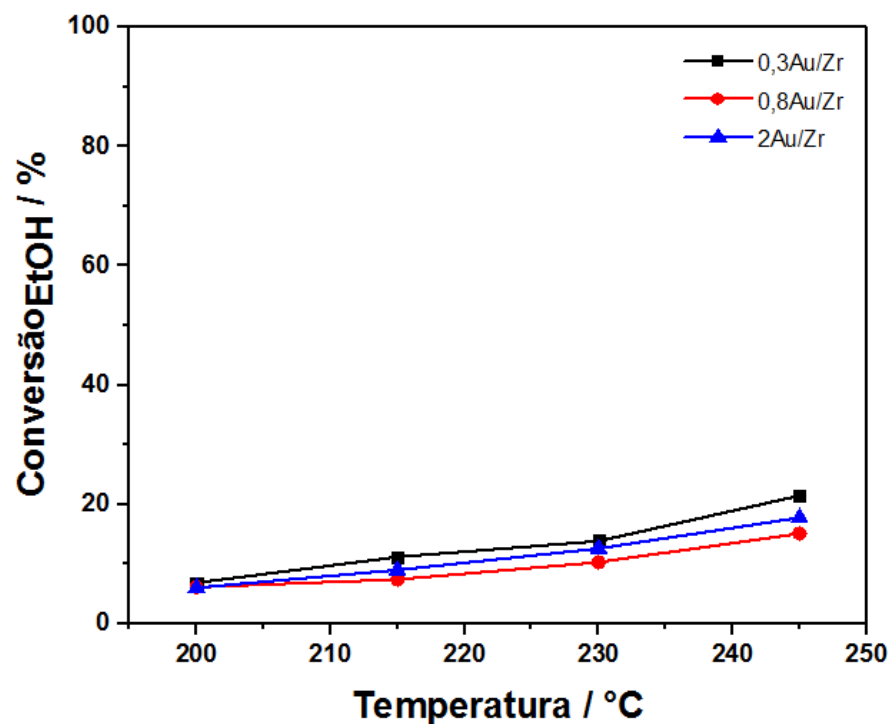


Figura 25 - Conversão do etanol em função da temperatura de reação para os catalisadores 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr.

Trabalhou-se em baixas conversões do etanol, em toda a faixa de temperatura da reação, para evitar a interferência de efeitos difusivos, sendo a conversão em torno de 6% na menor temperatura e 18% na maior temperatura, para todas as amostras.

Tabela 10 - Dados de massa de catalisador, massa de Au, vazão de He, vazão de etanol, W/F, r_{AcH} e r_{AcOEt} , para as amostras 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr em todas as temperaturas de reação

Amostra	T(°C)	Conversão (%)	m_{cat} (g)	m_{Au} (g)	F_{He} (mL/min)	F_{EtOH} (mol/s)	W/F (g.s/mol)	r_{AcH} (mol/h.g _{metal})	r_{AcOEt} (mol/h.g _{metal})
0,3Au/Zr	200	6,86	0,12	0,00036	33	$1,89 \times 10^{-6}$	63547,9	1,09	0,21
	215	11,17	0,12	0,00036	33	$1,89 \times 10^{-6}$	63547,9	1,74	0,36
	230	13,85	0,09	0,00027	30	$1,72 \times 10^{-6}$	52389,2	2,65	0,52
	245	21,46	0,09	0,00027	33	$1,89 \times 10^{-6}$	47660,9	4,22	0,79
0,8Au/Zr	200	6,12	0,02	0,00016	33	$1,89 \times 10^{-6}$	10591,3	2,20	0,40
	215	7,40	0,02	0,00016	42	$2,41 \times 10^{-6}$	8311,0	3,46	0,55
	230	10,31	0,02	0,00016	42	$2,41 \times 10^{-6}$	8311,0	4,80	0,78
	245	15,10	0,02	0,00016	33	$1,89 \times 10^{-6}$	10591,3	5,49	0,94
2Au/Zr	200	6,04	0,1	0,002	64	$3,66 \times 10^{-6}$	27316,5	0,34	0,06
	215	9,00	0,1	0,002	71	$4,06 \times 10^{-6}$	24612,4	0,56	0,09
	230	12,58	0,1	0,002	86	$4,92 \times 10^{-6}$	20317,1	0,96	0,15
	245	17,76	0,1	0,002	89	$5,09 \times 10^{-6}$	19637,2	1,40	0,23

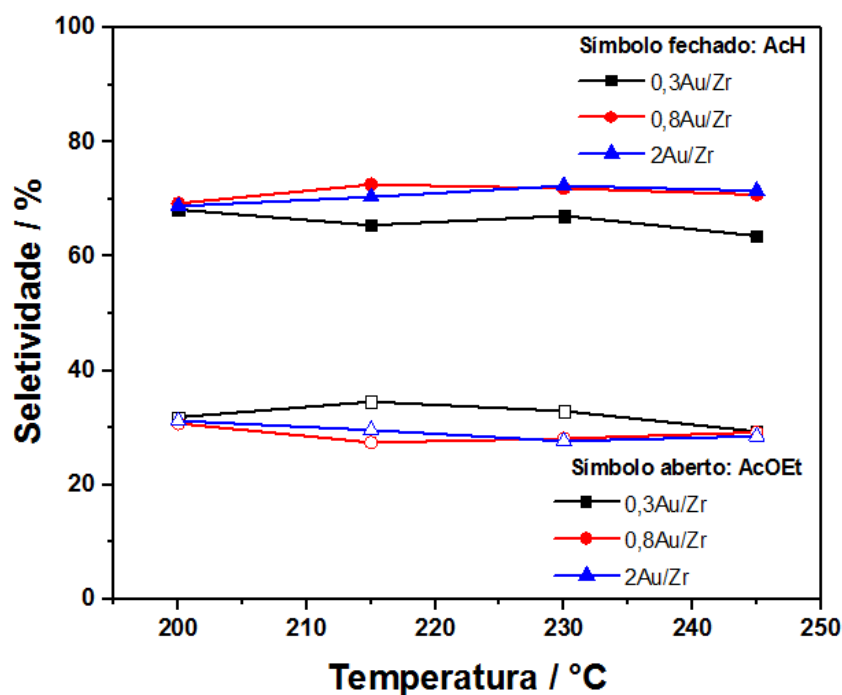


Figura 26 - Seletividades ao acetaldeído (AcH) e ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para as amostras 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr.

Fazendo-se uma análise da Tabela 10, nota-se que as massas de Au foram muito distintas para cada catalisador, sendo 0,00036 g para o 0,3Au/Zr, 0,00016 g para o 0,8Au/Zr e 0,002g para o 2Au/Zr. Porém, esses diferentes valores de massa proporcionaram conversões do etanol similares para os catalisadores com diferentes teores de Au, como mostra a Figura 25. Embora a atividade seja fortemente dependente do teor de Au, as seletividades para AcH e AcOEt foram independentes do conteúdo de Au, em todo o intervalo de temperatura reacional, com valores em torno de 70% para o AcH e em média 30% para o AcOEt, em toda a faixa de temperatura, para as três amostras em análise, Figura 26.

O fato de terem sido obtidas seletividades semelhantes ao AcH e ao AcOEt, nos três catalisadores, sugere que os sítios ativos para a formação dos dois produtos sejam exatamente os mesmos nas três amostras, ou seja, esses sítios ativos possuem a mesma natureza e ambas as reações, para formação de AcH e AcOEt, possivelmente apresentarão valores similares de energia de ativação aparente. Como as reações para a formação de AcH e AcOEt devem ocorrer seguindo diferentes caminhos, sendo a desidrogenação predominantemente na superfície do metal e o acoplamento preferencialmente na superfície do suporte e na interface metal-suporte, a similaridade para os sítios poderia ocorrer apenas quando uma fração de partículas de Au, com estrutura e morfologia muito específicas, fosse a fase ativa.

A fim de verificar a atividade dos catalisadores, calcularam-se as velocidades de formação aparente do AcH (r_{AcH}) e do AcOEt (r_{AcOEt}), que levam em conta a quantidade de metal presente na amostra. Os resultados estão dispostos na Figura 27 (a) e (b).

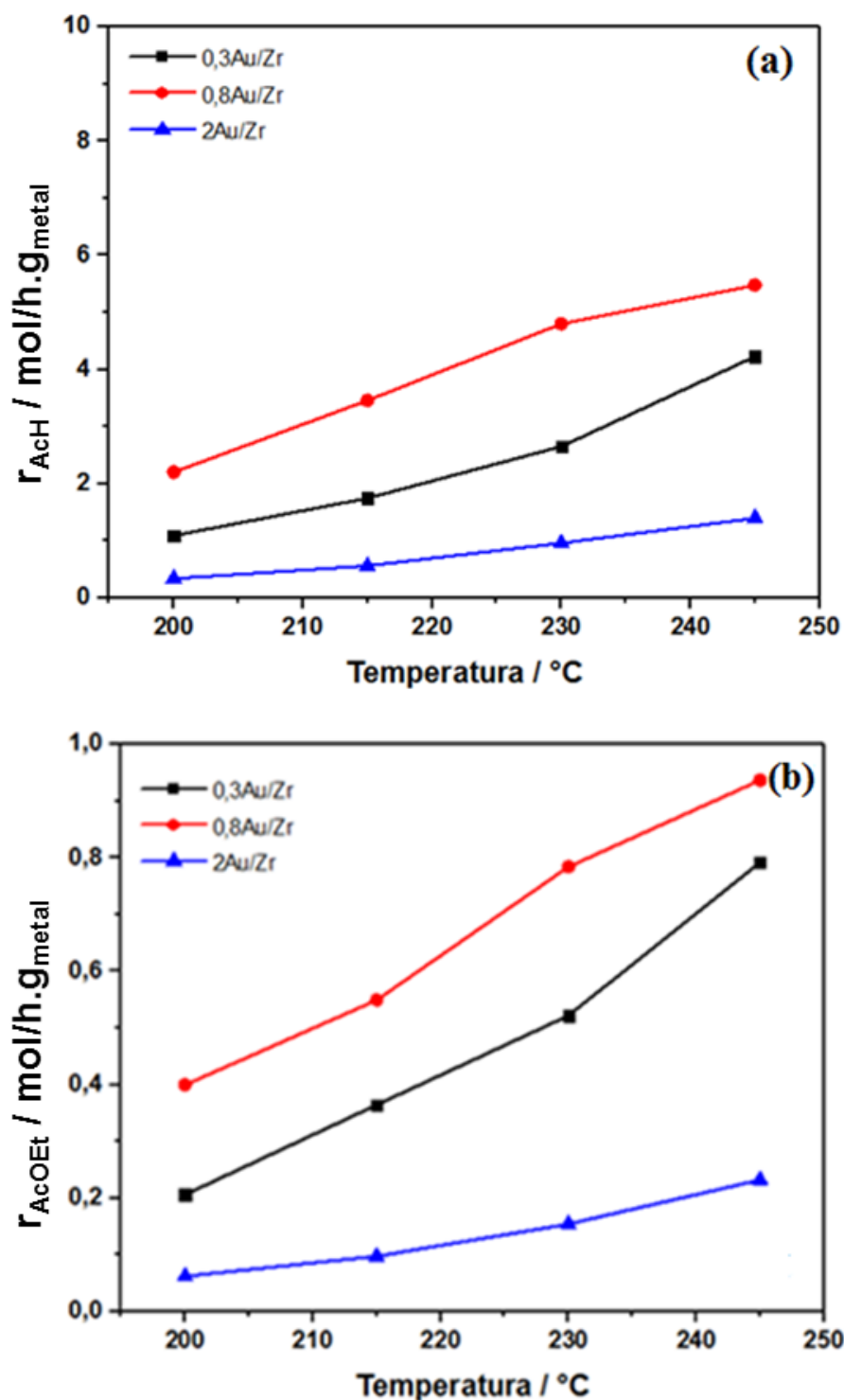


Figura 27 - (a) Velocidade de formação aparente do AcH (r_{AcH}) e (b) velocidade de formação aparente do AcOEt (r_{AcOEt}), nos catalisadores 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr.

