



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Guilherme Goulart Gonzalez

**Ácido acético a partir de etanol na ausência de O₂ sobre
catalisadores de Cu, ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃**

Rio de Janeiro

2017

Guilherme Goulart Gonzalez

**Ácido acético a partir de etanol na ausência de O₂ sobre catalisadores de Cu,
ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Fátima Maria Zanon Zotin
Lúcia Gorenstin Appel

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

G643 Gonzalez, Guilherme Goulart
Ácido acético a partir de etanol na ausência de O₂ sobre catalisadores de Cu, ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃. / Guilherme Goulart Gonzalez. – 2017.
90 f.

Orientador: Fátima Maria Zanon Zotin
Coorientadora: Lúcia Gorenstin Appel

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Catalisadores – Teses. 2. Álcool – Teses. 3. Ácido acético - Teses I. Zotin, Fátima Maria Zanon II. Appel, Lúcia Gorenstin. – Teses. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 54-44

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Guilherme Goulart Gonzalez

**Ácido acético a partir de etanol na ausência de O₂ sobre catalisadores de Cu,
ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 07 de Junho de 2017

Orientadoras:

Prof.^a Dra. Fátima Maria Zanon Zotin
Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Lucia Gorenstin Appel
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Cristiane Assumpção Henriques
Instituto de Química - UERJ

Dr. Carlos René Klotz Rabello
CENPES - Petrobras

Dr. Alexandre Barros Gaspar
Instituto Nacional de Tecnologia – INT

Rio de Janeiro

2017

AGRADECIMENTOS

Às minhas orientadoras, Fátima Zotin e Lucia Appel, pela oportunidade, confiança, carinho e, sobretudo, por estarem sempre presentes, me incentivando e motivando a ser cada vez melhor.

Aos meus pais, Juiria e Alexandre, por todo amor e empenho em dar a mim e a meus irmãos todas as condições para que pudéssemos seguir nossos sonhos, por serem meus exemplos, meus guias, base de tudo que sou hoje.

Aos meus irmãos, Gabriel, Alexandre e Helena, pelo apoio incondicional, e que, mesmo que às vezes inconscientemente, me ajudaram muito no decorrer desses anos.

À minha namorada, Flávia, por ser parte de mim e dividir comigo bons e maus momentos, aliviando o peso de nossas decisões, e pelo imenso amor que nos move todos os dias, sempre em frente.

A toda equipe do LACAT/INT, em especial Priscila Zonetti, Michelly, Adriana, Luciano, Vinícius, Caio, Oliver, Aryane, Renata, Priscila Pio, Clarissa, Sidnei, Ítalo, Yordy e Elaine, pelo apoio técnico em análises, preparos e discussões que engrandeceram este trabalho, além de me acolherem com muito respeito e carinho desde a primeira vez que estive no INT.

A toda equipe do LCPMA/UERJ, Samara, Karen, Camila, Nathalli, Douglas, Daniel, Daniela, por todo suporte técnico e emocional, por todo conhecimento que compartilhamos, e principalmente pela grande amizade e cumplicidade que regem esse laboratório.

Aos meus amigos, Antonio, Igor, Rafael, Tatiana, Renan, Fred, Pedro, Henrique, Aline, Mário, Vanessa, André, Lorena, Anderson, Bruno, Nathália, Rafael, Patrícia, Ciro, Lucas, André, Vinícius, Bruno, Thaís e Renata, por sempre me oferecerem palavras gentis e sinceras, de incentivo e conforto.

À Petrobras pelo apoio financeiro.

Se quiser buscar realmente a verdade, é preciso que pelo menos uma vez em sua vida você duvide, ao máximo que puder, de todas as coisas.

René Descartes

RESUMO

GONZALEZ, G. G.; *Ácido acético a partir de etanol na ausência de O_2 sobre catalisadores de Cu, ZnO, ZrO_2 e Al_2O_3* . 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O consumo de etanol oriundo de biomassa cresce a cada dia em todo o mundo. Além de sua utilização no setor de combustíveis, etanol pode ser usado como insumo industrial por ser uma molécula plataforma capaz gerar compostos *drop-in*. Devido ao volume de produção crescente e, principalmente, a possibilidade de investimentos em tecnologia que venham a promover a queda do preço de produção deste álcool, acredita-se que, no futuro, alguns processos químicos possam ser substituídos por outros que utilizem etanol como matéria prima. Um desses produtos é o ácido acético, que tem grande destaque na indústria química devido as suas inúmeras e relevantes aplicações. Catalisadores à base de Cu, ZnO, ZrO_2 e Al_2O_3 foram estudados para a reação de geração de ácido acético a partir do etanol, utilizando água como agente oxidante. Foram realizadas análises de FRX, fisissorção de N_2 , DRX, TPR, determinação de área metálica de cobre utilizando N_2O , XPS, TPD de H_2O e TPD de etanol. Verificou-se que catalisadores cujos precursores apresentam a auricalcita são capazes de gerar sítios de maior interação entre Cu/ZnO, que são mais ativos na dissociação da água e na oxidação do acetaldeído. Enquanto isso, a presença de ZrO_2 e Al_2O_3 parece tornar estes sistemas menos ativos na citada dissociação. Os catalisadores contendo ZrO_2 também geraram acetona, e devido às suas propriedades ácido/básicas, estes sistemas catalíticos sejam capazes de produzir ácido acético, possivelmente, por outro caminho reacional, sendo tão eficiente quanto os catalisadores contendo ZnO.

Palavras-chave: Etanol. Ácido acético. Dissociação de água. Cu. Cu/ZnO/ Al_2O_3 . Síntese do metanol.

ABSTRACT

GONZALEZ, G. G.; *Acetic acid from ethanol in absence of O₂ over Cu, ZnO, ZrO₂, Al₂O₃ catalysts*. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Ethanol from biomass consumption increases everyday all around the world. Besides its utilization in fuel sector, ethanol can be used as an industrial input for being a platform molecule, being able to generate drop-in chemicals. Due its growing production volume and the possibility of investing in new technologies that may promote decay in this alcohol production costs, probably in the future some processes could be replaced by others using ethanol as feedstock. One of these products is acetic acid, which is a well known chemical intermediate that has lots of relevant applications. Catalysts containing Cu, ZnO, ZrO₂ and Al₂O₃ were studied for the reaction of acetic acid synthesis using water as an oxidation agent. Catalysts were characterized through analysis like XRF, N₂ physisorption, XRD, TPR, Cu metallic surface area determination using N₂O, XPS, TPD H₂O and TPD ethanol. Precursors that had aurichalcite phase formed catalysts containing interacting Cu/ZnO sites which are more active in both water dissociation and acetaldehyde oxidation reactions. Meanwhile, ZrO₂ and Al₂O₃ presence seems to make these systems less active for water dissociation. ZrO₂ catalysts generate acetone as well, and due to its acid/base properties, it is possible for these systems to generate acetic acid by another reaction path which makes them as efficient as ZnO catalysts.

Keywords: Ethanol. Acetic acid. Water dissociation. Cu. Cu/ZnO/Al₂O₃. Methanol synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de etanol a partir da cana de açúcar no Brasil.....	13
Figura 2 - Produtos obtidos a partir do etanol.....	14
Figura 3 - Aplicações do ácido acético.....	16
Figura 4 - Gráfico de importação do ácido acético.....	17
Figura 5 - Gráfico de exportação de ácido acético.....	17
Figura 6 - Mecanismos da reação de WGS no catalisador de Pt/CeO ₂	24
Figura 7 - Reações a partir do acetaldeído.....	28
Figura 8 - Sítios de Cu.....	30
Figura 9 - Migração do ZnO para a superfície de Cu.....	32
Figura 10 - Formação da liga Cu-Zn.....	32
Figura 11 - Unidade de teste catalítico.....	43
Figura 12 - Difratomogramas dos precursores dos catalisadores preparados.....	47
Figura 13 - Difratomogramas dos catalisadores calcinados.....	48
Figura 14 - Difratomogramas dos catalisadores preparados, reduzidos in situ.....	48
Figura 15 - TPR.....	49
Figura 16 - H ₂ gerado na TPD de H ₂ O.....	51
Figura 17 - TPD de NH ₃	53
Figura 18 - TPD de CO ₂	54
Figura 19 - Resultados dos testes catalíticos à 300°C; 100mg de catalisador; razão etanol/água = 1/10.....	55
Figura 20 - TPD de etanol dos catalisadores sintetizados.....	61
Figura 21 - Difrátograma do CZnA-C calcinado.....	64
Figura 22 - Difrátograma do CZnA-C reduzido in situ.....	64
Figura 23 - TPR CZnA-C.....	65
Figura 24 - TPD de H ₂ O CZnA-C.....	67
Figura 25 - Perfil de TPR, m _{cat} = 200mg e TPR pós TPD de H ₂ O do CZnA-C.....	69
Figura 26 - TPD de NH ₃ CZnA-C.....	70
Figura 27 - TPD de CO ₂ CZnA-C.....	71
Figura 28 - Resultados do teste catalítico CZnA-C à 300°C; 100mg de catalisador; razão etanol/água = 1/10.....	72
Figura 29 - DRX do CZnA- C após a reação.....	73

Figura 30 - TPD de etanol CZnA-C.....	75
Figura 31 - Teste catalítico com razão água/etanol = 4,7; 300°C; 1g de catalisador.....	76
Figura 32 - Cromatograma do CZnA.....	87
Figura 33 - Cromatograma do CZn.....	87
Figura 34 - Cromatograma do CZrA.....	88
Figura 35 - Cromatograma do CZnZrA.....	88
Figura 36 - Cromatograma do CZnA-C.....	88
Figura 37 - TPD de H ₂ O CZnA.....	89
Figura 38 - TPD de H ₂ O CZn.....	90
Figura 39 - TPD de H ₂ O CZrA.....	90
Figura 40 - TPD de H ₂ O CZnZrA.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Preço de etanol: Brasil x EUA.....	13
Tabela 2 -	Mecanismo de síntese do ácido acético a partir do etanol utilizando água como agente oxidante.....	20
Tabela 3 -	Tempos de retenção.....	43
Tabela 4 -	Resultados de caracterização química e textural.....	45
Tabela 5 -	Resultados da análise de DRX dos precursores e catalisadores.....	45
Tabela 6 -	Consumo de H ₂ experimental e teórico.....	49
Tabela 7 -	H ₂ gerado na TPD de H ₂ O e área metálica de Cu.....	51
Tabela 8 -	Densidade de sítios ácidos e básicos.....	52
Tabela 9 -	Resultados de caracterização do CZnA-C.....	63
Tabela 10 -	Consumo de H ₂ experimental e teórico.....	65
Tabela 11 -	Resultados XPS.....	66
Tabela 12 -	H ₂ gerado na TPD de H ₂ O e área metálica de Cu.....	67
Tabela 13 -	Comparação entre H ₂ gerado na TPD de H ₂ O e H ₂ consumido na TPR pós TPD.....	69
Tabela 14 -	Densidade de sítios ácidos e básicos CZnA-C.....	70
Tabela 15 -	Proposta de mecanismo de obtenção de ácido acético a partir do etanol, adaptado de Voss et al (2011).....	78

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	12
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1	Rotas para a obtenção de ácido acético	18
1.2	Obtenção de ácido acético a partir do etanol, utilizando água como agente oxidante	19
1.2.1	<u>Dissociação da água</u>	20
1.2.1.1	Dissociação da água em metais.....	21
1.2.1.2	Dissociação da água em óxidos.....	22
1.2.1.3	Reação de <i>water-gas shift</i> (WGS) e a dissociação da água.....	23
1.2.2	<u>Importante intermediário da síntese do ácido acético a partir do etanol: O acetaldeído</u>	25
1.3	Obtenção do ácido acético via hidrólise do acetato de etila	26
1.3.1	<u>Influência das propriedades ácido/básicas em reações envolvendo o etanol</u>	27
1.4	Catalisadores à base de Cu, Zn, Zr e Al	28
2	OBJETIVOS	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	Preparo dos precursores e catalisadores	36
3.2	Caracterização	37
3.2.1	<u>Fluorescência de Raios X (FRX)</u>	37
3.2.2	<u>Fisissorção de N₂ (BET)</u>	37
3.2.3	<u>Difração de Raios X (DRX)</u>	37
3.2.4	<u>Dessorção a Temperatura Programada de H₂O (TPD de H₂O)</u>	38
3.2.5	<u>Dessorção a Temperatura Programada de etanol (TPD de etanol)</u>	39
3.2.6	<u>Redução a Temperatura Programada (TPR)</u>	39
3.2.7	<u>Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ (TPD de CO₂)</u>	40
3.2.8	<u>Dessorção a Temperatura Programada de NH₃ (TPD de NH₃)</u>	40
3.2.9	<u>Determinação de área metálica de cobre utilizando N₂O</u>	40
3.2.10	<u>Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)</u>	42
3.3	Teste Catalítico	42

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	A dissociação da água sobre catalisadores à base de cobre, zinco, zircônia e alumínio	44
4.1.1	<u>Caracterização dos materiais sintetizados</u>	44
4.1.2	<u>Estudo da dissociação da água sobre diferentes sistemas à base de cobre</u>	49
4.2	Obtenção do ácido acético a partir do etanol	52
4.2.1	<u>Determinação das propriedades ácidas e básicas dos catalisadores sintetizados</u>	52
4.2.2	<u>Avaliação do desempenho dos catalisadores frente à transformação do etanol na presença de água</u>	54
4.2.3	<u>TPD de etanol</u>	58
4.3	Catalisador comercial - CZnA-C	62
4.3.1	<u>Caracterização do catalisador comercial</u>	63
4.3.2	<u>Estudo da dissociação da água sobre o CZnA-C</u>	66
4.3.3	<u>Determinação das propriedades ácida e básicas do CZnA-C</u>	69
4.3.4	<u>Avaliação do desempenho do CZnA-C frente à transformação do etanol na presença de água</u>	71
4.3.5	<u>TPD de etanol CZnA-C</u>	73
4.3.6	<u>Testes catalíticos com alta concentração de etanol</u>	75
4.4	Formulação do mecanismo da reação de geração de ácido acético a partir do etanol, utilizando água como a gente oxidante	76
	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS	81
	APÊNDICE A - Cromatogramas dos catalisadores estudados	87
	APÊNDICE B - Resultados complementares da tpd de H₂O	89

INTRODUÇÃO

O crescente interesse da indústria química na exploração de processos sustentáveis e a imprevisibilidade do preço do petróleo e seus derivados, entre outros fatores, vêm incentivando o desenvolvimento de tecnologias alternativas que substituam matérias-primas de origem fóssil por outras renováveis. A utilização da biomassa vem se tornando a principal alternativa para a produção de substâncias químicas capazes de substituir produtos derivados de petróleo, gás natural e carvão (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

O etanol está entre os produtos mais importantes gerados a partir da biomassa. Ele é produzido principalmente pela fermentação da sacarose extraída da cana-de-açúcar (Brasil) ou de amido de milho (EUA). O Brasil é um dos maiores produtores de etanol do mundo, com 28% da produção mundial, ficando atrás somente dos EUA (57%) (GALLO et al., 2014; RENEWABLE FUELS ASSOCIATIONS, 2016). O processo de produção a partir da cana-de-açúcar não possui custos elevados, fazendo com que o etanol produzido no Brasil seja um dos mais competitivos do mundo, perdendo novamente para o etanol produzido nos EUA, como mostra a Tabela 1 (RENEWABLE FUELS ASSOCIATIONS, 2016).

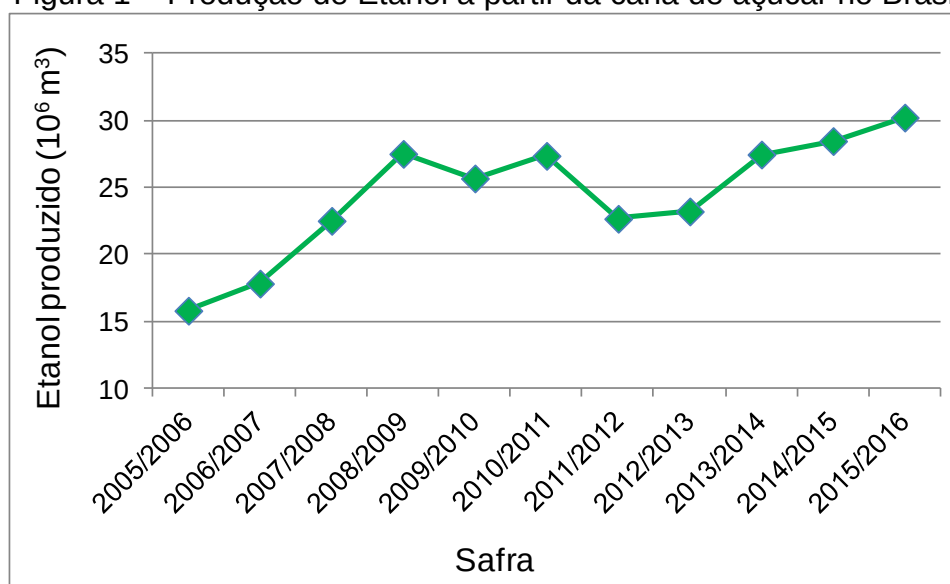
A Figura 1 apresenta os dados de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar no Brasil desde 2005. Nos últimos 10 anos, a produção praticamente duplicou, e apesar de passar por certa instabilidade entre 2009 e 2012, segue crescendo desde 2013 (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇUCAR, 2016). A tendência é que a produção aumente ainda mais com a implantação do etanol de 2ª geração, obtido a partir da palha e do bagaço da cana, que hoje são queimados para gerar energia (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010; MACRELLI, 2012).

Tabela 1 - Preço de etanol: Brasil x EUA

Ano	Etanol brasileiro (FOB São Paulo)	Etanol norte-americano (FOB Chicago)	Diferença
Dólar/galão			
2010	\$2,82	\$1,83	\$0,99
2011	\$3,37	\$2,56	\$0,81
2012	\$2,40	\$2,24	\$0,16
2013	\$2,34	\$2,23	\$0,11
2014	\$2,28	\$2,04	\$0,24
2015	\$1,81	\$1,52	\$0,29

Fonte: RENEWABLE FUELS ASSOCIATIONS, 2016

Figura 1 – Produção de Etanol a partir da cana de açúcar no Brasil



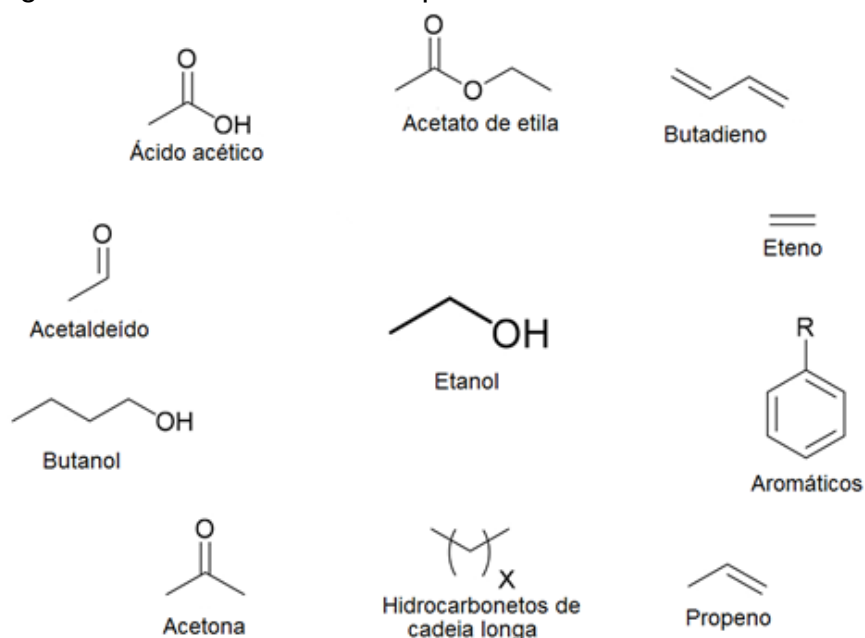
Fonte: UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2016.

O etanol é usado como insumo para a indústria química no Brasil desde o início do século 20. No entanto, com o passar dos anos e o desenvolvimento da indústria petroquímica, processos onde o etanol era a principal matéria-prima foram substituídos por outros mais eficientes. A partir de 1975, através do Proalcool, o governo passou a incentivar a utilização do etanol, fazendo com que muitos processos fossem reativados e novas empresas surgissem. Vale destacar que, na época, houve muito pouco investimento em tecnologia. Alguns anos depois, os subsídios foram cancelados e, em decorrência de crises cambiais, algumas unidades industriais foram desativadas e grande parte dos produtos obtidos a partir do etanol passou a ser importada (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010).

Atualmente, o panorama é outro. O interesse na implantação de tecnologias sustentáveis e o futuro aumento da oferta de etanol de celulose ou 2G, o etanol vem ganhando algum espaço como insumo industrial. Neste contexto, cabe citar a unidade de produção de eteno a partir do etanol que vem sendo operada pela Brasken, desde 2010, com sucesso técnico e comercial. (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010; GALLO, 2014).

O etanol é uma molécula plataforma que pode ser utilizada na produção de compostos chamados de “drop in”, que são produtos ou intermediários que podem substituir diretamente aqueles oriundos da indústria petroquímica. Estes compostos estão representados na Figura 2. São eles, etileno, ácido acético, acetato de etila, 1,3 butadieno, 1-butanol, propeno, acetona entre outros. No entanto, alguns desses produtos ainda são obtidos de forma mais eficiente a partir de processos petroquímicos. Portanto, o maior desafio para a consolidação do etanol como matéria-prima é o desenvolvimento de novos processos que tornem o uso do etanol mais competitivo. A evolução desse seguimento passa principalmente pela criação de processos catalíticos eficientes, mais atrativos ao sistema produtivo (GALLO, 2014).

Figura 2 – Produtos obtidos a partir do etanol



Fonte: GALLO, 2014

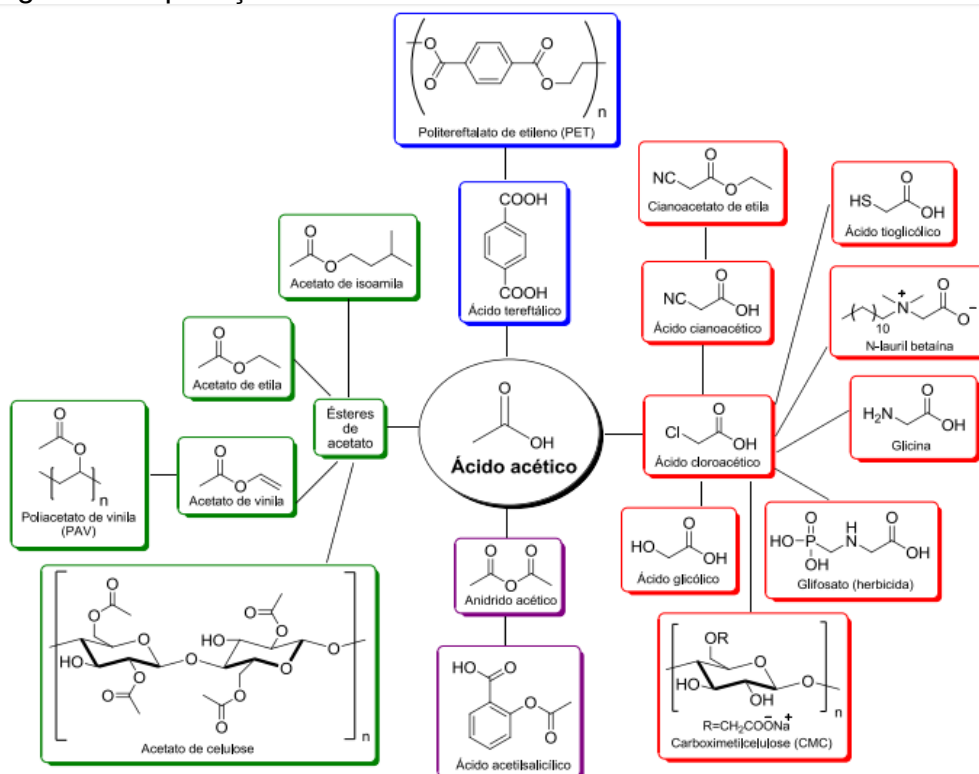
Um dos produtos mais importantes oriundo do etanol é o ácido acético, devido às suas diversas aplicações. Dentre elas, destacam-se a produção de ésteres de

acetato, tais como o acetato de vinila, de isoamila e de etila. Vale destacar também o uso deste ácido como solvente na produção do ácido tereftálico purificado (PTA), na síntese de anidrido acético e de ácido cloroacético, e na produção de vinagre. O vinagre é a mais antiga aplicação relacionada ao ácido acético, sendo principalmente utilizado como condimento e conservante de alimentos. Já o ácido tereftálico purificado é destinado principalmente para a síntese do politereftalato de etileno (PET), muito utilizado na produção de embalagens de bebidas, principalmente refrigerantes. Na indústria têxtil, o PET pode ser usado na fabricação de fios para tecelagem, forrações, tapetes, carpetes e mantas de TNT (tecido não tecido). Além disso, pode ser utilizado na fabricação de resinas alquídicas para a produção de tintas e também de resinas insaturadas usadas na produção de adesivos. Os ésteres de acetato, principalmente os de baixo peso molecular, como o acetato de isoamila, usados na indústria alimentícia e farmacêutica, como flavorizantes, são substâncias responsáveis por conferir ou realçar o sabor e o aroma dos produtos (SILVA, 2015). O anidrido acético é utilizado principalmente na produção de acetato de celulose, que, por sua vez, é utilizado especialmente na produção de filmes e produtos plásticos. Além disso, ácido acético é muito usado como solvente e na produção de fertilizantes (BAIÃO, 2015). A Figura 3 apresenta alguns dos produtos obtidos a partir do ácido acético.

Entre 2000 e 2013, a demanda global deste produto aumentou de 6 milhões para mais de 10 milhões de toneladas. O maior consumidor em 2013 foi a China, seguida pelo restante da Ásia e depois pela América do Norte e Europa. Projeções indicam que o continente asiático representará mais de 72% da demanda global em 2020. Nesses países, o aumento do consumo de ácido acético é observado pelo crescimento das taxas de produção de seus derivados, como o monômero de acetato de vinila, ácido tereftálico purificado, acetato de etila e anidrido acético (SILVA, 2015).

No Brasil, um fator importante que impulsiona a demanda por ácido acético é o setor de fertilizantes. O consumo de fertilizantes no Brasil cresce a cada ano e a sua produção está limitada devido à dependência das importações. (BAIÃO, 2015).

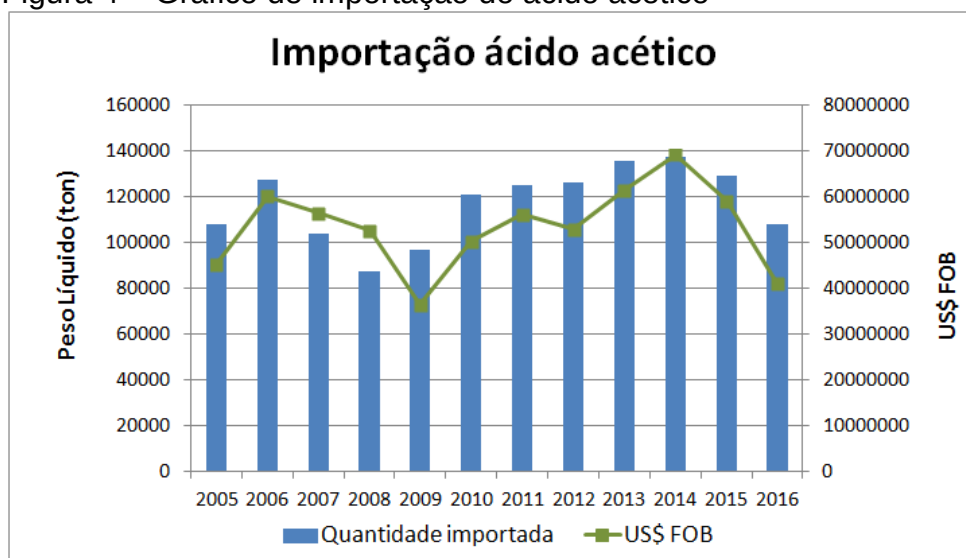
Figura 3 – Aplicações do ácido acético



Fonte: SILVA et al., 2015

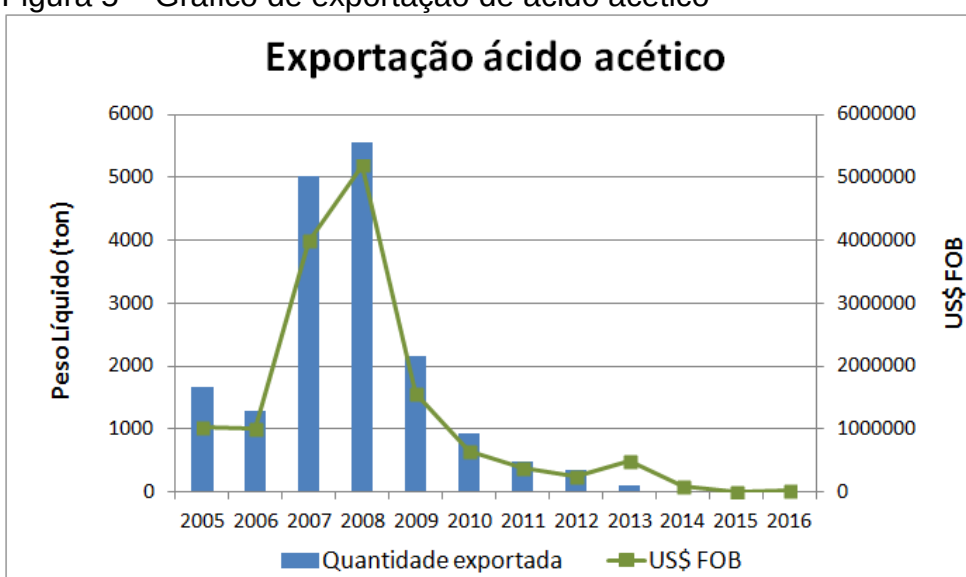
As Figuras 4 e 5 mostram os gráficos de importação e exportação de ácido acético no Brasil, respectivamente. É possível observar que a partir de 2008, a quantidade de ácido importado aumentou, enquanto as exportações despencaram. Isso indica que a demanda interna cresceu. Sem dados claros sobre a produção desde 2009, é provável que esta esteja estagnada e que as importações continuem crescendo e se mantendo como a principal fonte de ácido acético no Brasil. Nesse contexto, fica clara a importância de estudos para o desenvolvimento de novas rotas e sistemas catalíticos para que esse panorama possa ser mudado.

Figura 4 – Gráfico de importação do ácido acético



Fonte: Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior, 2017.

Figura 5 – Gráfico de exportação de ácido acético



Fonte: Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior, 2017.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Rotas para a obtenção de ácido acético

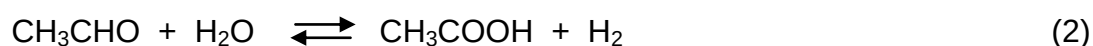
As rotas industriais conhecidas na obtenção do ácido acético são: oxidação de hidrocarbonetos saturados, oxidação de n-butenos, oxidação de etileno, oxidação do acetaldeído, carbonilação do metanol, entre outras. Atualmente, mais de 60% da produção mundial de ácido acético é obtida através da carbonilação do metanol (BAIÃO, 2015). Este processo possui altos rendimentos e menores custos de operação que os demais. No Brasil, a rota utilizada é a oxidação do acetaldeído, obtido através do etanol. O processo usado pela empresa Cloretil é um processo que envolve duas etapas, onde há geração de acetaldeído no primeiro reator, e no segundo é onde ocorre a oxidação do acetaldeído a ácido acético (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010; BAIÃO, 2015).

O ácido acético pode também ser gerado em uma etapa a partir da oxidação do etanol. O etanol possui um limite de explosividade em ar igual a 4,3% em volume (KIRK OTHMER, 2005), ou seja, a concentração máxima de etanol para que a mistura etanol/ar não se torne explosiva é igual a 4,3%. Essa condição faz com que o ajuste das vazões de entrada do processo fique limitado, e para se alcançar a quantidade necessária de produto de forma a se obter um processo rentável, deve-se construir reatores e equipamentos muito grandes, o que encarece o projeto. Além disso, este processo perdeu bastante espaço em todo o mundo principalmente por gerar muitos subprodutos e apresentar um rendimento pior que a carbonilação do metanol (BAIÃO, 2015).

Existe ainda outra rota, com poucos trabalhos na literatura, que propõe a obtenção do ácido acético utilizando somente etanol e água como reagentes. Essa mudança é muito significativa, pois retirando o oxigênio do sistema, a limitação imposta pela explosividade da mistura etanol/ar desaparece, implicando na possibilidade do emprego de concentrações mais elevadas do etanol, gerando grande diminuição nos custos de produção e investimento. Nesse contexto, com a redução de custos do processo, juntamente com a utilização de etanol como matéria-prima, é possível que essa rota se torne tão ou mais rentável que a carbonilação do metanol, com a vantagem de não impactar negativamente o meio ambiente.