Ao comparar os catalisadores utilizando-se o parâmetro velocidade de formação aparente dos produtos AcH e AcOEt, que leva em conta a massa de metal presente, nota-se que há grandes diferenças nos desempenhos catalíticos, como

mostra a Figura 27 (a) e (b), sendo a ordem decrescente de desempenho começando pelo 0,8Au/Zr, indo para o 0,3Au/Zr e finalizando com o 2Au/Zr.

Quando se tem baixo teor de Au (0,3 e 0,8%), o catalisador torna-se muito ativo para a formação do AcH, Figura 27 (a), devido à formação de partículas bem pequenas do metal, aproximadamente 2,2 nm para os dois catalisadores, mostrado pelas micrografias e histogramas da Figura 15 (a) e (b), e dispersas sobre o suporte, mostrado pelos difratogramas de raios X da Figura 14 e pelos mapeamentos químicos por EDS das Figuras 17 - 18. Quando o teor de Au é aumentado consideravelmente, de 0,8% para 2% em massa, o catalisador reduz drasticamente a velocidade para a formação de AcH, uma vez que as partículas do metal tornam-se maiores (3,1 nm, mostrado na Figura 15 (c)) e muito pouco ativas.

Grande parte da superfície do suporte ficará exposta diante desses baixos teores de metal (0,3% e 0,8% de Au em massa), portanto, a combinação desse fator com o fato de estar sendo formado bastante AcH, também torna esses catalisadores muito ativos para a formação do AcOEt, Figura 27 (b). Ao aumentar o teor de Au para 2% em massa, além das partículas tornarem-se maiores e pouco ativas, a superfície do suporte estará mais recoberta por metal e, conseqüentemente, o catalisador será menos ativo para a formação do AcOEt.

Analisando a Figura 27 (a) e (b), nota-se que o catalisador 0,8Au/Zr apresentou o melhor desempenho na formação tanto do AcH quanto do AcOEt, em todo o intervalo de temperatura analisado, enquanto o catalisador 2Au/Zr teve o menor desempenho para a formação de ambos os produtos, o que indica uma certa tendência em reduzir a atividade catalítica quando se aumenta muito o teor do Au.

Os dados apresentados acima possuem alguns pontos em comum com o estudo realizado por Ribeiro (2018), que utilizou catalisadores de Au/m-ZrO₂ com diferentes teores de Au, aplicados à mesma reação do presente trabalho. Os resultados de Ribeiro (2018) sugeriram que, à medida em que se aumenta o teor de Au (0,78% a 5% de Au, em massa), aumenta-se o recobrimento dos sítios ativos do suporte (m-ZrO₂), que foi comprovado pela diminuição da seletividade aos produtos de condensação aldólica do acetaldeído (metil-etil-cetona, crotonaldeído e acetona), uma vez que essa condensação depende dos sítios ativos do suporte, assim como há o aumento do tamanho da nanopartícula, mostrado por TEM, sendo, por exemplo, 1,7 nm para a amostra 3,74%Au/m-ZrO₂ e 2,1 nm para a amostra 5%Au/m-ZrO₂. Conseqüentemente, há uma queda na velocidade de formação aparente dos produtos

AcH e AcOEt devido a esse aumento do tamanho da nanopartícula e ao maior recobrimento do suporte (RIBEIRO, 2018).

Uma vez que foi perceptível que o catalisador de maior atividade para a formação do AcH é também o mais ativo para a produção do AcOEt, assim como o menos ativo para o AcH corresponde ao de menor atividade para o AcOEt, plotou-se um gráfico das razões entre as velocidades de formação do AcH e do AcOEt, em função da temperatura, para as três amostras, Figura 28.

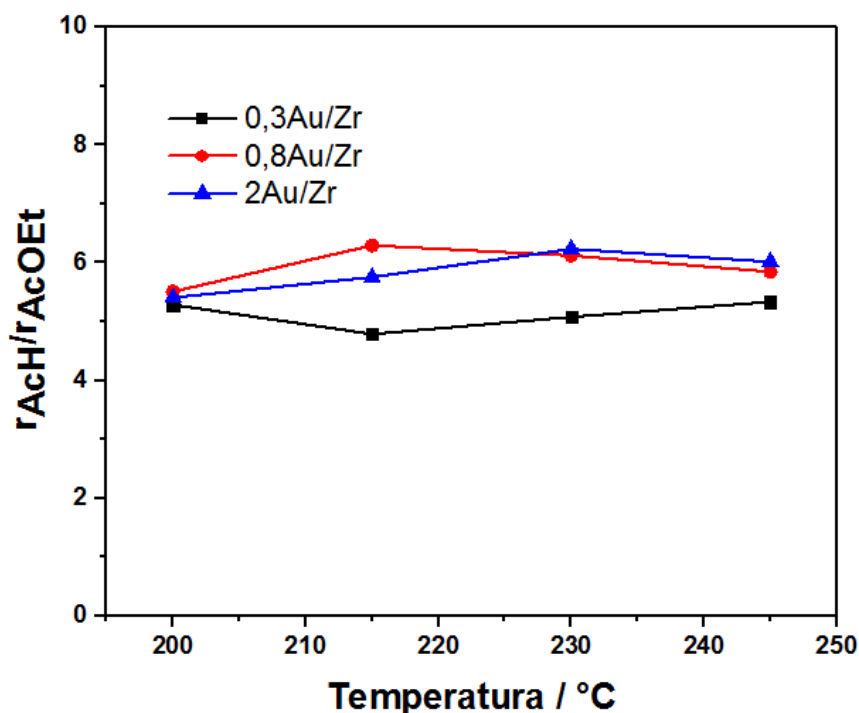


Figura 28 - Razão das velocidades aparente de formação do AcH e do AcOEt para as amostras 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr, em função da temperatura de reação.

A Figura 28 evidencia que a razão entre os valores de velocidade de formação do AcH e do AcOEt, para os três diferentes catalisadores, é muito semelhante, em todo o intervalo de temperatura. Isso, conforme descrito anteriormente, sugere que os sítios ativos são os mesmos em ambas as etapas da reação, ou seja, eles possuem a mesma natureza, em todas as amostras. Uma possibilidade para explicar este comportamento seria que uma pequena fração de partículas, com tamanho específico, é que apresenta atividade elevada. Assim, aumentando-se o teor de Au, aumenta-se o tamanho médio das partículas, contudo, as partículas observadas por TEM não poderiam ser as partículas ativas, pois quando se altera o teor altera-se a morfologia e a razão interface metal-suporte e superfície não é mantida. Além disso, conforme

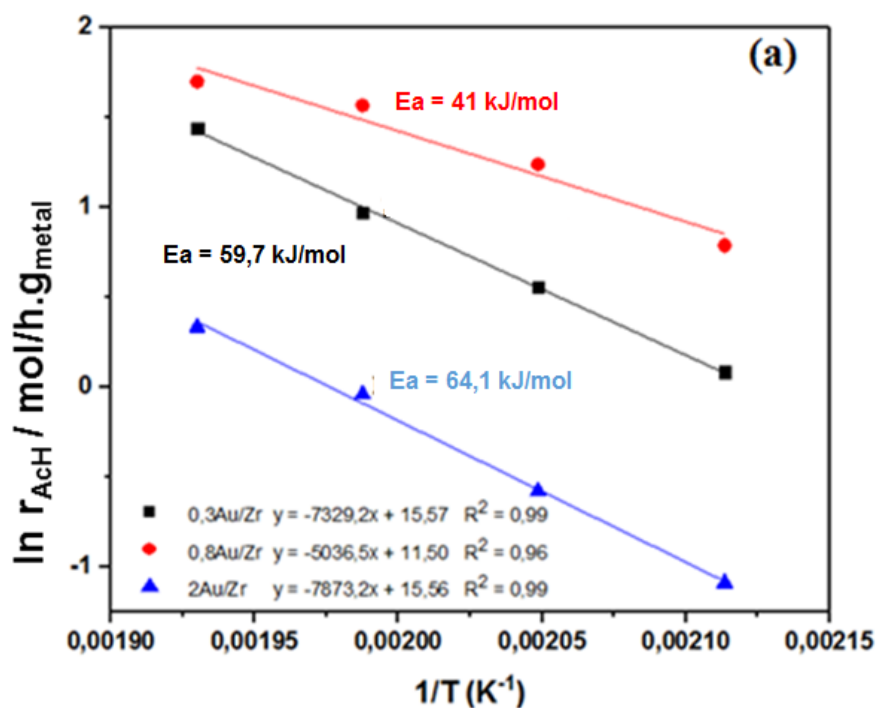
descrito anteriormente, as propriedades eletrônicas do Au são extremamente dependentes do tamanho de partícula. Considerando que estas partículas identificadas na microscopia apresentam propriedades eletrônicas diferentes e diferente razão superfície e interface metal-suporte, então seria impossível apresentarem as mesmas propriedades catalíticas para a reação de desidrogenação do etanol que ocorreria na superfície do Au e para a reação de formação do acetato de etila que ocorreria na interface metal-suporte. Alterando a carga de Au, algumas partículas muito pequenas, que possivelmente não foram resolvidas na microscopia, é que são responsáveis pela atividade do catalisador. Portanto, ao aumentar o número dessas partículas o catalisador torna-se mais ativo, porém a partícula ativa continua possuindo a mesma natureza em todas as amostras. Em resumo, a mudança da carga de Au altera o número de partículas ativas em cada amostra, mas a natureza dessas partículas continua sendo a mesma, já que as seletividades são semelhantes para o AcH e também se assemelham para o AcOEt.

Os catalisadores à base de Au possuem a seguinte característica: à medida em que se tem alta dispersão do metal e o tamanho de partícula torna-se reduzido, chega-se em um determinado confinamento no qual as propriedades eletrônicas são fortemente alteradas. Tal característica foi estudada por Miller et al. (2006), em que se mostrou que o aumento da dispersão do Au causa contração do comprimento da ligação Au-Au e essa contração é independente do tipo de suporte, pois os resultados são bastante semelhantes aos encontrados com partículas de Au não suportadas. Para partículas maiores que 4 nm, existe pouca alteração no comprimento da ligação metálica, enquanto nos catalisadores com dispersões próximas de 100% (cerca de 1 nm), a contração pode chegar a 0,015 nm. Além de uma contração na distância Au-Au com a diminuição do tamanho de partícula, identificou-se também uma diminuição da intensidade do branco da linha do espectro XANES, que é consistente com um aumento da densidade de elétrons em partículas pequenas.

Pela análise desse trabalho de Miller et al. (2006), pode-se dizer que a partir de um determinado tamanho de partícula ocorrerão mudanças consideráveis na distância de ligação Au-Au e, conseqüentemente, na atividade catalítica, ou seja, uma pequena mudança no tamanho da partícula será capaz de acarretar muitas alterações nas propriedades eletrônicas das nanopartículas, que refletirão na atividade do

catalisador. Isso pode ser uma justificativa das grandes variações de atividade observadas para as amostras 0,8Au/Zr (2,3 nm) e 2Au/Zr (3,1 nm).

Além desta análise dos tamanhos de partícula de Au, outro parâmetro calculado foi a energia de ativação aparente para a formação de acetaldeído (E_{aAcH}) e de acetato de etila (E_{aAcOEt}), pela linearização da equação de Arrhenius, descrita ao final da seção 4.4. A Figura 29 (a) e (b) representa, respectivamente, a E_{aAcH} e a E_{aAcOEt} , para cada amostra, assumindo-se a velocidade aparente de formação como sendo a própria constante cinética.