1.2 Obtenção de ácido acético a partir do etanol, utilizando água como agente oxidante.

Esta técnica foi reportada inicialmente por Hale e Haldeman (1929), e posteriormente por Tomiaki, Masami e Masami (1984), usando catalisadores a base de cobre. Dentro desse contexto, Voss et al. (2011) sugerem como reagentes uma mistura gasosa de etanol e água em várias concentrações (etanol/água: 60/40; 50/50; 40/60 e 20/80) variando a temperatura de 280 a 340°C, sobre um catalisador de Cu/SiO₂. O etanol seria desidrogenado a acetaldeído e, posteriormente, oxidado a ácido acético, como mostram as reações (1) e (2).



Segundo os autores, a reação (2) ocorre a partir da dissociação da água. Acetaldeído adsorvido na superfície do catalisador, gerado por desidrogenação, seria oxidado por espécies O* ou OH*, oriundas da “quebra” da água, gerando CH₃CHOO*, que posteriormente se transforma em CH₃COOH. Esta etapa seria a limitante desta reação (VOSS, 2011). Ovesen et al.(1996), por sua vez, afirmam que a dissociação da água é conhecida por ser um processo lento, sendo a etapa limitante de reações de deslocamento gás água (*water gas shift*). Ainda segundo Voss et al.(2011), o catalisador Cu/SiO₂ mostrou bons resultados para a geração de ácido acético. Sílica foi escolhida como suporte por não interferir diretamente na reação, não contendo propriedades ácido/básicas que poderiam gerar reações de condensação e desidratação, que serão discutidas adiante. A Tabela 2 apresenta o mecanismo proposto por Voss et al. (2011).

Tabela 2 – Mecanismo de síntese do ácido acético a partir do etanol utilizando água como agente oxidante

Reações superficiais	Descrição
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + * = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^*$	Adsorção do etanol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* + * = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + \text{H}^*$	Abstração do H da hidroxila
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + * = \text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{H}^*$	Abstração do H do etóxido
$\text{CH}_3\text{CHO}^* = \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + *$	Dessorção do acetaldeído
$\text{CH}_3\text{CHO}^* + * = \text{CH}_3\text{CO}^* + \text{H}^*$	Abstração do H do acetaldeído
$\text{CH}_3\text{CO}^* + \text{OH}^* = \text{CH}_3\text{COOH}^* + \text{H}^*$	Oxidação do acetil pela hidroxila
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + \text{O}^* = \text{CH}_3\text{CHOO}^* + \text{H}^*$	Oxidação do etóxido
$\text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{O}^* = \text{CH}_3\text{CHOO}^* + *$	Oxidação do acetaldeído
$\text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{OH}^* = \text{CH}_3\text{CHOO}^* + \text{H}^*$	Oxidação do acetaldeído pela hidroxila
$\text{CH}_3\text{CHOO}^* = \text{CH}_3\text{COO}^* + \text{H}^*$	Formação do acetato
$\text{CH}_3\text{COO}^* + \text{H}^* = \text{CH}_3\text{COOH}^* + *$	Formação do ácido acético
$\text{CH}_3\text{COOH}^* = \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) + *$	Dessorção do ácido acético
$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + * = \text{H}_2\text{O}^*$	Adsorção da água
$\text{H}_2\text{O}^* + * = \text{OH}^* + \text{H}^*$	Dissociação da água
$2\text{OH}^* = \text{H}_2\text{O}^* + \text{O}^*$	Desproporção da hidroxila
$\text{OH}^* + * = \text{O}^* + \text{H}^*$	Dissociação da hidroxila
$2\text{H}^* = \text{H}_2(\text{g}) + 2*$	Formação do hidrogênio molecular

Fonte: VOSS, 2011.

1.2.1 Dissociação da água

A dissociação da água é muito importante para indústria química, sendo etapa determinante em diversos processos, como reforma a vapor, reação de deslocamento gás água, ou *water-gas shift* (WGS) [reação (3)] e reações em células combustíveis (PHATAK, 2009). Diversos compostos são capazes de dissociar a molécula de água. Catalisadores metálicos e óxidos são reportados na literatura como eficientes para esta reação. As reações que envolvem a quebra da água, (4), (5) e (6) são apresentadas a seguir (VOSS, 2011), sendo * a representação de adsorção da espécie, quando ligado a ele, ou a representação do sítio, quando aparece sozinho.





Em seguida, estão descritos dados da literatura envolvendo a dissociação da água em catalisadores metálicos, óxidos e um resumo sobre a importância da dissociação da água na reação de *water-gas shift*.

1.2.1.1 Dissociação da água em metais

Phatak e colaboradores (2009) realizaram um estudo teórico envolvendo a dissociação da água em superfícies metálicas de Au(111), Cu(111), Ni(111), Pd(111), e Pt(111). Segundo os autores, a água se dissocia mais facilmente em Cu e Ni, porém a abstração do segundo H [reações (4) e (5)] é mais favorecida sobre o Ni. Phatak et al. (2011) citam ainda que esses resultados estão de acordo com a literatura, já que o responsável pela oxidação do CO em catalisadores à base de Cu utilizados na reação de *water-gas shift* é o OH*, segundo Gokhale et al. (2008).

Os catalisadores de Cu geralmente possuem superfícies heterogêneas, com um grande número de sítios diferentes, oriundos de deformações na estrutura cristalina do Cu durante a preparação (FAJÍN, 2009; BEHRENS, 2012). Essas deformações são chamadas de “degraus”. Fajín e colaboradores (2009) também realizaram estudos teóricos avaliando a dissociação da água no plano Cu(111) e compararam estes resultados com os obtidos para um tipo de “degrau” de cobre, o Cu(321). Segundo Fajín et al. (2009), a água é mais facilmente dissociada no “degrau” de Cu, devido a menor energia de ativação e maior estabilidade da molécula de água adsorvida.

Outros autores defendem a importância dos sítios “defeituosos” de Cu. Chen et al. (2010) utilizam SiO₂ como suporte visando aumentar a dispersão de Cu no catalisador. Ele propõe que seu catalisador Cu/SiO₂ possui dois sítios ativos para reação de *water-gas shift*. O primeiro e mais ativo é um “degrau” de Cu, enquanto o segundo, uma partícula pequena de Cu. Diferente do proposto por Phatak et al. (2009), Chen et al. (2010) observaram que nos dois sítios apresentados houve a formação do radical O*, que foi responsável pela oxidação do CO. Além disso, afirmam que os “defeitos” nos sítios de Cu são responsáveis pela maior atividade do catalisador, já que neles, a dissociação da água ocorre mais rapidamente e o CO se adsorve mais facilmente do que em sítios de Cu sem defeitos.

Voss et al. (2011) também corroboram com o estudo sobre os degraus de Cu. Segundo eles, a água se dissocia preferencialmente nestes tipos de sítio, e nesse caso, especificamente no Cu(211). Sendo assim, a geração de ácido acético também se torna mais eficiente sobre esses degraus de Cu (VOSS, 2011). Além dela, Tsai et al. (2016) também defendem a maior atividade nestes tipos de sítio. Em um estudo teórico, Tsai et al. (2016) mostraram que o degrau de Cu, Cu(211), tem maior capacidade de dissociar a água que outros planos de Cu, como o Cu(100) e Cu(111).

Além do Cu e dos outros metais citados por Phatak et al. (2009), Au, Pd, Pt e Ni, outros metais possuem atividade para a quebra da água reportada na literatura, como Al, Co, Fe e Nb (HENDERSON, 2002).

1.2.1.2 Dissociação da água em óxidos

Um material que se tornou muito importante devido às suas propriedades redox é o CeO_2 . Este composto tem como característica apresentar superfícies defeituosas, as chamadas vacâncias de oxigênio, que lhe proporcionam alta atividade em reações de oxirredução, sendo utilizado, por exemplo, em catalisadores automotivos e na reação de *water-gas shift*. Apesar disso, Wang e colaboradores (2013) citam diversos trabalhos que se contradizem em relação ao mecanismo da dissociação da água no CeO_2 . Wang et al. (2013) realizaram, então, um estudo teórico envolvendo a quebra da água e a reação de WGS na superfície de CeO_2 (111). Este sólido modelo, quando reduzido, apresenta vacâncias de oxigênio, sítios de Ce^{+3} e Ce^{+4} não reduzido. A molécula de água se adsorve facilmente na vacância de oxigênio, porém a energia necessária para que ela se dissocie na vacância é relativamente alta, indicando que a quebra da água não ocorre na vacância de oxigênio, apesar da sua importância no processo como um todo. Ainda segundo Wang et al., a molécula de água migra para o Ce^{+4} , onde é dissociada e o radical H^* migra para um O da rede, enquanto a hidroxila ocupa novamente a vacância. Apesar disso, Chen et al. (2013) ressaltam a importância das vacâncias de oxigênio na superfície de CeO_2 e afirmam que a presença destas vacâncias aumenta a reatividade da dissociação da água neste óxido, promovendo a formação de H_2 .

Outro óxido conhecido por sua capacidade de gerar vacâncias de oxigênio é o ZnO , material muito usado na síntese de metanol e na reação de *water-gas shift*.

Noei et al. (2008) apresentaram um estudo onde observam, a partir da técnica de espectrometria no infravermelho, a dissociação da molécula de água sobre o ZnO. Já à temperatura ambiente, é possível observar bandas de OH adsorvidas, confirmando a “quebra” da água. Segundo os autores, a dissociação ocorre principalmente nas vacâncias de oxigênio, porém também é observada nos cristais perfeitos de ZnO.

1.2.1.3 Reação de *water-gas shift* (WGS) e a dissociação da água.

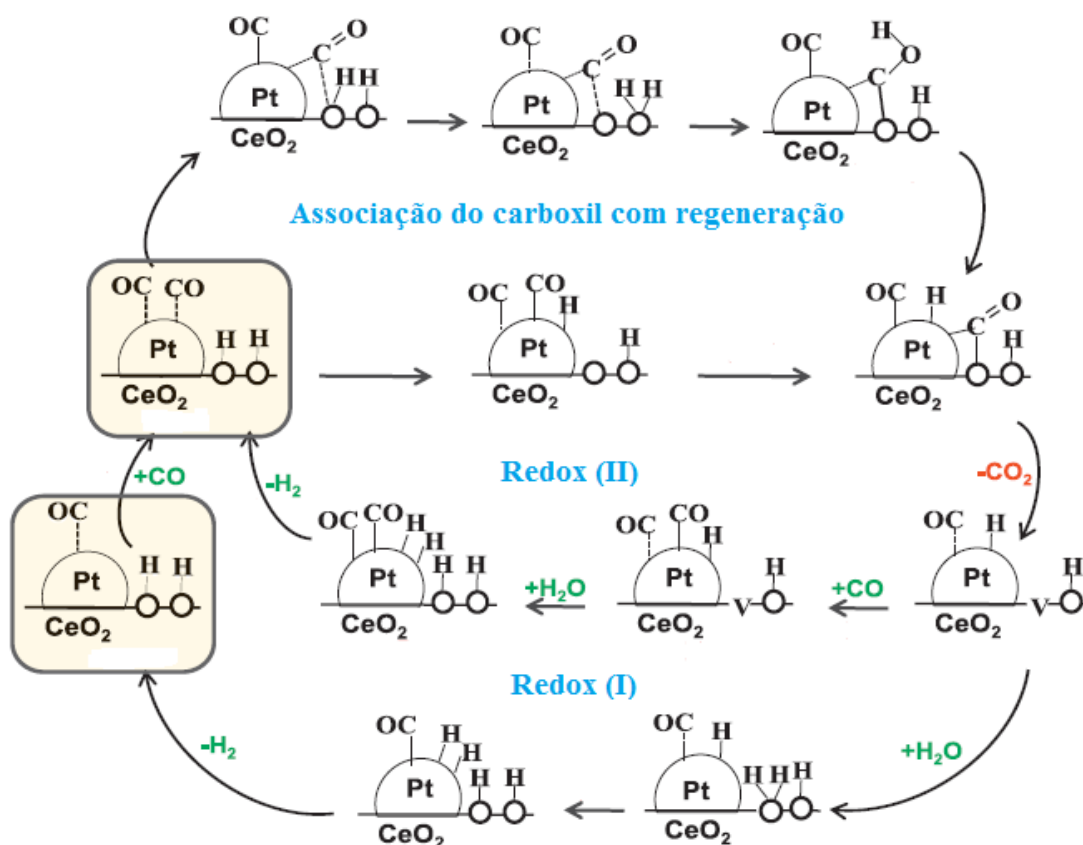
A reação de deslocamento gás água, *water-gas shift*, é uma reação muito importante para a indústria química, sendo etapa essencial de processos como a síntese da amônia, produção de metanol e na reação de Fischer–Tropsch (ARANIFARD, 2014). Como visto na reação (3), a água é um dos reagentes desta reação, e depende da utilização de catalisadores capazes de realizar sua dissociação. Apesar disso, existem discordâncias em relação ao mecanismo no qual ocorre a reação. Dependendo do sistema catalítico utilizado, esta reação pode ocorrer pelo mecanismo redox, ou pelo mecanismo associativo.

O mecanismo redox, baseado no mecanismo de Mars-Van Krevelen, parte do princípio que o CO é oxidado por um O superficial da rede cristalina do catalisador, gerando CO₂ e uma vacância de oxigênio. Esta vacância é posteriormente regenerada pelo oxigênio oriundo da dissociação da água, fechando assim o ciclo redox. O mecanismo associativo, por sua vez, sugere que a água tenha papel fundamental na formação e dessorção de intermediários carboxil (-COOH) ou formiato (-HCOO), que posteriormente se transformam em CO₂ (JACOBS, 2005; JACOBS, 2005; ARANIFARD, 2014).

Aranifard et al. (2014) realizaram um estudo teórico sobre a reação de WGS sobre um catalisador de Pt/CeO₂, e sugeriram três mecanismos possíveis para esse sistema, como mostra a Figura 6. No mecanismo Redox (I), a água se adsorve e é dissociada antes da adsorção do CO, enquanto no mecanismo Redox II, o CO se adsorve primeiro. Nos dois casos, há a dissociação completa da água, e o O ocupa as vacâncias do CeO₂, e posteriormente reage com CO. O mecanismo associativo com regeneração redox também parte da dissociação da água, mas neste caso a molécula de CO reage como a OH gerando o intermediário carboxil (-COOH), que posteriormente perde o H gerando CO₂. Estes autores indicam que quando mais de

uma molécula de CO está adsorvida na interface Pt/CeO₂, a energia necessária para que a reação ocorra é menor, fazendo com que a reação aconteça mais facilmente. Segundo os autores, estes três mecanismos podem ocorrer simultaneamente para o catalisador Pt/CeO₂. Além disso, eles destacam a importância da interface entre metal e suporte, que promove não só a dissociação da água, como facilita outras etapas da reação, aumentando o desempenho do catalisador como um todo. É importante ressaltar que mesmo para o mecanismo associativo, a dissociação da água tem papel significativo.

Figura 6 – Mecanismos da reação de WGS no catalisador de Pt/CeO₂



Fonte: ARANIFARD, 2014

Catalisadores à base de Cu são muito utilizados também na reação do WGS. Alguns trabalhos mais antigos sugeriam que em catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, o Cu seria o sítio ativo da reação e que quanto maior a área metálica de Cu no catalisador, maior a atividade do mesmo (GINÉS, 1995). Ginés et al. (1995) obtiveram resultados indicando uma relação direta entre atividade e área metálica de Cu para a reação de WGS e, além disso, sugeriu que esses melhores desempenhos

foram obtidos devido ao tipo de preparo e ao precursor obtido, um composto com estrutura do tipo hidrotalcita. Ovesen et al. (1996) também realizaram um estudo teórico utilizando a mistura de óxidos $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e assim como no já citado trabalho de Chen et al. (2010), observaram a dissociação completa da água em O e H_2 , e que a superfície de Cu possui papel fundamental na atividade para essa reação. Apesar disso, mudanças na superfície do Cu devido a inserção do ZnO no catalisador podem trazer melhorias ao sistema. Dentro desse contexto, Kubacka et al. (2016) reúnem uma série de resultados da literatura que mostram que catalisadores de Cu contendo ZnO, CeO_2 ou ZrO_2 como suporte apresentam maior atividade devido à maior dispersão de Cu e maior interação entre metal e suporte.

1.2.2 Importante intermediário da síntese do ácido acético a partir do etanol: O acetaldeído

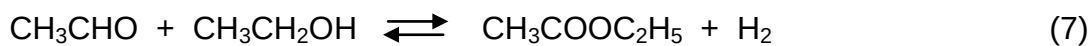
O acetaldeído é um intermediário químico muito importante. Além de ácido acético, podem ser gerados a partir dele compostos como acetato de etila, crotonaldeído, piridina, acetona, entre outros (CHANG, 2016; TU, 1994; FREITAS, 2014; CAROTENUTO, 2013; RODRIGUES, 2013). A desidrogenação de etanol à acetaldeído, reação (1), é bastante conhecida, e ocorre principalmente na presença de catalisadores metálicos, não suportados ou suportados (TU, 1994; CHANG, 2016). Um dos metais com maior eficiência para esta reação é o Cu (TU, 1994; FRANCKAERTS, 1964). A desidrogenação do etanol a acetaldeído pode ocorrer também empregando óxidos com pares de sítios ácidos e básicos de Lewis sendo o sítio básico forte (INUI, 2002).

Alguns autores propuseram o emprego de suportes com o objetivo de aumentar a dispersão metálica de catalisadores à base de cobre, e obtiveram bons resultados para a geração de acetaldeído. Rao e Shankr (1988), e Chang et al. (2006) utilizaram SiO_2 e cinzas da casca de arroz (RHA) como suportes, respectivamente, e relacionaram o aumento da atividade de seus catalisadores com o aumento da área metálica de cobre proporcionada pelo uso destes suportes. Outros elementos podem ainda aumentar a atividade do catalisador, como por exemplo o cromo. Tu et al. (1994), assim como Guerrero-Ruiz et al. (1991), afirmam que o Cr é capaz de promover a atividade do Cu e evitar sua sinterização. Além disso, alguns pesquisadores afirmam que propriedades ácido/básicas são determinantes para esta

reação. Ai et al. (1984) propõem que suportes com alta densidade de sítios ácidos inibam a desidrogenação. No entanto, sítios ácidos fracos parecem promover a atividade do Cu, que apresenta resultados ainda melhores em suportes levemente básicos e anfóteros. Os resultados de Guerrero-Ruiz et al. (1991) estão de acordo com o trabalho de Ai et al. (1984), e destacam ainda a importância do ZrO_2 anfótero como suporte.

1.3 Obtenção do ácido acético via hidrólise do acetato de etila

Brei et al. (2013) propõem uma rota alternativa, não oxidativa, para formação de ácido acético a partir de uma mistura de etanol e água empregando catalisadores à base de Cu. A primeira etapa se refere à desidrogenação do etanol, representada na reação (1). Posteriormente, o acetaldeído reage com etanol gerando acetato de etila, como mostra a reação (7). A seguir, o acetato de etila sofre hidrólise, gerando ácido acético e etanol [reação (8)].



Brei et al. se baseiam no mecanismo apresentado por Inui et al. (2002), que utilizam um catalisador de $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, empregando somente etanol, obtêm ótimos resultados para a produção de acetato de etila. Adicionando água ao sistema, o valor da seletividade para ácido acético aumenta consideravelmente. Essa proposta de mecanismo se baseia nas propriedades ácido/básicas conferidas pelos óxidos empregados. Estas características são as principais responsáveis pela formação de acetato de etila e outros subprodutos encontrados por Brei et al. (2013), como acetona, butanona e butanol, todos oriundos de reações de condensação do acetaldeído. Além do catalisador $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Brei et al. (2013) avaliaram Cu/ZnO , Cu/ZrO_2 , $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, todos gerando bons resultados para a síntese de ácido acético, apesar de serem menos seletivos que o $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. É importante ressaltar que, em um de seus estudos, Inui et al. (2002) analisam uma série de

catalisadores semelhantes aos estudados por Brei et al. (2013), dentre eles o Cu/ZnO. Inui et al. (2002) demonstram que este catalisador tem péssimos resultados para a geração de acetato de etila. Sendo essa uma etapa crucial para a geração de ácido acético, esperava-se que este catalisador não fosse eficiente para esta reação. No entanto, segundo os resultados de Brei et al. (2013), Cu/ZnO possui bom desempenho para a geração de ácido acético, o que indica que este catalisador funcione através de outro mecanismo, diferentemente do que foi proposto por Brei et al. (2013).

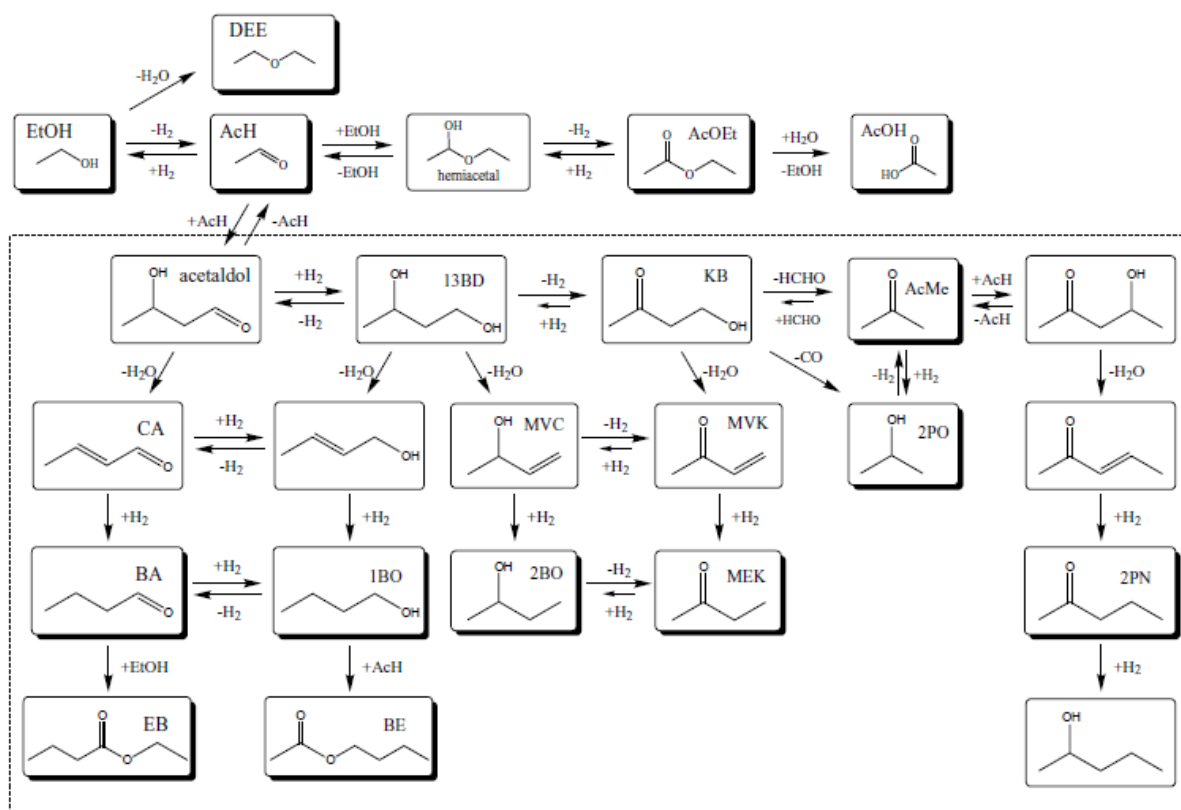
1.3.1 Influência das propriedades ácido/básicas em reações envolvendo o etanol

Existem inúmeros relatos na literatura sobre a importância de catalisadores que possuem características ácidas e/ou básicas e como essas propriedades influenciam certos tipos de reações. Etanol é uma molécula plataforma capaz de gerar diversos produtos, alguns deles via mecanismos dependentes de catalisadores contendo sítios ácidos, básicos ou os dois simultaneamente. A reação de desidratação do etanol a eteno, por exemplo, é muito conhecida por ocorrer em catalisadores com sítios ácidos. De fato, eteno pode ser gerado empregando-se catalisadores que contenham pares de sítios ácidos (fortes) e básicos (fracos) de Lewis, assim como o dietil eter (DI COSIMO, 1998).

Acetaldeído é facilmente sintetizado a partir do etanol em catalisadores metálicos, mas pode ser formado também em sítios básicos e catalisadores contendo sítios ácidos e básicos (TU, 1994; DI COSIMO, 1998). Como visto anteriormente, acetaldeído é o intermediário para a geração de ácido acético a partir de etanol, no entanto, este composto também pode gerar outros produtos dependendo das propriedades ácidas e básicas dos catalisadores utilizados. Acetaldeído pode sofrer reações de condensações e adições aldólicas, que são favorecidas na presença de sítios ácidos e básicos (CAROTENUTO, 2013; CHANG, 2000; INUI, 2004). Como visto na seção 1.3, Inui et al. (2002) estudaram um catalisador contendo Cu, Zn, Zr, Al com objetivo de obter acetato de etila a partir de etanol, e relatou reações paralelas a partir do intermediário acetaldeído, como mostra a Figura 7 (INUI, 2004). Segundo Inui et al. (2004), o acetaldeído gerado a partir do etanol migra para o sítio ácido, enquanto uma molécula de etanol é desidrogenada ao radical etoxi em um sítio básico. Estes dois compostos reagem, posteriormente, formando o hemiacetal, que é rapidamente

desidrogenado a acetato de etila. Catalisadores com propriedades ácido/básicas são fundamentais para que este mecanismo proposto por Inui et al. (2004) ocorra. Porém, tais características favorecem também reações paralelas, entre elas reações de desidrogenação, desidratação, condensação e adição aldólicas. Segundo Freitas et al. (2014), reações de desidratação são favorecidas em sítios ácidos fortes, enquanto a desidrogenação ocorre preferencialmente na presença de um par de sítios ácido de força moderada e básico forte. Dentre os principais produtos observados por Inui et al. (2004), estão, por exemplo, acetoaldol, 1,3-butadieno, butanol, acetona, butanona, dietil éter, ácido acético, entre outros.

Figura 7 – Reações a partir do acetaldeído



Fonte: INUI, 2004

1.4 Catalisadores à base de Cu, Zn, Zr e Al

Os trabalhos relativos à geração de ácido acético, envolvem a utilização de catalisadores à base de Cu, podendo conter ainda ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃, ou mesmo misturas físicas desses óxidos (INUI, 2002). Assim, o comportamento de alguns sistemas catalíticos contendo esses elementos é discutido a seguir.

Os catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃ são muito conhecidos na indústria química pela sua alta atividade para a síntese de metanol e na reação de *water gas shift*, já discutida anteriormente. Apesar disso, ainda há muita discussão sobre quais são os sítios ativos desses catalisadores e porque são tão eficientes para estas reações.

Alguns estudos atribuíam a atividade desse sistema catalítico à alta dispersão de cobre metálico. Ginés et al. (1995), como dito anteriormente, atribuíram a atividade de seus catalisadores para a reação de WGS à alta área metálica obtida a partir do preparo de precursores com estrutura do tipo hidrotalcita. Estes tipos de compostos possuem estrutura semelhante a do mineral hidrotalcita (Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O), e são estudados como precursores catalíticos para diversas aplicações (KOWALIK, 2013). Essa estrutura é formada por hidróxidos de metais de número de oxidação +2 e +3, de carga positiva, organizadas em lamelas. Essa carga positiva é compensada por um ânion (normalmente carbonato) posicionado entre essas lamelas. A fórmula padrão dos compostos do tipo hidrotalcita é:



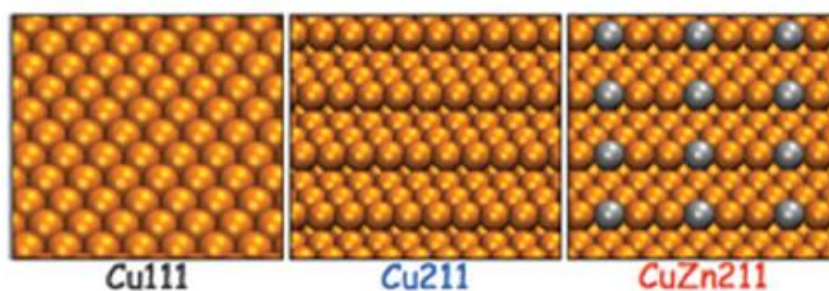
Este tipo de estrutura tem como característica gerar uma mistura de óxidos, após a calcinação, com alta área superficial, além de uma distribuição homogênea dos elementos que a compõe (KOWALIK, 2013).

O catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃ preparado via precursor do tipo hidrotalcita é muito usado não somente para a reação de WGS, como também para a síntese de metanol (KOWALIK, 2013). A eficiência desta reação também é associada à área superficial de Cu (GAO, 2013), e alguns autores atribuem essa maior dispersão metálica à calcinação dos precursores com estrutura do tipo hidrotalcita (GAO, 2015). Além disso, são usados outros elementos como aditivos que aumentam a dispersão de cobre, como Mn, Y e Zr (GAO, 2013).

Apesar de concordarem sobre o papel fundamental que a área metálica de Cu exerce nessas reações, alguns autores defendem que existem outros fatores capazes de melhorar a eficiência do catalisador. Behrens et al. (2012) realizaram um estudo comparando uma série de catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃ similares ao usado industrialmente para a reação de síntese do metanol. Os autores observaram

que um catalisador de área mais baixa atingiu os mesmos resultados do catalisador de maior área metálica e que, portanto, não havia relação direta entre a área metálica de cobre e o rendimento de metanol. Partindo desta informação, o grupo de Behrens (2012) realizou um estudo teórico comparando sítios perfeitos e defeituosos, e apresentaram resultados que indicavam que o sítio defeituoso, o “degrau” de Cu(211), é mais eficiente para a síntese do metanol que o plano de Cu(111). Posteriormente, analisaram a superfície de seu catalisador mais ativo e descobriram que este possuía majoritariamente partículas de Cu defeituosas. Além disso, foi observado outro fator importante sobre este catalisador. Quando reduzido, notou-se que havia mais ZnO na superfície, indicando uma migração dessa espécie para a superfície durante o processo de redução. Esse deslocamento se mostrou importante, pois a partir dele, as moléculas de ZnO substituem os sítios de Cu, gerando um novo sítio de forte interação entre Cu/ZnO. Este novo sítio, quando formado nos “degraus” de Cu, se mostrou ainda mais eficiente que os sítios defeituosos de Cu isolados. A Figura 8 apresenta uma representação desses sítios. Behrens et al. (2012) concluem seu trabalho afirmando que a superfície do catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃ é heterogênea, podendo haver diversos sítios de Cu com atividades diferentes, e por isso há resultados conflitantes na literatura.