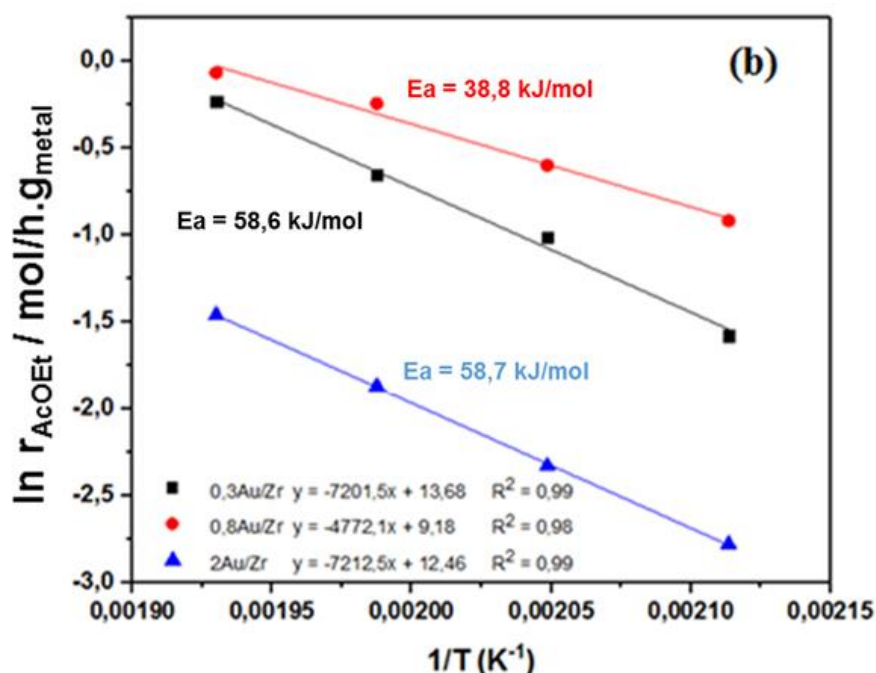


Figura 29 - Linearização da equação de Arrhenius: (a) energia de ativação aparente para formação do AcH e (b) energia de ativação aparente para formação do AcOEt, para os catalisadores 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr e 2Au/Zr.

A partir da análise da Figura 29 (a) e (b) pode-se inferir que as menores energias de ativação aparente para a formação do acetaldeído e do acetato de etila foram obtidas para o catalisador 0,8Au/Zr, $E_{a\text{AcH}} = 41,0 \text{ kJ/mol}$ e $E_{a\text{AcOEt}} = 38,8 \text{ kJ/mol}$. Isso mostra que o catalisador que apresentou maior atividade para a formação do AcH e do AcOEt apresentou também a menor energia de ativação aparente para a formação desses dois produtos.

Segundo Sato et al. (2013), uma menor energia de ativação aparente corresponde a uma velocidade de reação que é menos sensível ao aumento de temperatura, em que a reta da linearização da equação de Arrhenius tem uma inclinação menos acentuada, quando comparada a uma elevada energia de ativação aparente. Por exemplo, comparando-se os valores de velocidade de formação do AcH na menor e na maior temperatura, 200°C e 245°C, respectivamente, nota-se que houve um aumento de: 2,45 vezes para o catalisador 0,8Au/Zr; 3,8 vezes para o 0,3Au/Zr e 4,67 vezes para o 2Au/Zr, demonstrando claramente que uma menor E_a traduz uma menor resposta da velocidade ao aumento de temperatura. Para o AcOEt, também na maior e na menor temperatura, esses aumentos na velocidade aparente

de formação correspondem a 2,25 vezes para o 0,8Au/Zr; 4 vezes para o 0,3Au/Zr e 3,83 vezes para o 2Au/Zr.

Como a razão entre as velocidades de formação do AcH e do AcOEt não se altera com o aumento de temperatura, Figura 28, espera-se que as energias de ativação aparente sejam bastante próximas para a etapa de formação do AcH e do AcOEt. Essa suposição pode ser confirmada pela Figura 29 (a) e (b), na qual as energias de ativação são diferentes entre os catalisadores, porém são iguais para a formação do AcH e do AcOEt em um mesmo catalisador. Para exemplificar, a energia de ativação aparente para a formação do AcH para o catalisador 0,8Au/Zr foi igual a 41 kJ/mol e a energia de ativação aparente para o AcOEt nesse mesmo catalisador foi igual a 38,8 kJ/mol, demonstrando a similaridade dos valores em uma mesma amostra.

5.2.5. Catalisador monometálico de Cu (4Cu/Zr) e catalisadores bimetálicos de AuCu preparados por DPNaOH (0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr)

Esta seção será dedicada a avaliar o efeito da adição de diferentes teores de Au ao catalisador 4Cu/Zr. Preparou-se uma amostra monometálica de Cu (4% em massa) e foram adicionados diferentes teores de Au (0,3%, 0,8% e 2%) a esse catalisador, obtendo-se, portanto, os bimetálicos 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.

Os testes catalíticos de desidroacoplamento do etanol a acetato de etila foram realizados nas mesmas condições adotadas para os catalisadores monometálicos de Au, descritas na seção 5.2.4.

Os resultados de conversão do etanol e seletividade aos produtos AcH e AcOEt, em função da temperatura reacional, estão dispostos na Figura 30 e na Figura 31, respectivamente. Os valores de massa de catalisador, massa de metal, vazão de He, vazão de etanol e W/F para as amostras 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr, em todas as temperaturas de reação, estão mostrados na Tabela 11.

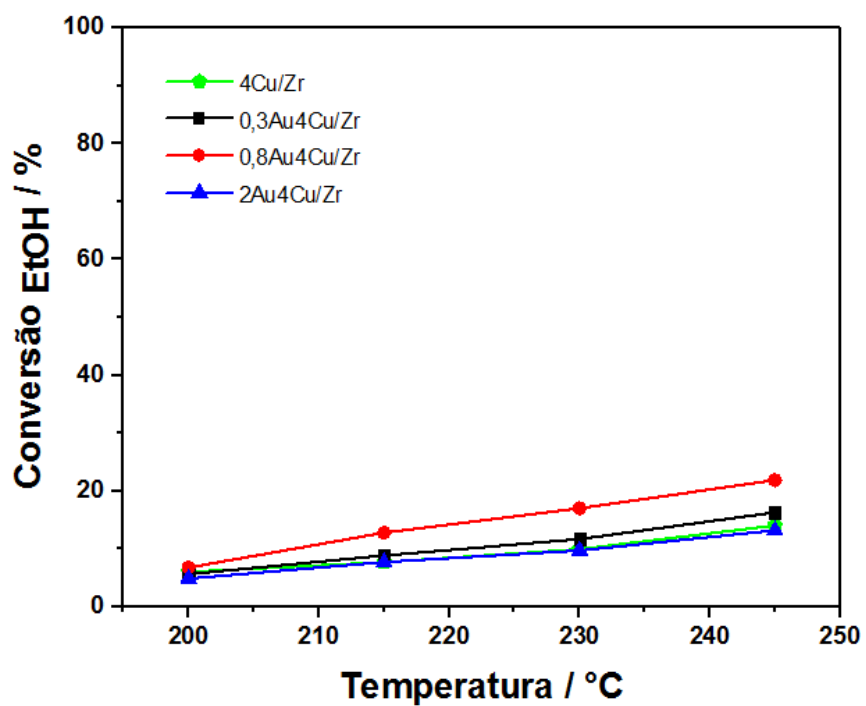


Figura 30 - Conversão do etanol em função da temperatura de reação para os catalisadores 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.

Ressalta-se que aqui também foram obtidas baixas conversões do etanol, a fim de evitar influência de efeitos difusivos, sendo a conversão em torno de 6% na menor temperatura e 16% na maior temperatura, para todas as amostras.

Tabela 11 - Dados de massa de catalisador, massa de metal, vazão de He, vazão de etanol e W/F para as amostras 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr, em todas as temperaturas de reação

Amostra	T _{reação} (°C)	Conversão (%)	m _{catalisador} (g)	m _{metal} (g)	Vazão He (mL/min)	Vazão EtOH (mol/s)	W/F (g.s/mol)
4Cu/Zr	200	6,04	0,01	0,00040	17	9,75 x 10 ⁻⁷	10258,0
	215	7,70	0,01	0,00040	49	2,80 x 10 ⁻⁶	3569,1
	230	9,93	0,01	0,00040	51	2,92 x 10 ⁻⁶	3427,3
	245	14,07	0,01	0,00040	64	3,66 x 10 ⁻⁶	2731,7
0,3Au4Cu/Zr	200	5,63	0,01	0,00043	39	2,23 x 10 ⁻⁶	4485,9
	215	8,86	0,01	0,00043	57	3,27 x 10 ⁻⁶	3062,4
	230	11,68	0,01	0,00043	77	4,41 x 10 ⁻⁶	2267,2
	245	16,31	0,01	0,00043	77	4,41 x 10 ⁻⁶	2267,2
0,8Au4Cu/Zr	200	6,77	0,02	0,00096	33	1,89 x 10 ⁻⁶	10591,3
	215	12,79	0,02	0,00096	44	3,66 x 10 ⁻⁶	7950,7
	230	17,01	0,02	0,00096	64	3,66 x 10 ⁻⁶	5463,3
	245	21,87	0,02	0,00096	86	4,92 x 10 ⁻⁶	4063,4
2Au4Cu/Zr	200	4,87	0,02	0,00100	50	2,86 x 10 ⁻⁶	6985,2
	215	7,69	0,02	0,00100	60	3,43 x 10 ⁻⁶	5824,5
	230	9,71	0,02	0,00100	70	4,01 x 10 ⁻⁶	4989,4
	245	13,18	0,02	0,00100	80	4,58 x 10 ⁻⁶	4365,8

A Tabela 11 mostra que para os catalisadores de Cu e AuCu as massas de metal também foram distintas, sendo 0,00040g, 0,00043g, 0,00096g e 0,00100g, respectivamente para as amostras 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr, proporcionando conversões similares para os quatro catalisadores. Isso é um possível indício de que as atividades das amostras para a formação do produto de interesse possivelmente serão distintas e isso mostrará os efeitos causados pela adição do Au ao catalisador de Cu.

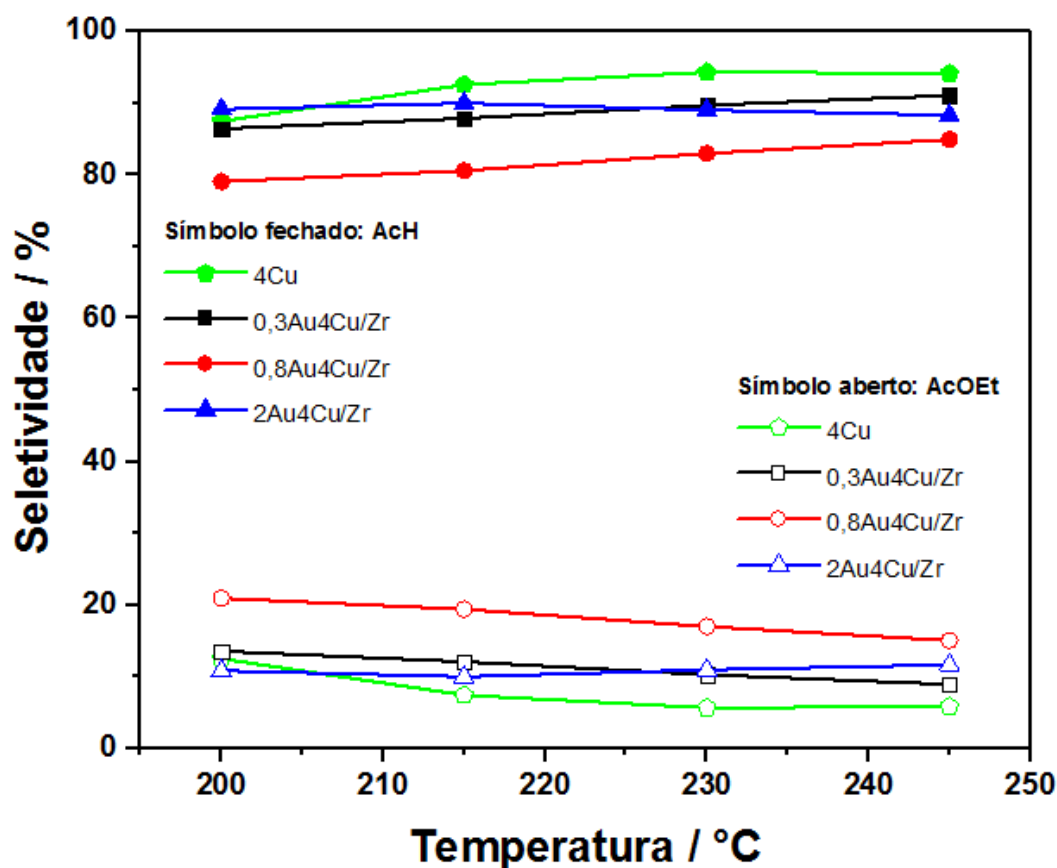


Figura 31 - Seletividade ao acetaldeído (AcH) e ao acetato de etila (AcOEt), em função da temperatura de reação, para as amostras 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.

A Figura 31 sugere que a adição de Au ao catalisador de Cu favoreceu a seletividade ao produto de interesse (AcOEt), já que houve aumento na seletividade dos bimetalíticos em relação ao monometálico de Cu. Portanto, para melhor avaliar o desempenho dos catalisadores, levando em consideração as diferentes massas de metal de cada amostra, calcularam-se as velocidades de formação aparente do AcH e do AcOEt, por grama de metal (Au + Cu), Figura 32 (a) e (b), respectivamente.

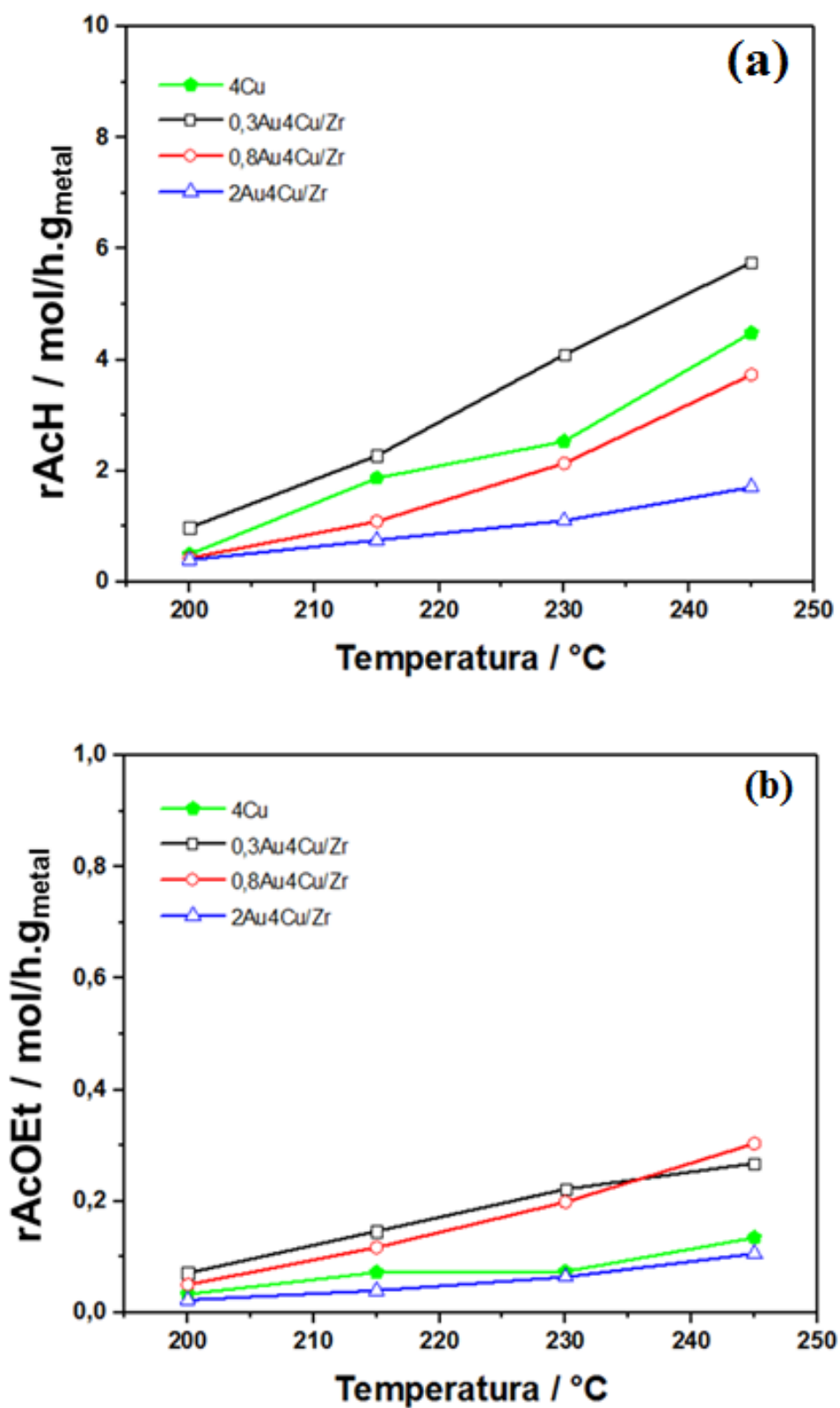


Figura 32 - (a) Velocidade de formação do AcH, por grama de metal (Au + Cu) e (b) velocidade de formação do AcOEt, por grama de metal (Au + Cu), para os catalisadores 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.

O que se pode inferir da análise da Figura 32 (a) e (b) é que, quando se adicionou um baixo teor de Au (0,3% m/m) ao catalisador 4Cu/Zr, a velocidade de formação aparente do AcH e do AcOEt aumentaram significativamente, sugerindo que foram gerados sítios bastante ativos para a formação de ambos os produtos. Possivelmente, essa elevada atividade está relacionada à formação de partículas pequenas e bem dispersas de Au (2,5 nm) sobre o suporte. Conforme mostraram os dados obtidos e descritos anteriormente para os catalisadores de Au, apenas uma pequena fração de cluster de Au é ativa para as reações de formação do AcH e do AcOEt, pois as pequenas partículas favorecem a formação do AcH na superfície do metal, além de fornecerem uma interface metal-suporte muito ativa e permitirem alta disponibilidade de sítios ativos da zircônia, o que contribui fortemente para a formação do AcOEt.

Ao aumentar o teor de Au para 2%, nota-se uma queda bastante acentuada na atividade para a formação dos dois produtos. Uma possível justificativa para esses resultados é que, ao adicionar altos teores de Au sobre o Cu, as partículas de Au tornam-se maiores e pouco ativas, o que desfavorece a atividade na superfície do metal, além de ser muito prejudicial à extensão da interface metal-suporte e recobrir o suporte, revelando que para os catalisadores bimetálicos o tamanho de partícula de Au também é determinante para a atividade. As micrografias e os histogramas foram apresentados anteriormente na Figura 15 (d), (e) e (f).

Os histogramas de distribuição de diâmetro de partículas mostraram que o aumento do teor de Au foi também acompanhado pelo aumento do tamanho médio de partícula (0,3Au4Cu/Zr = 2,5 nm; 0,8Au4Cu/Zr = 3,07 nm; 2Au4Cu/Zr = 4,07 nm), mesma tendência observada para os catalisadores monometálicos de Au, o que possivelmente causou redução da atividade catalítica dos catalisadores.

Realizaram-se cálculos das energias de ativação aparente para a formação dos produtos AcH (E_{aAcH}) e AcOEt (E_{aAcOEt}), em todas as amostras de Cu, e os resultados estão dispostos na Figura 33 (a) e (b), respectivamente.

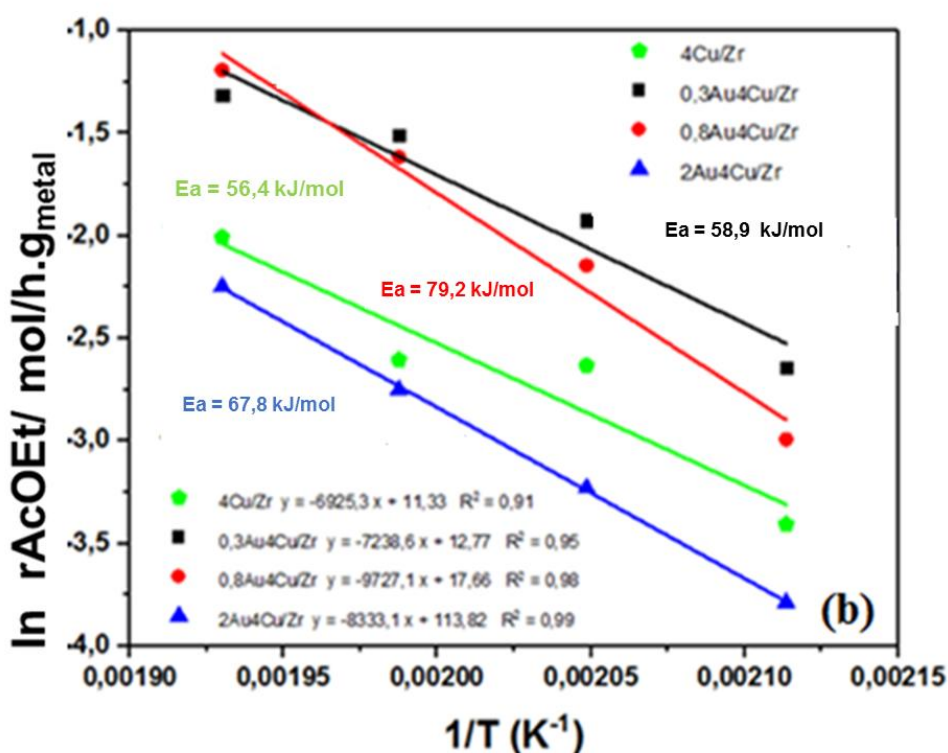
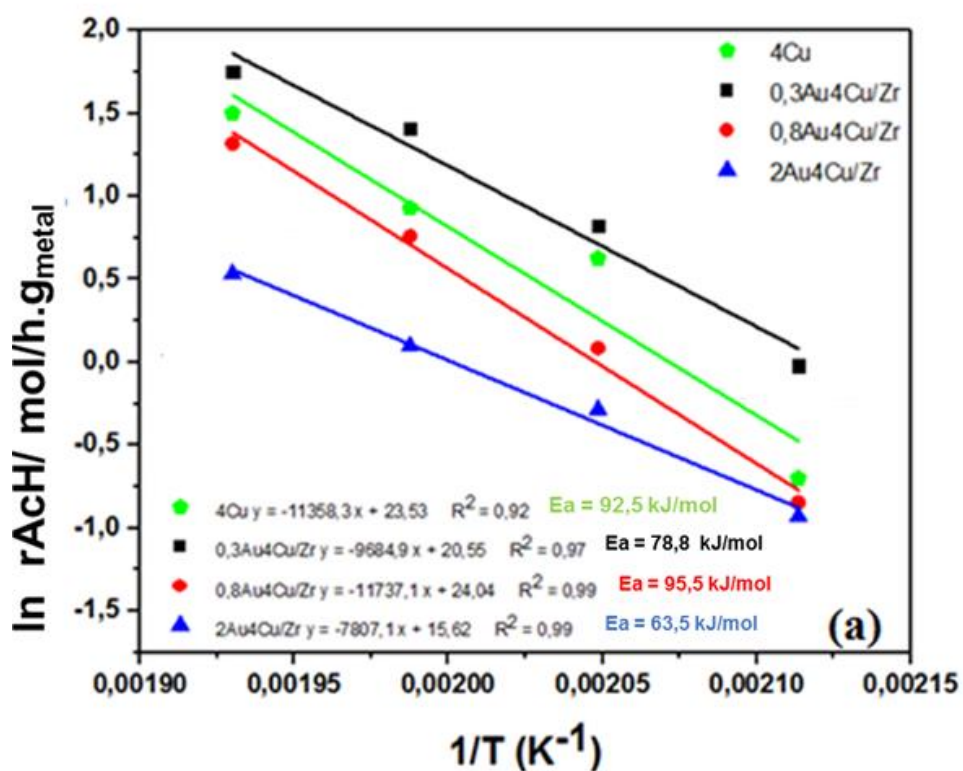


Figura 33 - Linearização da equação de Arrhenius: (a) energia de ativação aparente para formação do AcH e (b) energia de ativação aparente para formação do AcOEt, para os catalisadores 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.