Figura 8 – Sítios de Cu



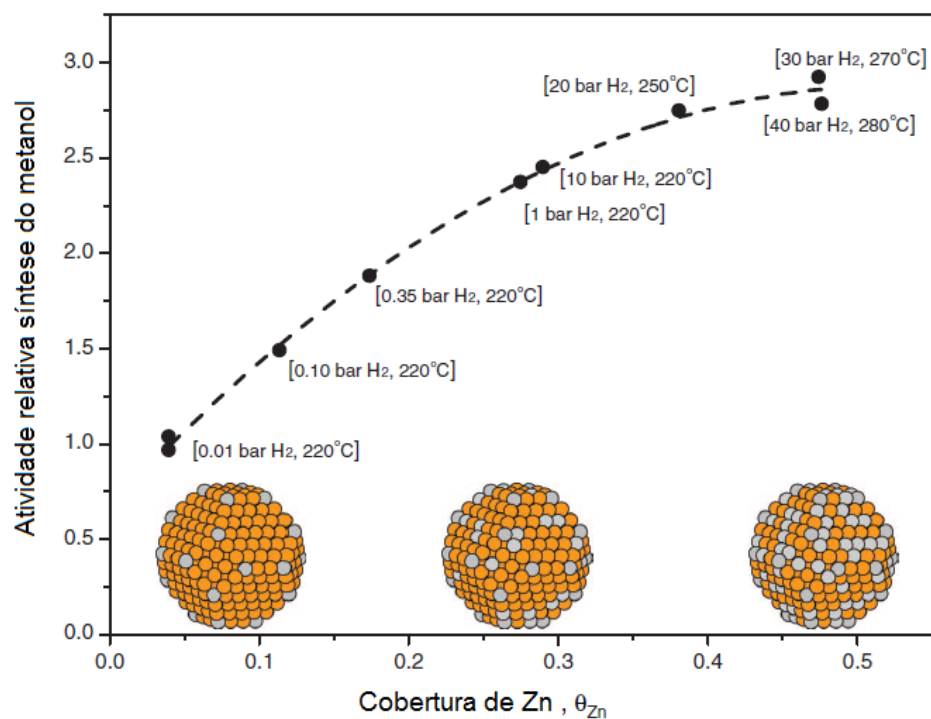
Legenda: Cu111 – Sítio de Cu perfeito
 Cu211 – Sítio de Cu defeituoso
 CuZn211 – Sítio de Cu defeituoso interagindo com ZnO

Fonte: BEHRENS, 2012

Kuld et al. (2016) também destacam a importância da migração do ZnO para os catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃ na reação de síntese do metanol. Segundo os autores, a eficiência desta reação aumenta com o crescimento da proporção de ZnO na superfície e fazem uma relação entre a migração de ZnO e as condições do pré-

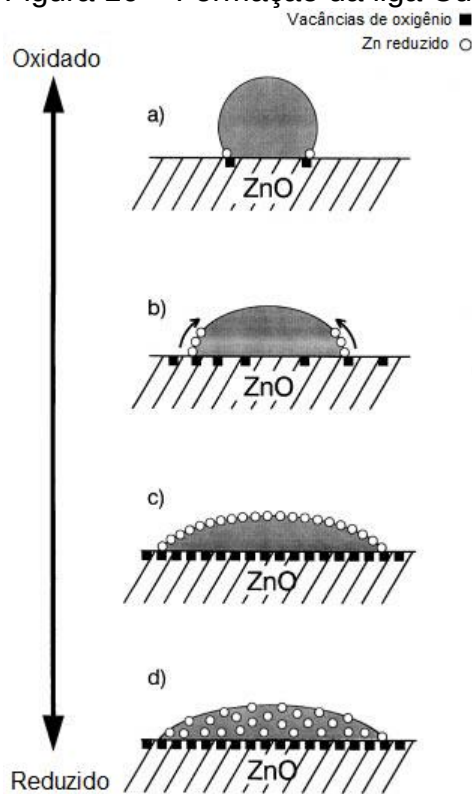
tratamento do catalisador. Para esta reação, assim como tantas outras, o catalisador precisa ser ativado por um pré-tratamento redutor. Em condições mais severas de redução, há o aumento da migração de ZnO para a superfície, o que melhora o rendimento da geração de metanol. Kuld et al. (2016) vão além e afirmam que nas condições da reação de síntese do metanol, além do favorecimento à migração do ZnO, este se reduz e há a formação de uma liga metálica de Cu-Zn, e que estes se tornam os sítios com maior atividade para a síntese do metanol. Os dados apresentados por Grunwaldt et al. (2000) reforçam a formação da liga Cu-Zn em condições de redução mais severas, porém o autor demonstra que a 300°C já há formação da liga superficialmente, em pequenas quantidades. A migração de ZnO e a formação da liga Cu-Zn estão exemplificadas nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 – Migração do ZnO para a superfície de Cu



Fonte: KULD, 2016

Figura 10 – Formação da liga Cu-Zn



Fonte: GRUNWALDT, 2000

Partindo-se das informações sobre a forte interação entre Cu/ZnO, alguns pesquisadores começaram a atribuir essas características ao precursor dos catalisadores estudados. Fujitani et al. (1998) realizaram um estudo onde observaram que seu catalisador de Cu/ZnO obteve maior rendimento na síntese do metanol, maior área metálica e menor tamanho de partícula de Cu, quando era oriundo do precursor auricalcita. Os catalisadores de Cu/ZnO, quando preparados por coprecipitação, podem gerar tipos diferentes de precursores, isolados ou simultaneamente. São alguns deles auricalcita, malaquita e hidrozincita. A malaquita é um hidroxicarbonato de cobre, raramente encontrado na natureza, de fórmula $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Já a hidrozincita é um hidroxicarbonato de zinco, de fórmula $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. A auricalcita é um hidroxicarbonato misto de cobre e zinco, de fórmula $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Ainda segundo Fujitani et al. (1998), esta característica da auricalcita faz com que mesmo após a calcinação, exista forte interação entre Cu e Zn. Como muitos autores atribuem a atividade para a síntese do metanol à área metálica de Cu, Fujitani et al. (1998) testaram catalisadores de diferentes áreas metálicas de Cu, diferenciando-os a partir do precursor do qual eram originados. Os catalisadores com os melhores resultados foram novamente dos oriundos da auricalcita. A partir disso, sem desconsiderar a importância do Cu, os autores concluem que o ZnO não só ajuda a dispersar o Cu, mas também é capaz de formar um novo sítio, mais ativo para a síntese de metanol. Para isso, o precursor auricalcita é essencial, gerando catalisadores com maior interação entre Cu e Zn (FUJITANI, 1998).

O ZrO_2 é um óxido muito utilizado como aditivo visando aumentar a eficiência dos catalisadores à base de Cu. Catalisadores de Cu/ ZrO_2 são usados substituindo os tradicionais catalisadores de Cu/ZnO e CuO/ZnO/ Al_2O_3 para a síntese de metanol (RHODES, 2005). Segundo Witoon et al. (2016), ZrO_2 confere maior estabilidade térmica e melhora a dispersão de Cu no catalisador. As características ácido/básicas deste material, já expostas anteriormente, também têm papel fundamental nessa reação (RHODES, 2005; GAO, 2015). A adição do ZrO_2 nesses sistemas catalíticos visa também à produção de acetato de etila a partir de etanol, como citado anteriormente, principalmente através dos estudos de Inui e colaboradores (INUI, 2002; INUI, 2002; INUI, 2004).

O efeito da interação entre Cu e Zn é muito estudado para a síntese do metanol, mas raramente é levado em consideração para a reação de WGS e

dissociação da água. Também não é levado em consideração para a geração de ácido acético proposta por Brei et al. (2013). A partir disso, é interessante entender como essa interação afeta essas reações. Da mesma forma, as propriedades ácido/básicas possuem importante papel em reações envolvendo etanol. Nesse contexto, se faz necessário compreender a relevância de cada uma dessas características na síntese do ácido acético e que componentes e precursores são capazes de fornecer tais propriedades.

2 OBJETIVOS

Objetivo principal:

Estudar catalisadores à base de cobre na reação de obtenção de ácido acético a partir do etanol, utilizando água como agente oxidante.

Objetivos específicos:

- Verificar a influência das propriedades físico-químicas dos catalisadores preparados no estudo da dissociação da água.
- Verificar a influência das propriedades físico-químicas dos catalisadores preparados na síntese do ácido acético.
- Avaliar o papel dos óxidos ZnO , ZrO_2 e Al_2O_3 nos catalisadores de cobre empregados no estudo da dissociação da água.
- Avaliar o papel dos óxidos ZnO , ZrO_2 e Al_2O_3 nos catalisadores de cobre empregados na síntese do ácido acético.
- Propor as principais etapas relativas à geração de ácido acético a partir do etanol, sendo a água o agente oxidante.
- Comparar o comportamento dos catalisadores preparados com um catalisador comercial da síntese de metanol.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo dos precursores e catalisadores

$\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (CZnA) com razões mássicas nominais de $\text{CuO:ZnO:Al}_2\text{O}_3 = 57:28:15$, $\text{CuO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CZrA) com razões mássicas nominais de $\text{CuO:ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 57:28:15$, e $\text{CuO/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CZnZrA) com razões mássicas nominais de $\text{CuO:ZnO:ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 57:9:19:15$, foram preparados pelo método de decomposição de hidrotalcita baseados no trabalho de Melián-Cabrera (2002). Inicialmente, uma solução de concentração 1,1 M de Na_2CO_3 foi preparada para ser utilizada como agente precipitante. Os precursores $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Merk) e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich) foram misturados formando uma solução 1M dos cátions utilizados. Para cada preparo, as soluções com o agente precipitante e com os cátions foram gotejadas lentamente num béquer, o qual já continha 200 mL de água destilada, mantendo o pH constante em 7 e temperatura de 70°C. A adição das soluções ocorreu sob agitação constante de 500 rpm. A suspensão obtida após a precipitação foi mantida nas mesmas condições de aquecimento e agitação por 4 h. A seguir, o precipitado obtido permaneceu em repouso por 18 h, à temperatura ambiente. Finalmente, o sólido foi lavado e filtrado sob vácuo até pH igual a 7. Em seguida, foi seco em estufa a 120°C durante 12 h, macerado e calcinado sob fluxo de ar sintético (40 mLmin^{-1}) a 400°C (10°Cmin^{-1}) durante 4 h.

Um catalisador de CuO/ZnO (CZn) foi preparado pelo método de coprecipitação utilizando Na_2CO_3 (1,1 M) como agente precipitante e razão em massa de $\text{CuO/ZnO} = 3/2$. As duas soluções contendo uma o agente precipitante, e a outra a solução dos cátions foram gotejadas lentamente num béquer, o qual já continha 200 mL de água destilada, mantendo o pH constante em 7 e temperatura de 80 °C. A adição das soluções ocorreu sob agitação constante de 500 rpm. A suspensão obtida após a precipitação foi mantida nas mesmas condições de aquecimento e agitação por 4 h. A seguir, o precipitado obtido permaneceu em repouso por 18 h, à temperatura ambiente. Finalmente, o sólido foi filtrado sob vácuo até pH igual a 7. Em seguida, foi seco em estufa a 120°C durante 12 h, macerado e calcinado sob fluxo de ar sintético (40 mLmin^{-1}) a 400°C (10°Cmin^{-1}) durante 4 h.

Um catalisador comercial fornecido pela Prosint, CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZnA-C) também foi estudado. Foi calcinado sob fluxo de ar sintético (40 mLmin⁻¹) a 400°C (10°Cmin⁻¹) durante 4 h.

3.2 Caracterização

3.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF), utilizando um espectrômetro S8 Tiger Bruker equipado com um tubo de ródio operando na faixa entre 30-60 kV. As análises foram realizadas utilizando uma massa de 300 mg de amostra em pó usando um método semi-quantitativo (QUANT-EXPRESS/Bruker).

3.2.2 Fisissorção de N₂ (BET)

As medidas de área específica foram obtidas segundo o método BET, num equipamento Micrometrics modelo ASAP 2420. As amostras foram pré-tratadas em estufa a 100°C por um período de 24 h e, em seguida, foram submetidas ao tratamento *in situ* sob vácuo a 350°C, com taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹ e permaneceram nessa condição até que a pressão de 12 µmHg fosse alcançada. A adsorção de N₂ ocorreu a -196°C.

3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) dos catalisadores preparados foram realizadas em um difratômetro de raios X Bruker, modelo D8 Advance equipado com fonte de radiação CuK α (1,5406 Å) e filtro de níquel, com 40 kV e 40 mA. Os difratogramas de raios X foram obtidos nas seguintes condições: passo de 0,02°, 0,5 s/passos, no intervalo de 2 Θ entre 10 e 85°. Foram realizadas análises de DRX para os precursores e catalisadores calcinados. Para a amostra de CZnA-C, foi realizada uma análise de DRX após a reação. Por isso, esse material passou por uma

passivação. Após a reação, a amostra foi exposta a um fluxo de CO_2 (40 mLmin^{-1}) por 1h, enquanto a amostra era resfriada.

Todos os catalisadores foram analisados também após redução *in situ*. As amostras foram secas a 100°C por 12h e depois tratadas *in situ* a 130°C sob fluxo de N_2 (15 mLmin^{-1}) por 30 min, com uma taxa de 12°Cmin^{-1} . Depois, as amostras foram reduzidas *in situ* sob fluxo de uma mistura contendo 2% H_2/N_2 , com vazão de 15 mLmin^{-1} até 300°C , com taxa de 12°Cmin^{-1} , por 1h. Depois da redução, as amostras foram resfriadas a 25°C e os difratogramas foram obtidos nas mesmas condições que os anteriores.

As fases cristalinas foram identificadas a partir do software DIFFRAC.EVA, da empresa Bruker, utilizando o banco de dados Crystallography Open Database (COD).

3.2.4 Dessorção a Temperatura Programada de H_2O (TPD de H_2O)

As análises de TPD de H_2O foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem 2920 e acompanhadas em um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum Omni Star. As amostras foram colocadas em reatores de quartzo e pré-tratadas da seguinte forma: as amostras foram aquecidas até 150°C sob fluxo de He, permanecendo nesta temperatura por 1h. Em seguida, os sólidos foram aquecidos até 300°C sob o fluxo de 10% de H_2/Ar , e mantidos por 1h nesta temperatura. Posteriormente, a amostra foi resfriada a 40°C sob fluxo de He. Para a adsorção, um erlenmeyer (saturador) foi preenchido com 50 mL de água destilada e acoplado ao sistema de geração de vapor da unidade. O saturador foi mantido a 40°C , enquanto o sistema de refluxo permaneceu a 30°C . Uma vazão de 30 mLmin^{-1} de He foi utilizada para carrear o vapor de água gerado no sistema. A adsorção ocorreu a 40°C através de pulsos de água (20 pulsos com *loop* de 0,5 mL). Após os pulsos, as amostras foram expostas a uma vazão de 30 mLmin^{-1} de He por 30 min a 40°C para a dessorção das moléculas de H_2O fracamente fisissorvidas. Na dessorção, as amostras foram aquecidas de 40°C até 300°C (10°Cmin^{-1}) sob fluxo de 80 mLmin^{-1} de He, permanecendo por 1h a 300°C . Para o catalisador comercial, após a dessorção, o reator foi resfriado até 25°C sob fluxo de He e em seguida, foi submetido à análise de TPR utilizando uma mistura 10% H_2/Ar (50 mLmin^{-1}) sob uma

taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, até 300°C . Os fragmentos monitorados nessa análise foram $m/z = 2, 4, 18, 28, 32, 44$.

3.2.5 Dessorção a Temperatura Programada de etanol (TPD de etanol)

As análises de TPD de etanol foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem 2920 e acompanhadas em um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum Omni Star. As amostras foram colocadas em reatores de quartzo e pré-tratadas sob fluxo de He (50 mLmin^{-1}) à 150°C por 1h e em seguida sob fluxo de uma mistura de 10% de H_2/Ar , à 300°C , também por 1h. Para a adsorção, um erlenmeyer (saturador) foi preenchido com 50 mL de etanol absoluto para análise EMSURE e acoplado ao sistema de geração de vapor da unidade. O saturador foi mantido a 40°C , enquanto o sistema de refluxo permaneceu a 30°C . Uma vazão de 30 mLmin^{-1} de He foi utilizada para carregar o vapor gerado no sistema. A adsorção ocorreu a 40°C através de pulsos de etanol (20 pulsos com *loop* de 0,5 mL). Após os pulsos, as amostras foram expostas a uma vazão de 30 mLmin^{-1} de He por 30 min a 40°C para a dessorção das moléculas fracamente fisissorvidas. Na dessorção, as amostras foram aquecidas até 300°C ($10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) sob fluxo de 80 mLmin^{-1} de He, permanecendo por 1h nesta temperatura. Os fragmentos monitorados nessa análise foram $m/z = 2, 4, 15, 18, 27, 28, 29, 31, 32, 43, 44, 45, 58, 61$.

3.2.6 Redução a Temperatura Programada (TPR)

As análises de TPR foram realizadas em um equipamento AutoChem II 2920 da Micromeritics, contendo um detector de condutividade térmica (TCD). Inicialmente os catalisadores foram reduzidos à temperatura de 300°C por 60 min, sob fluxo de uma mistura de 10% H_2/Ar . Em seguida, foram oxidados a 300°C por 1 h com uma mistura contendo 5% O_2/He . Após o tratamento, as análises foram realizadas utilizando uma massa de 50 mg de catalisador e vazão de 50 mLmin^{-1} de uma mistura 10% H_2/Ar . A faixa de temperatura empregada foi de 25°C a 800°C , utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. À título de comparação, uma outra análise de TPR foi realizada, contendo dessa vez 200mg de massa de catalisador.

3.2.7 Dessorção a Temperatura Programada de CO₂ (TPD de CO₂)

A basicidade dos materiais foi medida através da técnica de TPD-CO₂. Esta análise foi realizada em uma unidade multipropósito, utilizando um detector de condutividade térmica. Inicialmente o material (300 mg) foi seco a 130°C por 30 min com 40 mLmin⁻¹ de N₂, em seguida, o sólido foi reduzido sob fluxo de 2%H₂/N₂ (50 mLmin⁻¹) a 300 °C durante 1 h. Posteriormente, as amostras foram reoxidadas com ar sintético (50 mLmin⁻¹) a 300°C por 30 min. A adsorção de CO₂ ocorreu a temperatura ambiente durante 1 h com fluxo de 20 mLmin⁻¹, e em seguida a amostra foi purgada com He por 20 min. A dessorção foi monitorada desde 25°C até 300°C (10 °Cmin⁻¹) utilizando uma corrente de He a 50 mLmin⁻¹. A amostra permaneceu a 300°C por 30 min.

3.2.8 Dessorção a Temperatura Programada de NH₃ (TPD de NH₃)

As análises de TPD de NH₃ dos catalisadores foram realizadas em um sistema analítico multipropósito utilizando um detector de condutividade térmica. Os catalisadores (600 mg) foram previamente secos por 30 min a 130 °C sob fluxo de 40 mLmin⁻¹ de N₂. Em seguida, os sólidos foram reduzidos sob fluxo de 10%H₂/He (50 mLmin⁻¹) por 1 h a 300°C. Posteriormente, as amostras foram reoxidadas com ar sintético (50 mLmin⁻¹) a 300°C por 30 min. A adsorção de NH₃ foi realizada a temperatura de 100°C durante 1 hora sob fluxo de 30 mLmin⁻¹ de uma mistura contendo 4%NH₃/He. Após a adsorção a amostra foi purgada com He por 20 min. A dessorção ocorreu utilizando uma vazão de He de 30 mLmin⁻¹ sob uma taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, desde a temperatura de 100°C até 300°C. O catalisador permaneceu a 300°C por 30 min.

3.2.9 Determinação de área metálica de cobre utilizando N₂O

Esta análise consistiu na realização de duas TPRs consecutivas, sendo realizada entre elas uma etapa de oxidação utilizando N₂O, conforme a metodologia de Van der Grift (1991). O N₂O, por ser um oxidante fraco, oxida somente as moléculas superficiais de CuO a Cu₂O. Assim, utilizando os valores de consumo de

3.2.10 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A composição superficial do catalisador comercial foi determinada a partir da espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). A análise de XPS foi realizada em um equipamento SPECS, equipado com um analisador esférico PHOIBOS-150 e com fonte de raio X $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV). A energia do C1s (284,6 eV) foi usada como referência. Os dados foram analisados no *software* Casa XPS.

3.3 Teste Catalítico

Os testes catalíticos foram conduzidos em uma unidade multipropósito, demonstrada na Figura 11, empregando-se um reator de leito fixo em U, à pressão atmosférica. Os catalisadores inicialmente foram secos a 130°C por 30 min em fluxo de 40 mLmin⁻¹ de N₂. Em seguida, os sólidos foram reduzidos a 300°C durante 1 h em fluxo de H₂/N₂ (20%vol, 50 mLmin⁻¹). A seguir, também a temperatura de 300°C, os catalisadores foram expostos à mistura reacional composta por N₂:H₂O:C₂H₅OH=89:10:1 %vol. Etanol absoluto para análise EMSURE e água foram admitidos no sistema a partir de dois saturadores empregando N₂ como gás de arraste. A vazão da mistura reacional utilizada no processo foi de 40 mLmin⁻¹. A massa de catalisador foi a mesma para todas as amostras, 100 mg. A corrente de saída do reator foi analisada *on-line* em um CG Agilent 6890 contendo 2 detectores (TCD e FID), metanador e uma coluna (Porapak-Q/60ft), a cada 27 min, utilizando He como gás de arraste. A temperatura dos detectores é igual a 200°C, enquanto o metanador se encontra na temperatura de 375°C. Os gases efluentes do reator passam pela coluna com uma vazão de 12 mLmin⁻¹, que é exposta uma rampa de temperatura de 5°Cmin⁻¹, de 120°C a 220°C.

Para o catalisador comercial, foi realizado um teste variando a concentração de etanol na mistura reacional, que é composta por N₂:H₂O:C₂H₅OH=66:28:6. Para esse teste, foi utilizado 1g de catalisador e vazão da mistura de 80 mLmin⁻¹.

A conversão de etanol é definida como a razão da quantidade de etanol convertido, sobre a quantidade de etanol na carga do reator, em mols. Já a seletividade de um composto é definida como a razão entre a quantidade molar de carbono consumido para gerar o composto avaliado, sobre a quantidade molar total de carbono consumido.

Figura 11 – Unidade de teste catalítico



Fonte: O autor, 2017.

Os tempos de retenção dos gases efluentes do reator estão expostos na Tabela 3:

Tabela 3 – Tempos de retenção

Composto	Tempo de retenção (min)
CO*	0,79
Metano	1,01
CO ₂ *	1,32
Eteno	1,75
Acetaldeído	6,54
Etanol	9,40
Acetona	12,52
Ácido acético	16,39
Acetato de etila	18,36

Legenda: * - Medidos indiretamente a partir do metanador

Fonte: O autor, 2017.

Os cromatogramas dos catalisadores estudados estão expostos no APENDICE A, como as Figuras 32, 33, 34, 35 e 36.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 A dissociação da água sobre catalisadores à base de cobre, zinco, zircônia e alumínio

Neste capítulo, os catalisadores preparados são avaliados em relação à sua capacidade de dissociar a água e caracterizados com o objetivo de se entender quais são os sítios mais ativos para esta reação e como estes sítios são formados.

4.1.1 Caracterização dos materiais sintetizados

A Tabela 4 apresenta os resultados de análise química, área superficial e área metálica de cobre dos catalisadores preparados. Os catalisadores CZnA e CZn possuem praticamente o mesmo teor de CuO (ao redor de 60% m/m). A diferença entre eles se refere à quantidade de ZnO e à presença de Al₂O₃. Os catalisadores contendo Zr possuem menor teor de CuO do que os citados acima.

O catalisador CZn apresenta o menor valor de área específica do conjunto dos catalisadores preparados. Já o CZnA apresenta uma área mais de 3 vezes maior que o CZn, o que já era esperado, devido à presença da alumina, que é muito utilizada como aditivo para aumentar a área superficial de catalisadores heterogêneos (BREEN, 1999; YANG, 2017). A presença do Zr também promove o aumento da área específica (ZHANGA, 2016; GAO, 2015), conferindo aos catalisadores CZrA e CZnZrA áreas bem maiores que os demais catalisadores.

A Tabela 4 apresenta também os valores de área metálica de Cu, obtidas via método do N₂O. Como se pode observar o CZnA e o CZrA mostram os mesmos valores de área de Cu⁰. Apesar de não possuírem o mesmo teor de Cu, a presença de Zr faz com que o CZrA apresente uma maior dispersão de Cu⁰. Os resultados para os catalisadores CZn e CZnZrA foram maiores que os anteriores e praticamente iguais, apesar destes materiais apresentarem áreas específicas e composição bastante distintas. Vale ressaltar que, aparentemente, não há relação entre área específica e área metálica de cobre para os catalisadores estudados.

Tabela 4 – Resultados de caracterização química e textural

Catalisador	Análise Química	S (m ² g ⁻¹)	A _{Cu} (m ² _{Cu} g _{cat} ⁻¹)
	(%m/m) (CuO:ZnO:ZrO ₂ :Al ₂ O ₃)		
CZnA	58:27:0:15	105	14
CZn	60:40:0:0	32	24
CZrA	49:0:39:12	190	14
CZnZrA	48:10:30:12	183	23

Legenda: S – Área específica

A_{Cu} – Área metálica de Cu

Fonte: O autor, 2017.

A Tabela 5 e as Figuras 12, 13 e 14 trazem os resultados de DRX das amostras preparadas. As análises foram conduzidas nos materiais não calcinados (precursores), nos catalisadores calcinados e nos catalisadores após redução.

Tabela 5 – Resultados da análise de DRX dos precursores e catalisadores

Catalisador	Precursor	Calcinado	Reduzido
CZnA	estrutura tipo hidrotalcita; malaquita	CuO	Cu°
CZn	auricalcita; malaquita; hidrozincita	CuO; ZnO	Cu°; ZnO
CZrA	malaquita	CuO	Cu°
CZnZrA	malaquita; auricalcita	CuO	Cu°

Legenda: Estrutura tipo hidrotalcita - $[(\text{Cu,Zn})^{+2}_{1-x} \text{Al}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{+x}(\text{CO}_3)^{-2}_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Malaquita - $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

Hidrozincita - $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$

Auricalcita - $(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$

Fonte: O autor, 2017.

A maior parte dos precursores apresentou mais de uma fase. O precursor do CZnA contém fases do tipo hidrotalcita e malaquita. Estruturas do tipo hidrotalcita são precursores muito utilizados na catálise heterogênea, e tem como uma de suas características, gerar catalisadores de grande área superficial, conforme já citado, e boa dispersão dos elementos que a compõe (KOWALIK, 2013). A formação da estrutura hidrotalcítica depende da presença de cátions com estado de oxidação +2 e +3 como é o caso do catalisador CZnA. Já a malaquita é um hidroxicarbonato de Cu que quando calcinada, gera partículas aglomeradas de CuO (MILLAR, 1998), o que nem sempre é desejável. O precursor do CZn, por sua vez, apresentou as seguinte fases: auricalcita, hidrozincita e malaquita. Hidrozincita é um hidroxicarbonato de zinco, capaz de gerar partículas bem pequenas de ZnO após a

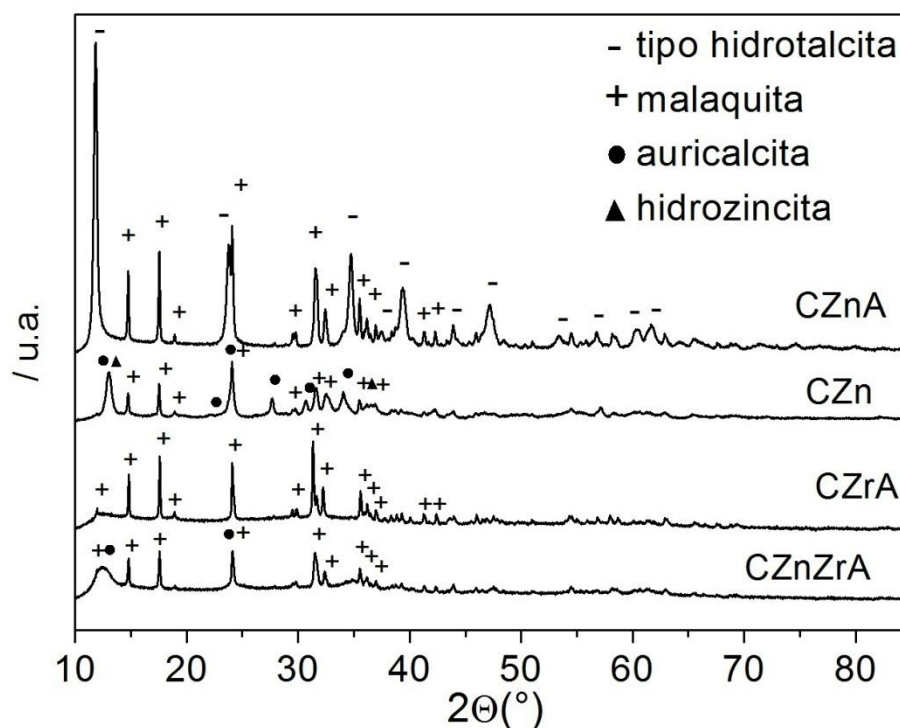
calcinação (WAHAB, 2008). Diversos estudos apontam a auricalcita (uma mistura de hidroxicarbonatos de cobre e zinco) como a responsável pela formação de catalisadores com uma maior interação entre Cu/ZnO, gerando maiores dispersões e menores tamanhos de partícula de Cu. Além disso, são reportadas altas atividades para esse tipo de catalisador nas reações de síntese do metanol e *water-gas shift* (MILLAR, 1998; FUJITANI, 1998; COUVES, 1991; BEHRENS, 2012; KULD, 2016). O precursor do CZrA apresentou somente malaquita, enquanto o precursor de CZnZrA mostrou como fases cristalinas a malaquita e a auricalcita. Não por acaso, os dois precursores que apresentaram a fase de auricalcita possuem as maiores áreas metálicas de cobre, como foi observado na literatura (FUJITANI, 1998; COUVES, 1991).

Após a calcinação, todos os difratogramas destes materiais apresentaram somente reflexões relativas ao CuO, com exceção do catalisador CZn, que mostrou também picos de ZnO, justificado pelo elevado teor de Zn (40% m/m). Embora contendo quase o mesmo teor de ZrO₂, a amostra CZrA não indicou a presença de óxido de zircônio cristalino. Outros estudos também sintetizaram ZrO₂ amorfa a partir da precipitação de seu precursor nitrato, justificando assim a ausência de picos deste óxido nos resultados (DONG, 2016). O mesmo acontece para os catalisadores reduzidos e passivados, onde se observou somente picos de Cu metálico, enquanto para o CZn, também aparecem picos de ZnO.

A Figura 15 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores preparados. Como observado, os catalisadores apresentaram perfis muito semelhantes. Todos os picos têm máximos próximos a 230°C e são associados à redução do CuO. Observou-se a presença de outro pico na temperatura de 193°C no catalisador CZrA, além de uma inflexão a 153°C, o que pode indicar uma distribuição heterogênea de tamanho de partículas de CuO. Os picos a baixa temperatura representam a redução de partículas menores de CuO, e em temperaturas maiores, partículas de maior dimensão (WITOON, 2016). A zircônia não se reduz na faixa de temperatura na qual a análise foi realizada (WITOON, 2016), da mesma forma que o ZnO (MILLAR, 1998). Porém, observou-se que nos catalisadores CZnA, CZn e CZnZrA há uma inflexão próxima a 700°C, que é associada à redução parcial de ZnO, facilitada pela redução do CuO. Uma vez calculados os consumos de H₂, observou-se que os catalisadores CZnA e CZrA não apresentaram diferenças significativas quando comparados com o consumo teórico. Porém, no caso dos catalisadores CZn e

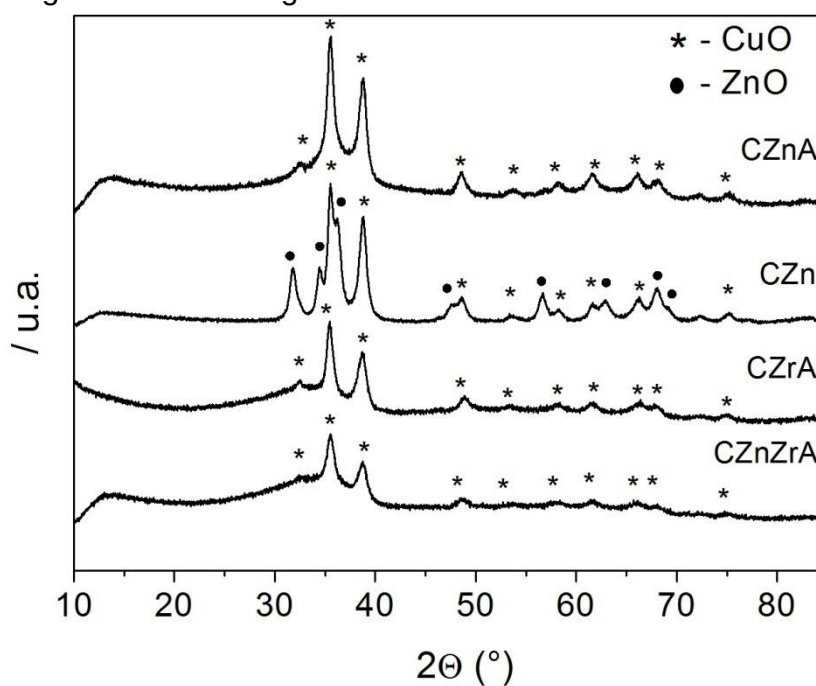
CZnZrA foram observados desvios por volta de 30% (Tabela 6). Estes valores são associados a impurezas capazes de interferir no sinal do detector de condutividade térmica, como por exemplo, espécies de carbonatos. Segundo Millar et al. (1998), a auricalcita formada no preparo de catalisadores de Cu/Zn em proporções similares aos dos catalisadores deste trabalho só se decompõe totalmente a 500°C. Quando expostos a um tratamento com H₂, é provável que parte da auricalcita ainda presente nos catalisadores CZn e CZnZrA esteja sendo decomposta. Existem relatos na literatura que parte do ZnO interagindo com o CuO é capaz de se reduzir superficialmente, porém em pequenas quantidades. Em catalisadores para a síntese de metanol, alguns autores observaram a formação da liga metálica Cu-Zn, mas somente em condições de redução mais severas, com temperaturas superiores a 500°C (COUVES, 1991) ou a altas pressões (FUJITANI, 1998).