Em termos de energia de ativação aparente para a formação do produto AcH, Figura 33 (a), nota-se que os catalisadores 0,8Au4Cu/Zr e 4Cu/Zr apresentaram as maiores energias de ativação, 95,5 kJ/mol e 92,5 kJ/mol, respectivamente, e esses valores elevados são traduzidos nos resultados de seletividade da Figura 31, em que para esses dois catalisadores houve maior variação de seletividade em resposta ao aumento da temperatura reacional. Já os catalisadores 0,3Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr apresentaram menor variação de seletividade com o aumento de temperatura por terem energias de ativação menores para a formação do acetaldeído, 78,9 kJ/mol e 63,5 kJ/mol, respectivamente.

Em relação ao acetato de etila, Figura 33 (b), o catalisador 0,8Au4Cu/Zr também mostrou maior variação de seletividade com o aumento de temperatura e esse resultado está em conformidade com o maior valor de energia de ativação encontrado, 79,2 kJ/mol. Já para as amostras 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr os valores de energia de ativação aparente foram próximos e esse resultado está expresso na variação semelhante de seletividade em função do aumento de temperatura.

Além disso, na tentativa de compreender a configuração dos sistemas bimetálicos e também avaliar o efeito da adição de Au, calculou-se a velocidade de formação aparente do AcH em função apenas da massa de Cu, ao invés da massa total de metal. Ressalta-se que apenas a velocidade de formação do AcH está sendo levada em conta para esta análise pois esta etapa da reação depende unicamente da superfície do metal, sem efeitos de interface e da superfície do suporte, o que possibilita prever o efeito do Au. O resultado está disposto na Figura 34 (a) e (b), por grama de metal (Au + Cu) e por grama apenas de Cu, respectivamente.

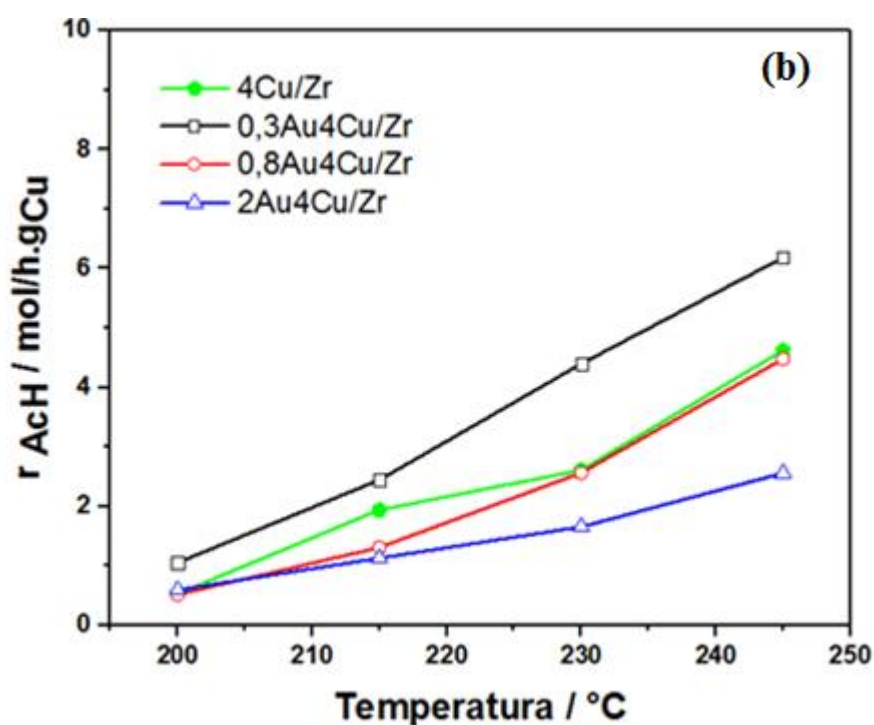
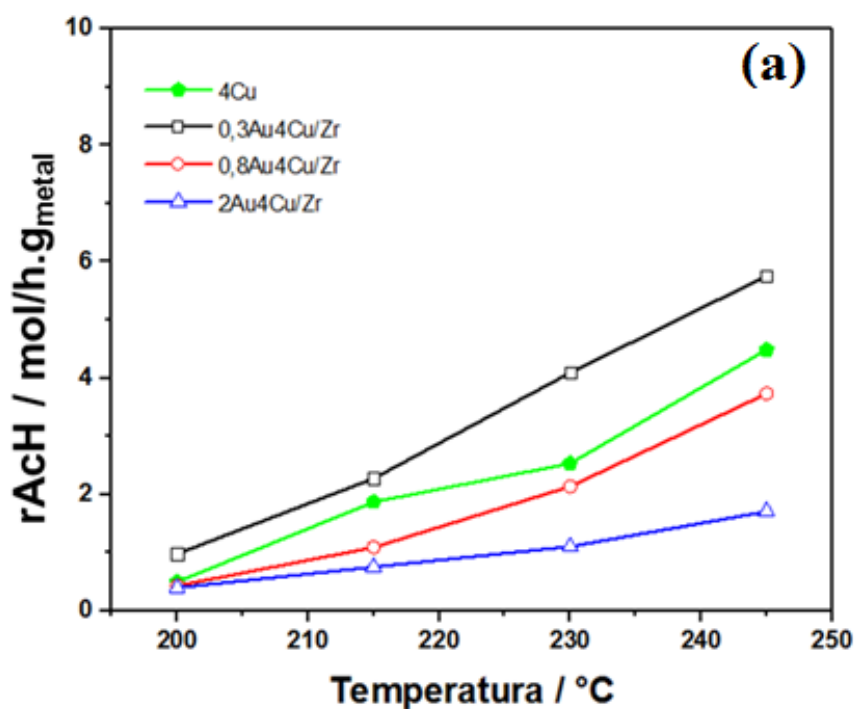


Figura 34 - (a) Velocidade de formação do AcH, por grama de metal (Au + Cu) e (b) velocidade de formação do AcH, por grama de Cu, para os catalisadores 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr.

O intuito de calcular as velocidades de formação aparente do AcH por massa apenas de Cu foi avaliar o efeito da adição do Au no catalisador de 4Cu/Zr e também

sugerir uma possível configuração para os metais de acordo com esse efeito causado pelo Au. Analisando a Figura 34 (a) e (b), nota-se que para o catalisador com menor teor de Au ($0,3\text{Au}_4\text{Cu/Zr}$) houve um acréscimo da velocidade ao dividir apenas pela massa de Cu. Isso é um indício de que há partículas de Au bastante dispersas e muito ativas e, portanto, está havendo contribuição do Au e do Cu para a atividade do catalisador. Para o catalisador $0,8\text{Au}_4\text{Cu/Zr}$, nota-se que a atividade catalítica praticamente se igualou à do 4Cu/Zr , sugerindo que as partículas de Au não contribuem para a atividade do catalisador, mas também não são prejudiciais à atividade do Cu. Já para o catalisador $2\text{Au}_4\text{Cu/Zr}$, o que se nota é que, ao dividir pela massa de Cu, a atividade desse catalisador permaneceu inferior à do 4Cu/Zr , sugerindo que possivelmente está havendo recobrimento de sítios ativos do Cu por partículas de Au inativas, o que faz reduzir a atividade e sugere que, possivelmente, formou-se uma liga de superfície causando efeito negativo à atividade desse catalisador. Em resumo, um baixo teor de Au fornece partículas muito ativas, porém, à medida em que se aumenta o teor do metal, inicia-se um processo de recobrimento do Cu, sendo possível haver dois efeitos: não interferir na atividade do Cu, como foi o caso do $0,8\text{Au}_4\text{Cu}$, ou pode ter efeito negativo de redução da atividade, como foi o caso do $2\text{Au}_4\text{Cu/Zr}$.

Como já foi mostrado anteriormente na revisão da literatura, quando se está investigando um sistema bimetálico, a atividade modificada proporcionada pelo sistema pode ser descrita pela mudança no centro da banda-d. Essa quantidade foi calculada e tabulada, por Ruban et al. (1997), para uma variedade de metais sobre substratos de metal de transição, Figura 9. Mostrou-se também que a composição da superfície do sistema bimetálico é baseada na energia de segregação e na energia de mistura. De acordo com as Figuras 10 - 11, apresentadas na revisão bibliográfica, quando o Au é adicionado ao substrato Cu, tem-se que $a_{\text{mistura}} > 0$ e $a_{\text{segr}} < 0$, o que fornece uma configuração na qual os átomos adsorvidos formam uma liga de superfície. Usando esses cálculos, é possível prever um comportamento do sistema, no entanto, é importante ressaltar que as partículas de Cu apresentam uma estrutura formada por um núcleo de átomos de Cu e na superfície espécies de Cu^+ (Caldas et al., 2017), assim podem existir outras fases ordenadas mais estáveis, além da atmosfera de reação poder acarretar mudança da previsão feita pelos cálculos.

Pela Figura 9, o Au possui energia do centro da banda-d igual a -3,56 eV e o Cu -2,67 eV, ou seja, esses valores indicam que a densidade eletrônica no nível de Fermi é muito baixa para ambos os metais. Ao adicionar o Au ao Cu, ocorrerá diminuição de energia entre o centro da banda-d e o nível de Fermi, causando aumento da densidade eletrônica do sistema, -1,96eV. Com o aumento da densidade eletrônica, espera-se que a formação de liga no catalisador bimetálico forneça maior atividade que os respectivos monometálicos. Porém, para o catalisador 2Au4Cu/Zr, que seria a amostra com maior probabilidade de formação liga de superfície, houve diminuição da atividade do sistema bimetálico. Uma possível justificativa seria que as partículas de Cu apresentam uma estrutura formada por um *core* de Cu com um recobrimento parcial de oxigênio e o aumento da densidade eletrônica do sistema, com a adição do Au ao Cu, pode ter ocasionado aumento da reatividade com o oxigênio e isso fez surgir novos efeitos que influenciaram a queda da atividade global do sistema. Embora seja esperado que o deslocamento do centro da banda-d aumente a densidade eletrônica com a formação da liga, podem ter ocorrido mudanças na estrutura das nanopartículas de Cu e de Au que causaram efeito negativo à atividade.

Sugere-se então que o Au adicionado ao Cu, no teor de 2% m/m de Au, fez diminuir a atividade do Cu, possivelmente devido ao fato de estar havendo recobrimento dos sítios ativos do Cu, formando espécies inativas e causando efeito negativo, como foi o caso do 2Au4Cu/Zr, ou não causando efeito, como foi para o 0,8Au4Cu/Zr, para a formação do AcH.

Para avaliar possíveis mudanças na natureza dos sítios ativos dos catalisadores bimetálicos, plotou-se a razão das velocidades de formação do AcH e do AcOEt para todas as amostras, incluindo os catalisadores monometálicos de Au e de Cu e os bimetálicos AuCu, Figura 35.

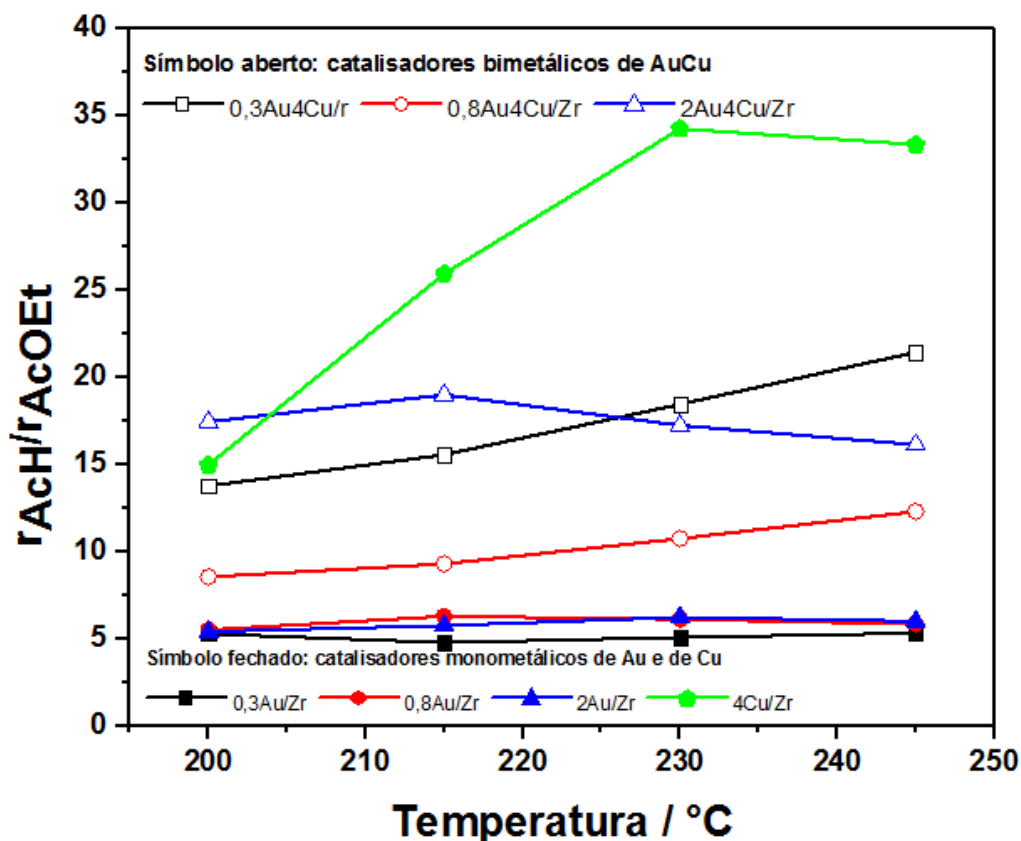


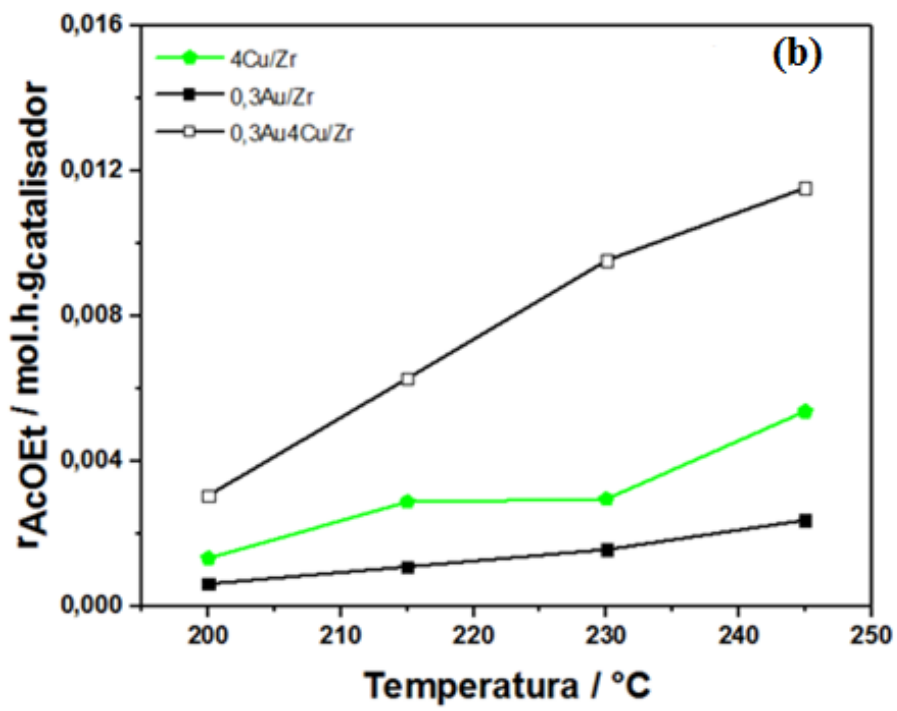
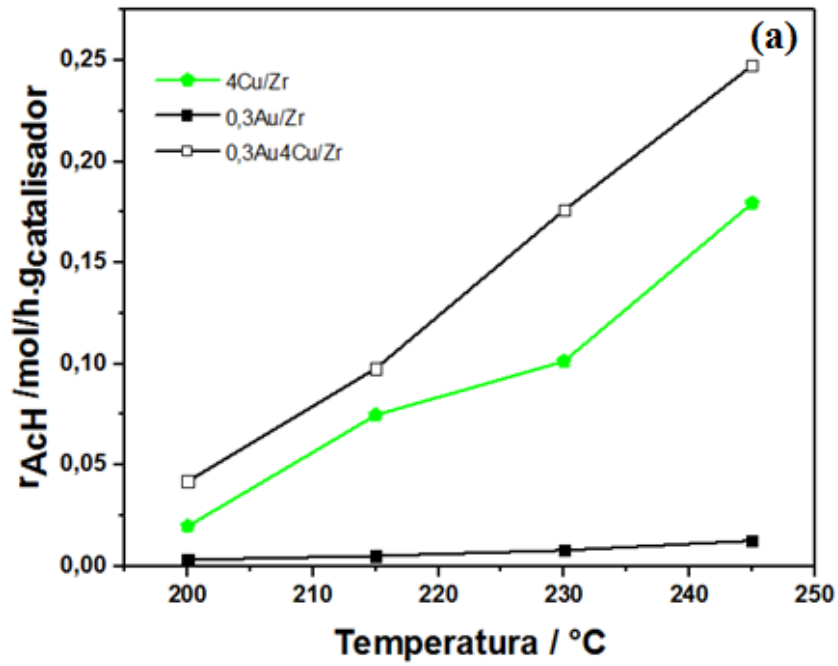
Figura 35 - Razão das velocidades de formação do AcH e do AcOEt para as amostras 0,3Au/Zr, 0,8Au/Zr, 2Au/Zr, 4Cu/Zr, 0,3Au4Cu/Zr, 0,8Au4Cu/Zr e 2Au4Cu/Zr, em função da temperatura de reação.

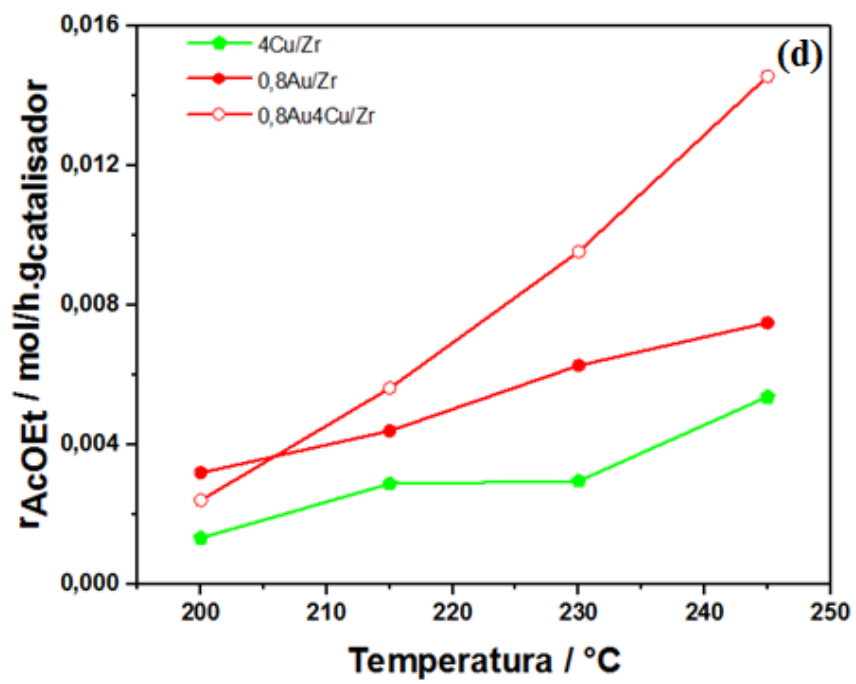
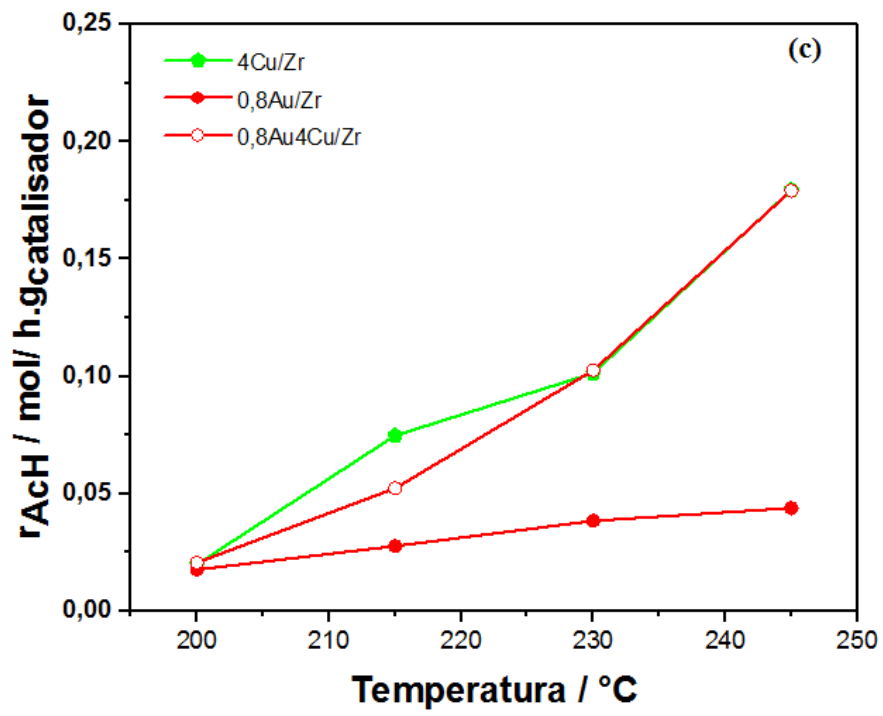
A Figura 35 mostra que o catalisador 0,8Au4Cu/Zr está muito próximo aos catalisadores monometálicos de Au, evidenciando que a atividade dos sítios de Au é dominante nessa amostra. Observa-se que, para os catalisadores contendo Au, a razão entre as velocidades para AcH e AcOEt são constantes com a temperatura, enquanto para os catalisadores de Cu o comportamento é distinto. Esse resultado sugere que a energia de ativação para ambas as reações, tanto a formação do AcH quanto do AcOEt, é a mesma sobre o catalisador monometálico de Au, ou seja, as duas reações apresentam o mesmo intermediário na etapa dominante. Para os catalisadores de Cu, as energias de ativação aparente são diferentes, e para a etapa de desidrogenação a energia é maior que aquela para a formação do AcOEt, sugerindo caminhos reacionais e intermediários distintos para as reações. Já o catalisador 2Au4Cu/Zr se aproxima mais do monometálico de Cu, sugerindo que nessa amostra os sítios ativos de Cu são predominantes e que as partículas de Au formadas são inativas. Diante disso, pode-se inferir que a natureza dos sítios desses

bimetálicos é dada pela contribuição tanto do Cu quanto do Au, como havia sido discutido anteriormente.