Figura 12 – Difrátogramas dos precursores dos catalisadores preparados

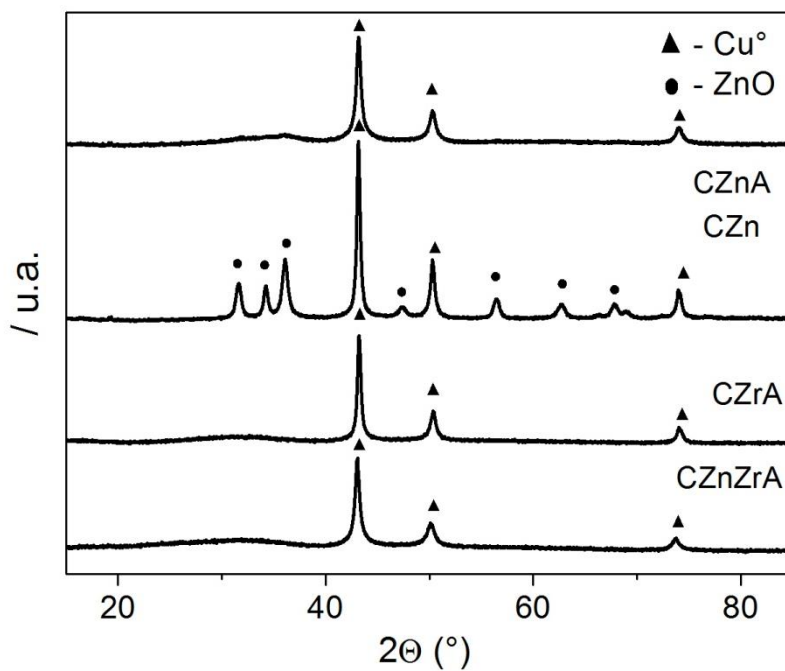


Fonte: O autor, 2017.

Figura 13 – Difratomogramas dos catalisadores calcinados

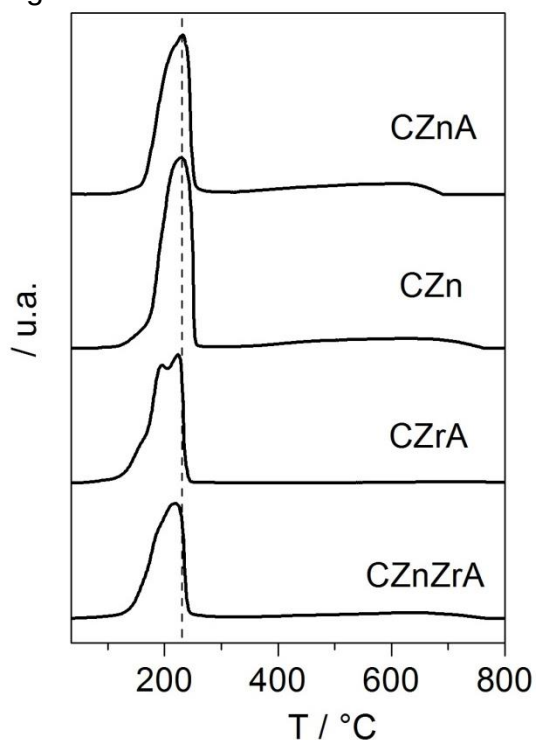


Fonte: O autor, 2017.

Figura 14 – Difratomogramas dos catalisadores preparados, reduzidos *in situ*

Fonte: O autor, 2017.

Figura 15 – TPR



Fonte: O autor, 2017.

Tabela 6 – Consumo de H₂ experimental e teórico

Catalisador	H ₂ consumido TPR (mmolg _{cat} ⁻¹)	Consumo teórico de H ₂ (mmolg _{cat} ⁻¹)	Razão H ₂ exp/H ₂ teórico (%)
CZnA	7,2	7,3	99
CZn	10,2	7,5	136
CZrA	6,8	6,2	110
CZnZrA	7,9	6,1	130

Fonte: O autor, 2017.

4.1.2 Estudo da dissociação da água sobre diferentes sistemas à base de cobre

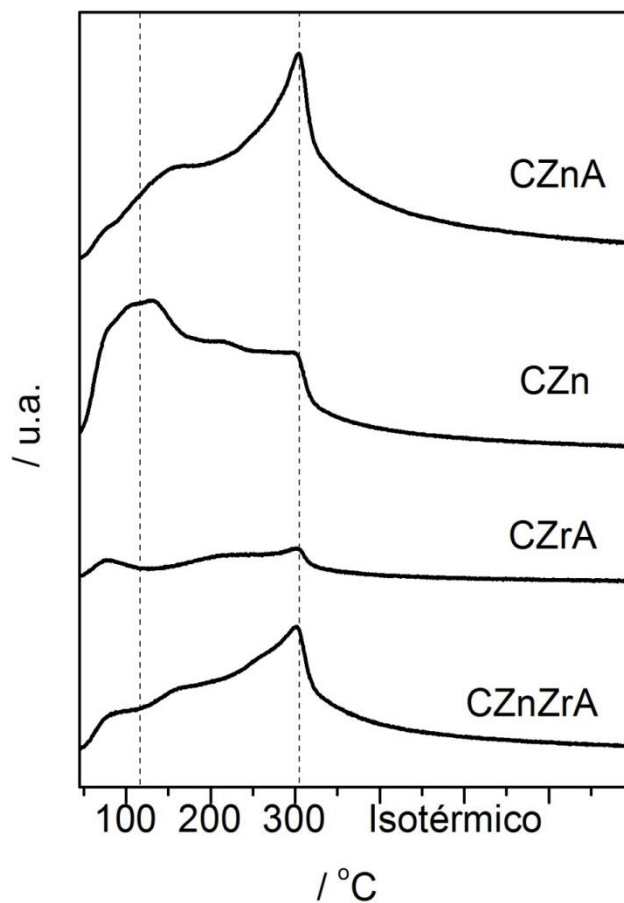
Os resultados de TPD de H₂O são apresentados na Figura 16 e na Tabela 7. A dissociação da água é avaliada pela geração de H₂ durante a análise. A quantidade de H₂ gerado durante a TPD de H₂O foi igual para os catalisadores CZnA e CZn. O CZrA foi o catalisador que apresentou o pior desempenho para a dissociação da água, enquanto o CZnZrA mostrou um resultado mais próximo dos dois primeiros. Como se pode verificar, os catalisadores CZnA e CZn apresentaram o mesmo valor de H₂ gerado, mas possuem áreas metálicas diferentes (14 m²_{Cu}g_{cat}⁻¹

e $24 \text{ m}^2_{\text{Cu}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente). Da mesma forma, o CZnA e o CZrA possuem áreas metálicas iguais ($14 \text{ m}^2_{\text{Cu}}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) e desempenhos diferentes para a dissociação da água. Assim, pode-se inferir que não há correlação direta entre a dissociação da H_2O e a área metálica de Cu dos catalisadores. Isso indica que existem outros fatores que interferem na “quebra da água”, e não somente a presença de cobre metálico na superfície do catalisador.

Analisando os largos perfis de H_2 gerado durante a TPD, dispostos na Figura 16, pode-se sugerir que a superfície dos catalisadores é heterogênea e todos eles apresentam de modo geral os mesmos sítios de dissociação da água, em diferentes concentrações. Avaliando os catalisadores CZrA e CZnZrA, nota-se que a inserção de ZnO no sistema aumentou consideravelmente a quantidade de H_2 gerado. Quando ZrO_2 é totalmente substituído por ZnO, como no catalisador CZnA, a quantidade de água dissociada aumenta ainda mais, indicando que a presença de ZnO é um fator determinante no desempenho do catalisador. Já CZn apresentou um perfil diferente dos demais catalisadores. Este perfil atinge o máximo próximo a 100°C , enquanto os outros só o atingem em 300°C . Comparando-o diretamente com o CZnA, nota-se que a capacidade de dissociar a H_2O até 150°C já é muito superior a do catalisador com alumínio, o que sugere que há sítios mais ativos para a dissociação da água no CZn, e que a presença de Al faz com que a dissociação da água ocorra a temperaturas mais altas. Estes sítios mais ativos são provavelmente originados da calcinação da auricalcita, que gera sítios de maior interação entre Cu/ZnO (FUJITANI, 1998). Esses resultados também estão de acordo com o que afirmaram Behrens et al. (2012), que demonstraram que os catalisadores clássicos da síntese de metanol possuem superfícies heterogêneas, podendo apresentar diferentes tipos de sítios, além de tamanhos diferentes de partículas. Ainda segundo Behrens et al. (2012), esse tipo de preparação pode gerar defeitos na rede cristalina do cobre metálico, os chamados “degraus” de Cu, que deixam a superfície do catalisador mais ativa. Para a síntese do metanol, reação estudada por Behrens et al. (2012), os sítios mais ativos são os “degraus” de Cu interagindo com o ZnO, seguidos pelos “degraus” de Cu isolados (BEHRENS, 2012). Apesar de estar se tratando de reações de diferente natureza, é possível fazer uma analogia com a dissociação da água, já que Voss et al. (2011) e Tsai et al. (2016) afirmaram que a dissociação da água ocorre preferencialmente nos degraus de Cu(211). Os perfis

completos da TPD de H₂O dos catalisadores se encontram no Apêndice B, apresentados nas Figuras 37, 38, 39 e 40.

Figura 16 – H₂ gerado na TPD de H₂O



Fonte: O autor, 2017.

Tabela 7 – H₂ gerado na TPD de H₂O e área metálica de Cu

Catalisador	H ₂ gerado TPD H ₂ O ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	A _{Cu} ($\text{m}^2_{\text{Cu}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
CZnA	15	14
CZn	15	24
CZrA	2	14
CZnZrA	11	23

Legenda: A_{Cu} – Área metálica de Cu

Fonte: O autor, 2017.

4.2 Obtenção do ácido acético a partir do etanol

Nesta seção, serão analisadas as etapas reacionais que levam o etanol a ácido acético e a outros produtos, discutindo o papel da dissociação da água no mecanismo de reação. Outros fatores foram estudados para ajudar a compreender o comportamento dos catalisadores, como a densidade de sítios ácidos e básicos. Além disso, foram realizadas análises de TPD de etanol, visando complementar as informações obtidas a partir dos testes catalíticos.

4.2.1 Determinação das propriedades ácida e básicas dos catalisadores sintetizados

A Tabela 8 e as Figuras 17 e 18 apresentam os resultados de densidade de sítios ácidos e básicos dos catalisadores, obtidos pelas técnicas de TPD de NH_3 e TPD de CO_2 , respectivamente. Observa-se que o CZn possui a menor densidade de sítios ácidos, tanto fracos ($<200^\circ\text{C}$) quanto médios ($>200^\circ\text{C}$ e $<300^\circ\text{C}$). Com a inserção da alumina nesse sistema, como no caso do CZnA, nota-se que a acidez deste catalisador aumenta. Este resultado está de acordo com a literatura, já que o óxido de alumínio é conhecido por conferir acidez aos catalisadores (INUI, 2002). A ZrO_2 também é conhecida por possuir sítios ácidos, consequentemente, o CZrA é o catalisador que possui maior acidez, seguido pelo CZnZrA.

Tabela 8 – Densidade de sítios ácidos e básicos

Catalisador	A		B	
	$(\mu\text{molg}_{\text{cat}}^{-1})$		$(\mu\text{molg}_{\text{cat}}^{-1})$	
	F	M	F	M
CZnA	35	122	23	0
CZn	11	42	26	19
CZrA	77	271	92	68
CZnZrA	62	218	78	41

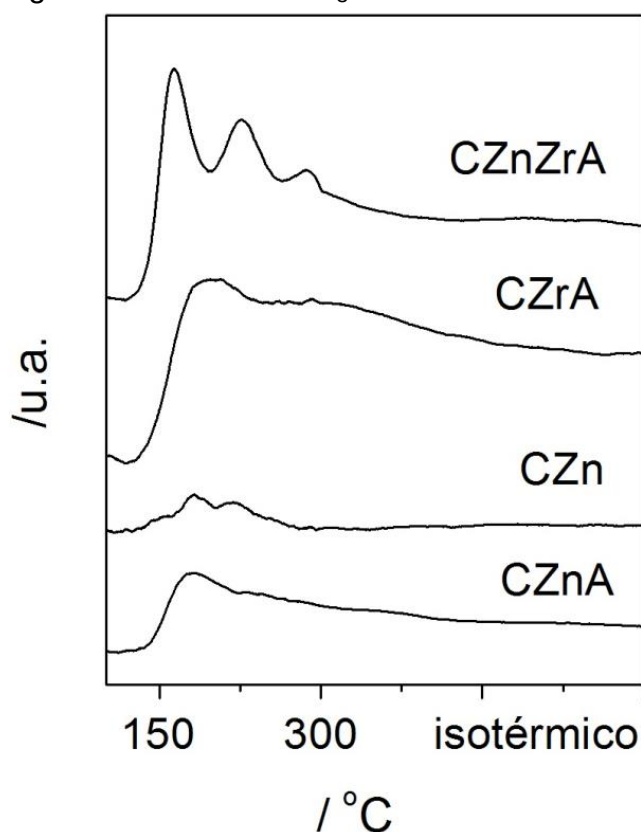
Legenda : A – Densidade de sítios ácidos

B – Densidade de sítios básicos

F – Sítios fracos

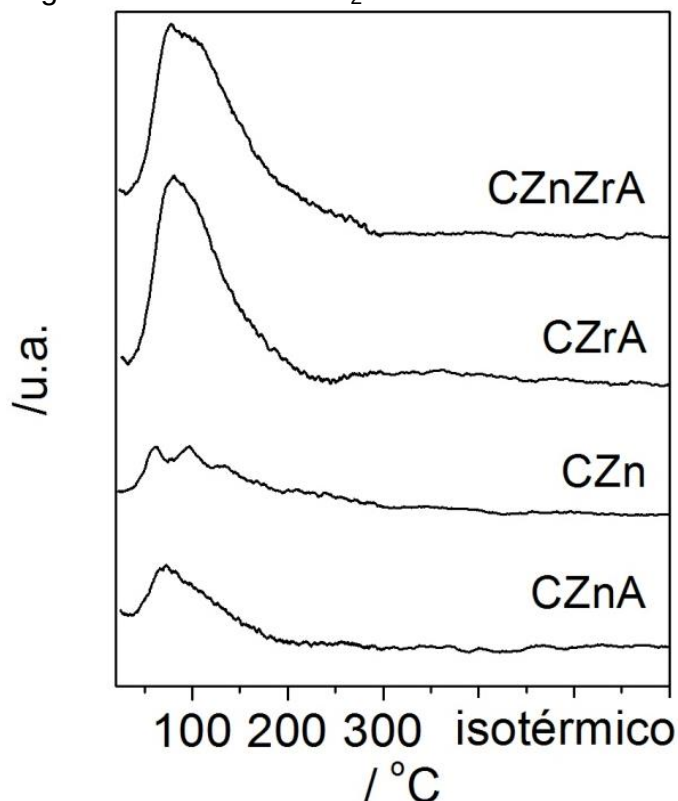
M – Sítios médios

Fonte: O autor, 2017.

Figura 17 – TPD de NH_3 

Fonte: O autor, 2017.

Em relação à basicidade, observa-se o CZnA apresenta a menor densidade de sítios básicos. Já o CZn mostra mais sítios básicos que o catalisador com Al_2O_3 , porém menos que nos catalisadores com ZrO_2 , que dispõem de maior densidade de sítios básicos quando comparados com os demais. Além disso, o catalisador com maior concentração deste óxido, CZrA, apresenta maior densidade de sítios fracos ($<125^{\circ}\text{C}$) e médios ($>125^{\circ}\text{C}$ e $<300^{\circ}\text{C}$). Sem dúvida, o ZrO_2 confere além de acidez, basicidade aos catalisadores.