Considerando-se que: i) as velocidades de formação do AcH e do AcOEt são maiores nos catalisadores bimetálicos com baixo teor de Au do que a respectiva soma dos monometálicos; ii) a energia de ativação aparente para a formação do AcH é muito maior que aquela para a formação do AcOEt para os catalisadores de Cu; iii) a energia de ativação aparente para a formação do AcH nos catalisadores de Au é menor que para os catalisadores de Cu, seria razoável supor a existência de efeito *spillover* de intermediários de desidrogenação e formação do AcOEt (desidrogenação na superfície das partículas de Au para as partículas de Cu). Contudo, ensaios de atividade usando-se mistura física dos catalisadores à base de Au e Cu deveriam ser feitas para uma comprovação, deixando assim como sugestão de ensaios futuros.

Uma análise feita em função da massa de metal presente na amostra proporciona uma avaliação em termos de sítios ativos dos metais. Porém, para avaliar o desempenho de todos os catalisadores em estudo, incluindo monometálicos e bimetálicos, e dizer se houve efeito benéfico da adição do Au ao 4Cu/Zr para a formação dos produtos AcH e AcOEt, é necessário realizar o cálculo de velocidade aparente de formação por grama de catalisador. Para tanto, esses valores estão representados na Figura 36 (a) AcH: 4Cu/Zr, 0,3Au/Zr e 0,3Au4Cu/Zr, (b) AcOEt: 4Cu/Zr, 0,3Au/Zr e 0,3Au4Cu/Zr, (c) AcH: 4Cu/Zr, 0,8Au/Zr e 0,8Au4Cu/Zr, (d) AcOEt: 4Cu/Zr, 0,8Au/Zr e 0,8Au4Cu/Zr, (e) AcH: 4Cu/Zr, 2Au/Zr e 2Au4Cu/Zr e (f) AcOEt: 4Cu/Zr, 2Au/Zr e 2Au4Cu/Zr.





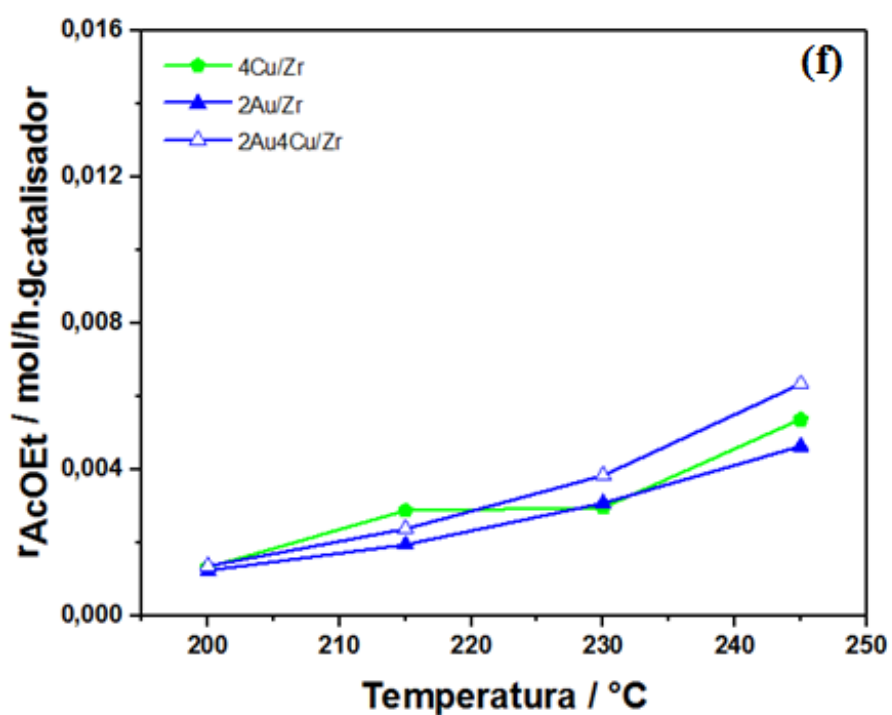
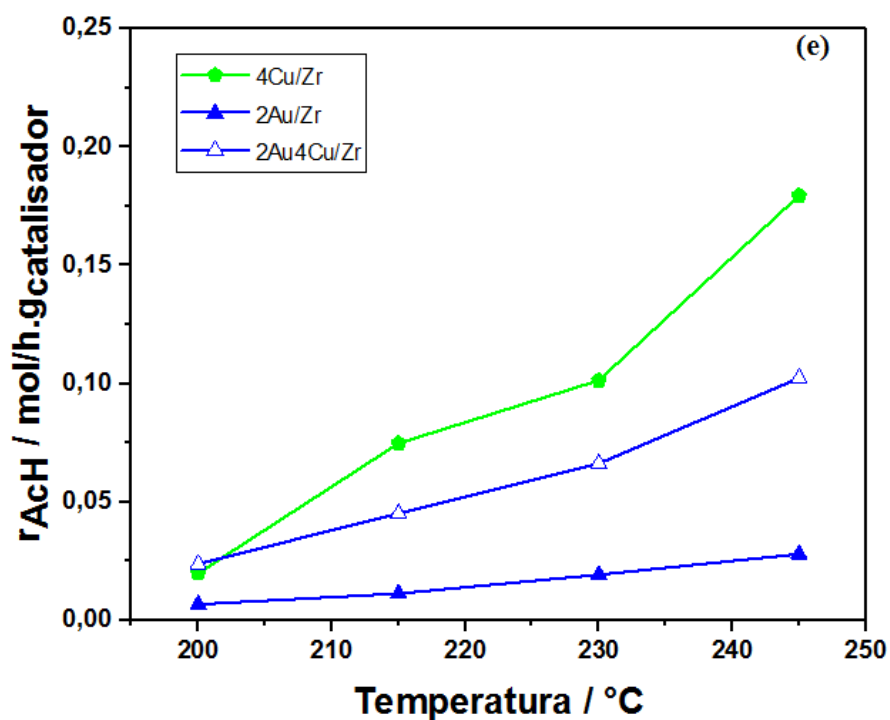


Figura 36 - Velocidade de formação aparente, por grama de catalisador: (a) AcH: 4Cu/Zr, 0,3Au/Zr e 0,3Au4Cu/Zr, (b) AcOEt: 4Cu/Zr, 0,3Au/Zr e 0,3Au4Cu/Zr, (c) AcH: 4Cu/Zr, 0,8Au/Zr e 0,8Au4Cu/Zr, (d) AcOEt: 4Cu/Zr, 0,8Au/Zr e 0,8Au4Cu/Zr, (e) AcH: 4Cu/Zr, 2Au/Zr e 2Au4Cu/Zr e (f) AcOEt: 4Cu/Zr, 2Au/Zr e 2Au4Cu/Zr.

Os resultados obtidos para a formação do AcH e do AcOEt, por grama de catalisador, revelam que um aumento de apenas 7,5% na massa total de metal, ou seja, a adição de 0,3% m/m de Au ao 4Cu/Zr, Figura 36 (a) e (b), proporcionou um impacto bastante positivo na velocidade de formação aparente desses produtos, demonstrando que esse catalisador bimetálico 0,3Au4Cu/Zr, com pequena quantidade de Au, é muito favorável à formação do produto de interesse, AcOEt. Ao aumentar para 0,8% o teor de Au adicionado, Figura 36 (d), nota-se que a atividade do bimetálico 0,8Au4Cu/Zr também é superior aos respectivos monometálicos, evidenciando que a adição do Au ao 4Cu/Zr foi também benéfica neste caso. Já com relação à formação do AcH esse catalisador proporcionou uma atividade muito semelhante ao do 4Cu/Zr, Figura 36 (c), o que mostra que o Au não está contribuindo para a atividade do catalisador. Porém, ao adicionar 2% de Au ao 4Cu/Zr, a atividade do bimetálico 2Au4Cu/Zr não apresentou melhoria em relação aos monometálicos, mostrando que esse teor de Au adicionado ao 4Cu/Zr não proporcionou vantagens à formação do AcOEt. Com relação à formação do AcH, o catalisador bimetálico torna-se inferior ao 4Cu/Zr. Pode-se dizer então que, para a formação do AcOEt, o aumento da quantidade de metal pode ter reduzido a contribuição do suporte para o acoplamento, porém, como a atividade do catalisador 2Au4Cu/Zr ficou muito próxima ao 4Cu/Zr, sugere-se que, aparentemente, a deposição do Au sobre o Cu não causou efeito marcante nas reações de interface. Mas é importante destacar que os efeitos de interface, necessários à essa etapa da reação, são extremamente dependentes do tipo de metal, sendo o Au muito mais ativo que o Cu, e do tamanho da partícula, sendo as menores partículas de Au as de maior atividade.

Esta análise da velocidade de formação do AcOEt por grama de catalisador também permite avaliar os catalisadores em termos de dimensões do reator a ser utilizado, pois, por exemplo, caso a atividade por massa de catalisador de uma determinada amostra seja o dobro da atividade de uma outra amostra, tem-se que o reator a ser utilizado possuirá metade do volume. Portanto, em termos de projeto, o catalisador 0,3Au4Cu/Zr exigiria um reator de menor volume quando comparado aos respectivos catalisadores monometálicos de Au e Cu, pois o bimetálico forneceu atividades mais elevadas, demonstrando assim mais um benefício da adição de baixos teores Au ao Cu.

6. CONCLUSÕES

Foi possível preparar catalisadores de Au, Cu e AuCu bem dispersos, como indicam os resultados de difração de raios X e pelo mapeamento químico por EDS, o que é um fator de extrema importância para o desempenho catalítico desses materiais. Além disso, a análise das propriedades texturais, por fisissorção de N₂, revelou que a adição de diferentes teores de metal ao suporte não causou mudanças significativas na área específica, no volume de poros e no diâmetro de poros das amostras, em relação à área do suporte, mostrando que esses parâmetros provavelmente não interferiram na atividade dos catalisadores.

Os testes catalíticos, realizados em uma mesma base de conversão para todas as amostras, assim como a microscopia eletrônica de transmissão, mostraram que a atividade dos catalisadores monometálicos de Au é fortemente dependente do teor de Au, enquanto as seletividades mostraram-se independentes desse teor. Justificou-se que as seletividades similares poderiam ser devido à presença de sítios ativos de mesma natureza em todas as amostras analisadas e esses sítios provavelmente são partículas muito bem dispersas e de tamanho muito específico, que não foram detectadas na microscopia. Mostrou-se também que a razão das velocidades de formação do AcH e do AcOEt são bastante semelhantes e que as energias de ativação aparente calculadas mostraram valores semelhantes para as duas reações em um mesmo catalisador, o que também leva a acreditar que de fato os sítios ativos são os mesmos para as duas reações. O que tornaria um catalisador mais ativo que outro seria a maior quantidade desses sítios, porém a natureza do sítio permaneceria a mesma.

A análise das velocidades aparente de formação dos produtos AcH e AcOEt, por grama de metal, para os catalisadores bimetálicos, revelou que os sítios de Au são muito mais ativos e favoráveis à formação do produto de interesse do que o Cu, porém é necessário que se tenha alta dispersão do Au e partículas de tamanhos bastante reduzidos, pois à medida em que a partícula de Au se torna grande ocorre a perda de atividade e, além disso, nos bimetálicos, poderá ocorrer o recobrimento dos sítios ativos do Cu com conseqüente redução da atividade do catalisador. As energias de ativação calculadas para o AcH foram maiores que para o AcOEt, diferentemente do que foi obtido para os monometálicos de Au, sugerindo a existência de caminhos

reacionais e intermediários distintos e também justificando a não similaridade na razão entre as velocidades do AcH e do AcOEt.

De forma geral, os resultados obtidos evidenciam que as nanopartículas de Au de elevada dispersão, suportadas em zircônia monoclinica, apresentam resultados promissores para a reação de desidroacoplamento do etanol e ainda que a adição de pequenas quantidades de Au ao Cu causa mudanças significativas nas propriedades eletrônicas dos catalisadores bimetálicos, trazendo vantagens à produção do acetato de etila, quando existe a formação de pequenos *clusters* de Au, pois à medida em que as partículas tornam-se maiores, a adição de Au ao Cu torna-se prejudicial à atividade do catalisador.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que, em trabalhos futuros:

- Sejam feitas caracterizações *in situ* dos materiais, como por exemplo EXAFS para a amostra com maior teor de Au, para avaliar a formação de liga e identificar se houve aumento da concentração de oxigênio no sistema;
- Realizar novos testes catalíticos e ajustar os dados para o cálculo das energias de ativação aparente das amostras bimetálicas e do Cu;
- Testar um novo método de síntese que garanta a formação de liga metálica e refine ainda mais as propriedades dos catalisadores;
- Ensaio de atividade usando-se mistura física dos catalisadores à base de Au e Cu para uma comprovação da existência de efeito *spillover* de intermediários de desidrogenação e formação do AcOEt;
- Estudos mais aprofundados em outras técnicas de microscopia de alta resolução pra buscar estes pequenos clusters metálicos de Au que não foram identificados e que possivelmente são os grandes responsáveis pela atividade dos catalisadores;
- Estudos da estabilidade das nanopartículas de Au bem dispersas em outros suportes, para avaliar a estabilidade destas partículas muito ativas e efeitos de interface;
- Mudar o teor de Cu pra avaliar se um menor grau de recobrimento de Cu também poderia melhorar a seletividade ao AcOEt;
- Fazer partículas coloidais de Au com exatamente o mesmo tamanho e composição, pois assim seria possível realmente comprovar que na deposição-precipitação formam-se algumas partículas muito ativas, comparando a atividade por teor metálico em ambos os métodos de preparação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAD, A.; CORMA, A.; GARCIA, H. Catalyst parameters determining activity and selectivity of supported gold nanoparticles for the aerobic oxidation of alcohols: the molecular reaction mechanism. **Chemistry: A European Journal**, v.14, p. 212–222, 2008.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/>. Acesso em 15 de outubro de 2017.

BRACEY, C. L.; ELLIS, R.; HUTCHINGS, G. J. Application of copper – gold alloys in catalysis : current status and future perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 38. p. 2231–2243, 2009.

CALDAS, P. C. P.; GALLO, J. M. R.; LOPEZ- CASTILLO, A.; ZANCHET, D.; BUENO, J. M. C. The structure of the Cu-CuO sites determines the catalytic activity of Cu nanoparticles. **ACS Catalysis**, 2017.

CAROTENUTO, G; TESSER, R; SERIO, M. DI; SANTACESARIA, E. Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper / copper-chromite based catalyst. **Catalysis Today**, v. 203, p. 202–210, 2013.

CHANG, F. W.; OU, T. C.; ROSELIN, L. S.; CHEN, W. S; LAI, S. C.; WU, H. M. Chemical production of hydrogen by partial oxidation of methanol over bimetallic Au – Cu / TiO₂ – Fe₂O₃. **Journal of Molecular Catalysis A** , v. 313, p. 55–64, 2009.

CHAZIN, E. L. Ethyl Acetate (CAS No. 141-78-6). **Revista Virtual de Química**, v. 4, 2012.

COLLEY, S. W.; TABATABAEI, J.; WAUGH, K. C.; WOOD, M. A. The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr₂O₃ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 236, p. 21–33, 2005.

CHRISTENSEN, A.; RUBAN, A. V.; STOLTZE, P.; JACOBSEN, K. W.; SKRIVER, H. L.; NÛRSKOV, J. K. **Physical Review B**, v.56, p. 10, 1996.

DELANNOY, L.; THRIMURTHULU, G.; REDDY, P. S.; LOUIS, C. Selective hydrogenation of butadiene over TiO₂ supported copper, gold and gold–copper catalysts prepared by deposition–precipitation. **Royal Society of Chemistry**, v.16, p. 26514–26527, 2014.

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

FRANCKAERTS, J.; FROMENT, G. F. Kinetic study of the dehydrogenation of ethanol. **Chemical Engineering Science**, v. 19, p. 807–818, 1964.

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 / ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 26–37, 2014.

FREITAS, I.C.; GALLO, J.M.R.; BUENO, J. M. C.; MARQUES, C. M. P. The effect of Ag in the Cu / ZrO₂ performance for the ethanol conversion. **Topics in Catalysis**, v. 59, p. 357–365, 2016.

FREITAS, I. C. Formação de acetato de etila a partir do etanol sobre catalisadores de Cu/ZrO₂: Efeito da carga de cobre nas propriedades físicas e catalíticas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos, 2010.

GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; JOY, D.C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3. ed., Kluwer New York. 2003

GUAN, Y.; HENSEN, E. J. M. Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: The effect of the gold particle size and the presence of oxygen. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, p. 49-56, 2009.

HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. **Chemistry Letters**, v. 16, p. 405, 1987.

HUTCHINGS, G. J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 96, p. 292, 1985.

INUI, K.; KURABAYASHI, T.; SATO, S.; ICHIKAWA, N. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 216, p. 147–156, 2004.

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. **Journal of Catalysis**, v. 212, p. 207–215, 2002b.

JAENICKE, S.; CHUAH, G. K.; RAJU, V.; NIE, Y. T. Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, p. 153–169, 2008.

KAMINSKI, P., ZIOLEK, M. Surface and catalytic properties of Ce-, Zr-, Au-, Cu-modified SBA-15. **Journal of Catalysis**, v. 312, p. 249–262, 2014.

KAMINSKI, P., ZIOLEK, M. Mobility of gold, copper and cerium species in Au, Cu/Ce, Zr-oxides and its impact on total oxidation of methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 328–341, 2016.

LARSEN, J.H.; CHORKENDORFF, I. From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts. **Surface Science Reports**, v. 35, p. 163–222, 1999.

MAGADZU, T.; YANG, J. H.; HENAO, J. D.; KUNG, M. C.; KUNG, H. H.; SCURRELL, M. S. Low-temperature water – gas shift reaction over Au supported on anatase in the presence of copper : EXAFS / XANES analysis of gold – copper ion mixtures on TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry**, 2017.

Merchant Research & Consulting Ltda, 2017. Disponível em: <https://mcgroup.co.uk/>. Acesso em 15 de outubro de 2017.

NAJAFISHIRTARI, S.; BRESCIA, R.; GUARDIA, P.; MARRAS, S.; MANNA, L.; COLOMBO, M. Nanoscale Transformations of Alumina-Supported AuCu Ordered Phase Nanocrystals and Their Activity in CO Oxidation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 4, p. 2154–2163, 2015.

PALMER, W. G. The catalytic activity of copper, part I. **Mathematical and Physical Character**, v.98, p.13-26, 1920.

POJANAVARAPHAN, C.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; GULARI, E. Catalytic activity of AuCu / CeO₂ -ZrO₂ catalysts in steam reforming of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 456, p. 135–143, 2013.

PRATI, L; VILLA, A. Gold catalysis: preparation, characterization and applications. Taylor & Francis Group, 2016.

REDINA, E. A.; GREISH, A. A.; MISHIN, I. V.; KAPUSTIN, G. I.; TKACHENKO, O. P.; KIRICHENKO, O. A.; KUSTOV, L. M. Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde over Au–Cu catalysts prepared by a redox method. **Catalysis Today**, 2014.

RIBEIRO, M. C. Catalisadores Au/m-ZrO₂ aplicados na conversão direta do etanol em acetato de etila: Efeitos das propriedades eletrônicas do ouro e do grau de recobrimento do suporte. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química -Universidade Federal de São Carlos, 2018.

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-ZrO₂ interfacial sites for ethanol conversion to ethyl acetate and methanol synthesis from CO₂ and H₂. **ACS Catalysis**, 2016.

RUBAN, A.; HAMMER, B.; STOLTZE, P.; SKRIVER, H. I.; NÛRSKOV, J. K. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 115, p. 421, 1997.

SANDOVAL, A.; LOUIS, C.; ZANELLA, R. Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au – Cu / TiO₂ catalysts prepared by deposition – precipitation with urea. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 141, p. 363–377, 2013.

SANTACESARIA, E.; CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; SERIO, M. D. Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 209–220, 2012.

SATO, A. G.; VOLANTI, D. P.; FREITAS, I. C.; LONGO, E.; BUENO, J.M.C. Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 122–126, 2012.

SATO, A. G.; VOLANTI, D. P.; MEIRA, D. M.; DAMYANOVA, S.; LONGO, E.; BUENO, J. M. C. Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 1–17, 2013.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Synergia. Rio de Janeiro, 2011.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5.ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. 697 ISBN 007-059239-X.

SUN, K.Q., S.W. LUO, S.W., XU, N., XU, B. Q. Gold nano-size effect in Au/SiO₂ for selective ethanol oxidation in aqueous solution. **Catalysis Letters**, v.124, p. 238–242, 2008.

Tecnai F20 Quick Reference Guide, Monash University, 2013.

TSUNOYAMA, H., SAKURAI, H., NEGISHI, Y., TSUKUDA, T. Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanoclusters for aerobic alcohol oxidation in water. **Journal of the American Chemical Society**. v. 127, p. 9374–9375, 2005.

TU, Y.; LI, C.; CHEN, Y. Effect of chromium promoter on copper catalysts in ethanol dehydrogenation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 59, p. 141–147, 1994.

WANG, C.; GARBARINO, G.; ALLARD, L. F.; WILSON, F.; BUSCA, G.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature dehydrogenation of ethanol on low-temperature dehydrogenation of ethanol on atomically dispersed gold supported on ZnZrOx. **ACS Catalysis**, 2015.

WANG, L.; ZHU, W.; ZHENG, D.; YU, X.; CUI, J.; JIA, M.; ZHANG, W.; WANG, Z. Direct transformation of ethanol to ethyl acetate on Cu/ZrO₂ catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v, 101, p. 365–375, 2010.

YAMAGUCHI, T. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support. **Catalysis Today**, v. 20, p. 199–217, 1994.

YAMAGUCHI, K., MIZUNO, N. Scope, kinetics, and mechanistic aspects of aerobic oxidations catalyzed by ruthenium supported on alumina. **Chemistry: A European Journal**, v. 9, p. 4353–4361, 2003.

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

ZANELLA, R. ; GIORGIO, S.; HENRY, C. R.; LOUIS, C. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.106, p. 7634–7642, 2002.

ZANOTELI, K.; FREITAS, J. C. C.; SILVA, P. R. N. Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. **Química Nova**, v. 37, p. 1657–1662, 2014.

ZHENG, N. F., STUCKY, G. D. One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals. **Journal of the American Chemical Society**. v. 128, p. 6550–6551, 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. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 334, p. 29–34, 2011.