Figura 18 – TPD de CO₂

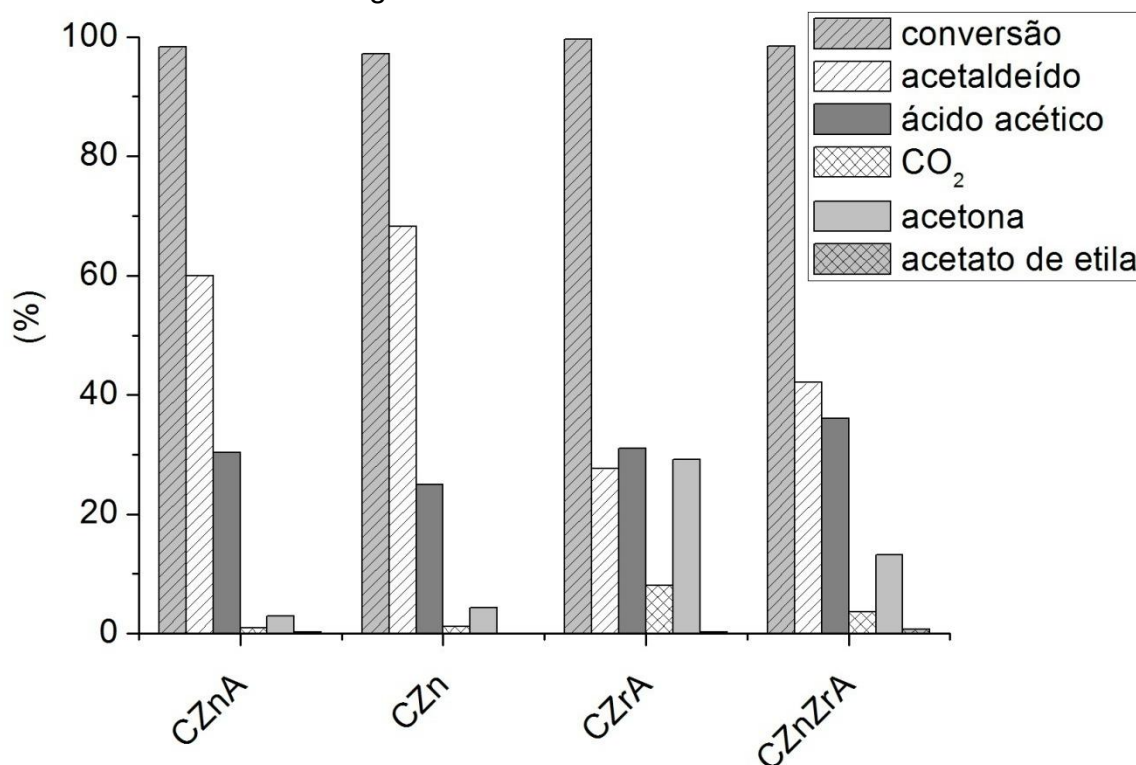
Fonte: O autor, 2017.

4.2.2 Avaliação do desempenho dos catalisadores frente à transformação do etanol na presença de água.

A Figura 19 apresenta os resultados dos testes catalíticos. Observa-se que todos os catalisadores mostraram conversões de etanol muito altas, próximas a 100%. O CZnA e o CZn exibem seletividade superior a 60% para acetaldeído, enquanto os catalisadores com zircônia apresentam percentuais inferiores a 40% para este mesmo composto. Em relação ao ácido acético, as seletividades são semelhantes. O CZn apresentou 25%, enquanto CZnA e CZrA apresentaram resultados muito próximos, 30% e 31% respectivamente. Vale destacar que o CZnZrA obteve o melhor resultado para na formação de ácido acético (36%). Além disso, observou-se a formação de acetona em todos catalisadores. As maiores seletividades para acetona foram obtidas nos catalisadores CZnZrA e CZrA. Consequentemente, estes catalisadores, com destaque para o CZrA, consumiram mais acetaldeído. Mesmo após 4 horas de reação, não foi observada desativação. Além disso, todos os catalisadores se mostraram muito ativos na conversão de

etanol, de modo que não foi possível realizar testes com conversões mais baixas, a fim de evitar problemas difusionais.

Figura 19 – Resultados dos testes catalíticos à 300°C; 100mg de catalisador; razão etanol/água = 1/10



Fonte: O autor, 2017.

A presença de acetaldeído como subproduto da reação já era esperada. A desidrogenação de etanol formando acetaldeído em catalisadores a base de cobre ocorre facilmente e já foi reportada diversas vezes na literatura (GAO, 2013; INUI, 2004; VOSS, 2011). Voss et al. (2011) mostraram que este aldeído é intermediário na geração do ácido acético a partir do etanol e que a reação de desidrogenação do etanol a acetaldeído é muito mais rápida que a oxidação deste aldeído a ácido acético. Além disso, esse composto é visto como intermediário também em outras reações envolvendo transformações do etanol, como a síntese da acetona e acetato de etila (CHANG, 2006; FREITAS, 2014; CAROTENUTO, 2013; RODRIGUES, 2013).

Como visto no Capítulo 1, Voss et al. (2011) propuseram um mecanismo para a reação de etanol indo à ácido acético passando pela dissociação da água. Etanol é desidrogenado a acetaldeído, que posteriormente é oxidado pelo oxigênio oriundo

da quebra da água, gerando ácido acético (Tabela 2). Porém, os valores de seletividade para o ácido acético de Voss et al. (2011) são baixos e a etapa limitante do processo é a oxidação do acetaldeído.

Os catalisadores CZnA e CZn, apesar de apresentarem diferentes concentrações de sítios ativos para a decomposição da água, dissociam a mesma quantidade de água quando se considera o perfil de H_2 desde a temperatura ambiente até $300^\circ C$ (capítulo 4.1.2). Como a reação ocorre nesta temperatura e o comportamento destes catalisadores é muito semelhante, possivelmente a questão da dissociação da água nestas condições talvez influencie de forma significativa os resultados. De fato, estes catalisadores apresentaram uma pequena diferença na seletividade para o ácido acético. Como já apresentado anteriormente, a formação de acetaldeído deve ocorrer de forma rápida nas condições experimentais utilizadas, e estas mesmas condições de operação devem promover a dessorção deste aldeído. É sabido que o acetaldeído se adsorve nos sítios ácidos, o que limita a sua dessorção e possibilita a sua oxidação. Assim, o acetaldeído deve migrar para os sítios ácidos, aumentando sua reatividade (INUI, 2002; INUI, 2004; FREITAS, 2014). Isto significa que em catalisadores com maior densidade de sítios ácidos, o acetaldeído seria mais facilmente oxidado pelo oxigênio oriundo da dissociação da água. Portanto, comparando novamente os catalisadores CZnA e CZn, observa-se que o CZnA possui maior acidez, fazendo com que mais acetaldeído seja oxidado a ácido acético, resultando em maior seletividade para ácido e menor para acetaldeído.

Conforme mostra a Tabela 7, o CZrA, praticamente, não é capaz de dissociar a água. Apesar disso este catalisador gera ácido acético com seletividade próxima aos demais. Estes resultados sugerem que os catalisadores que contêm ZrO_2 parecem não seguir o mecanismo oxidativo. Já o CZnZrA é capaz de dissociar a água mesmo contendo ZrO_2 . Nessas condições, este catalisador levou aos melhores valores de seletividade para o ácido acético.

No Capítulo 1, estão descritos alguns estudos sobre catalisadores contendo Cu, Zn, Zr e Al. Dentre eles, destacam-se os trabalhos de Inui et al. (2002), que estudaram a obtenção de acetato de etila a partir de etanol. Segundo esses pesquisadores, o catalisador contendo todos os elementos (Cu, Zn, Zr e Al) foi extremamente eficiente nesta reação, porém quando água é adicionada ao sistema junto com o etanol, este tende a gerar altas quantidades de ácido acético.

A rota em questão está representada na Figura 7. Segundo Inui et al. (2004), etanol é rapidamente desidrogenado a acetaldeído, que migra para os sítios ácidos, enquanto etanol é desidrogenado ao intermediário etóxi pela ação de sítios básicos. Estes dois compostos se condensam formando hemiacetal, um intermediário instável que rapidamente é desidrogenado a acetato de etila. Na presença de água, acetato de etila é hidrolisado, gerando ácido acético.

Neste trabalho, há a possibilidade de que estejam ocorrendo os dois mecanismos simultaneamente. Para os catalisadores CZnA e CZn (mecanismo redox) isso é menos provável, devido à baixa densidade de sítios ácidos e básicos, especialmente básicos fortes, pois a etapa lenta da formação do acetato de etila é a formação de espécies etóxido, que ocorre em sítios básicos (ZONETTI, 2011). Da mesma forma, seria improvável que CZrA seguisse um mecanismo parecido com o descrito por Voss et al. (2011), já que é pouco ativo para a dissociação da água. Porém, o uso do CZnZrA levou a resultados razoáveis para a dissociação da água e, devido aos sítios ácidos e básicos, pode promover a síntese de acetato de etila (INUI, 2002; INUI, 2002; INUI, 2004), tornando possível que a reação ocorra por qualquer um dos mecanismos propostos, ou até mesmo pelos dois, simultaneamente. Não por acaso, este catalisador proporcionou os melhores resultados para a geração de ácido acético.

Cabe ressaltar a questão da geração de acetona pelos sistemas catalíticos estudados. Existem trabalhos na literatura propondo diferentes mecanismos para a formação de acetona, envolvendo ou não a dissociação da água, a partir de acetaldeído (INUI, 2004), a partir de ácido acético (NAKAJIMA, 1989; BAYAHIA, 2015; PARIDA, 1999) e a partir de etanol (RODRIGUES, 2013), inclusive a baixas temperaturas (BAYAHIA, 2015). Segundo Inui et al. (2004), acetaldeído seria transformado em acetoaldol por adição aldólica, passaria posteriormente por mais dois intermediários (1,3-butanodiol e 4-hidroxi-2-butanona) até gerar acetona e formaldeído. Porém, neste trabalho, não foi observada a formação de formaldeído, o que sugere que a acetona não é obtida por este mecanismo. Nakajima (1989) e Bayahia (2015) sugerem dois diferentes mecanismos para a formação de acetona a partir do ácido acético. Nakajima (1989) propõe que o ácido acético é desidrogenado e depois se condensa com outra molécula de ácido acético gerando acetona, CO_2 e H_2O . Já Bayahia (2015) sugere que duas moléculas de ácido se condensam formando um intermediário β -cetoácido que se decompõe posteriormente também

em acetona, CO_2 e H_2O . Rodrigues (2013), por sua vez, sugere que a acetona seja formada a partir da condensação de carboxilatos (quetonização). Utilizando como reagentes somente etanol e água, Rodrigues (2013) propõe um mecanismo sobre um catalisador de mistura física de CZA ($\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) e ZrO_2 , onde o etanol é desidrogenado a acetaldeído e posteriormente é oxidado pelo oxigênio oriundo da dissociação da água, gerando os intermediários acetatos (carboxilatos). Em seguida, duas moléculas de acetato se condensam gerando acetona. Esta condensação ocorre preferencialmente em sítios fracos ácidos e sítios básicos fortes (RANDERY, 2002; RODRIGUES, 2013). Independente do mecanismo, os autores observaram os mesmos produtos ao final da reação, da mesma forma como foi visto neste trabalho, onde a formação de acetona é acompanhada de CO_2 para todos os catalisadores. É provável que os catalisadores CZnA e CZn sigam o modelo proposto por Rodrigues (2013) por serem capazes de dissociar a água, mas devido as suas propriedades ácido/básicas, apresentaram valores muito baixos de seletividade para a acetona. CZrA e CZnZrA dissociam a água de forma menos eficiente que os demais catalisadores. Porém, devido a suas fortes características ácido/básicas, é possível que o ácido acético gerado seja readsorvido e condensado a acetona, como relatam Nakajima (1989) e Bayahia (2015).

É importante notar que a geração de acetona nestes catalisadores se transforma com um maior consumo de acetaldeído, explicando assim a menor seletividade deste composto para estes catalisadores. Os trabalhos citados concordam que os sítios básicos tem papel fundamental na formação da acetona. Não por acaso, a formação de acetona pode ser diretamente associada à densidade de sítios básicos dos catalisadores estudados (RODRIGUES, 2013).

4.2.3 TPD de etanol

A Figura 20 apresenta os resultados de TPD de etanol dos seguintes catalisadores: CZnA, CZn, CZrA, CZnZrA .

Como já citado anteriormente, a desidrogenação do etanol a acetaldeído sobre catalisadores de cobre é uma reação muito rápida. Por isso, é possível observar que em todos os catalisadores há um grande pico de dessorção de H_2 , produto da reação de desidrogenação do etanol. É importante frisar também que durante a adsorção de etanol na superfície dos catalisadores, a 40°C , já haviam sido

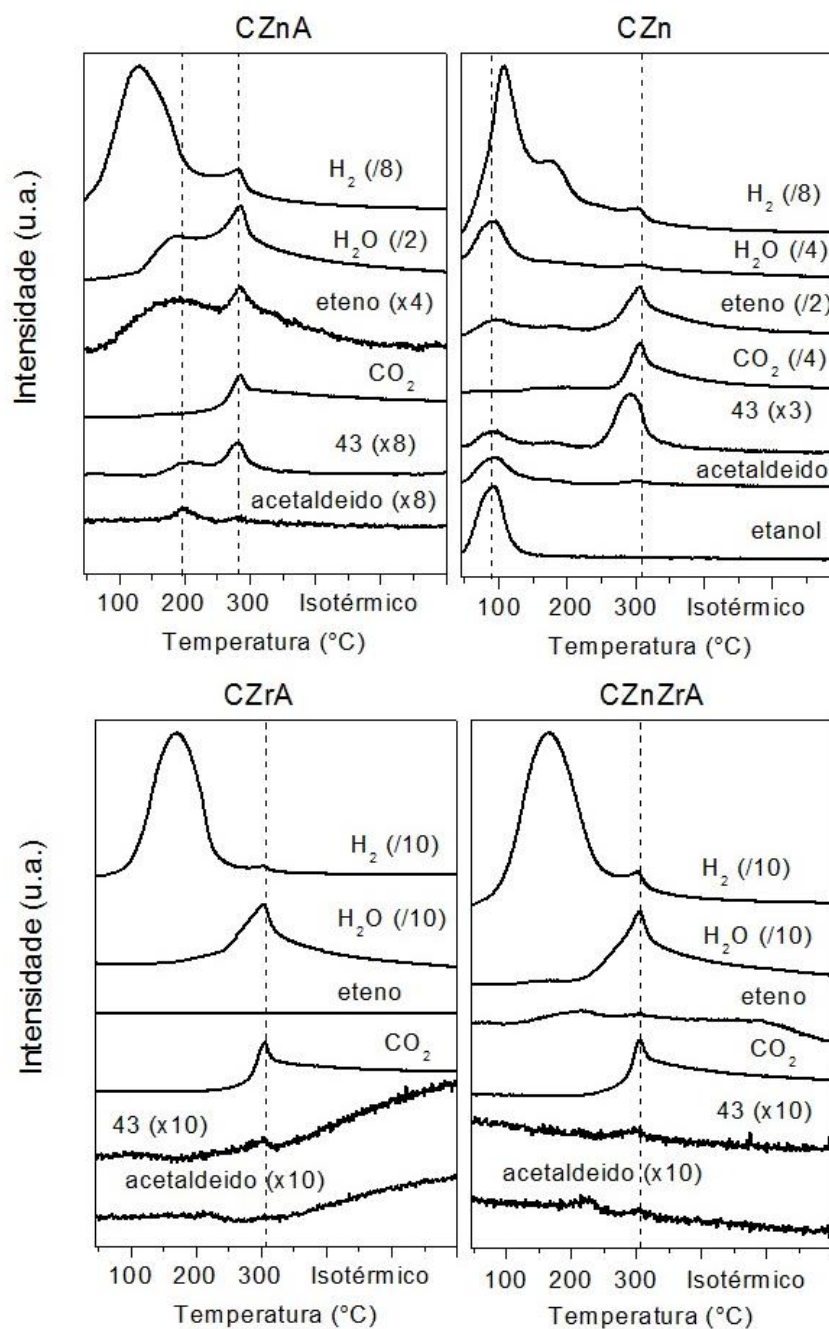
observados picos de H_2 , mostrando que essa reação ocorre mesmo à temperatura baixa. Vale destacar que, nesta análise, os catalisadores foram expostos a condições diferentes dos testes catalíticos. Por isso, é possível que outras reações sejam favorecidas, apresentando produtos que não foram vistos nos testes catalíticos, como por exemplo, a geração de eteno, presente nos catalisadores CZnA e CZn.

No TPD relativo ao CZnA, se observa a dessorção simultânea de H_2O , eteno, acetaldeído e o fragmento $m/z = 43$, que pode representar ácido acético e/ou acetona, cujos máximos ocorrem nas mesmas temperaturas, em torno de $200^\circ C$ e $290^\circ C$ (vide linhas pontilhadas). Esta informação mostra que parte do etanol adsorvido gera eteno por desidratação. Segundo Di Cosimo et al. (1998), é possível gerar eteno a partir de pares de sítios ácidos e básicos, característica presente nestes catalisadores. É importante ressaltar que em torno de $200^\circ C$, o CZnA já é capaz de dissociar a água (Figura 16). Assim, parte da água gerada durante a formação de eteno é dissociada, oxidando acetaldeído ainda adsorvido, gerando as espécies representadas pelo fragmento 43. Como CO_2 dessorve somente à temperatura mais elevada, a primeira banda do fragmento 43 pode ser associada à geração de ácido acético. O segundo ciclo ocorre após a segunda formação de eteno e água (bandas próximas a $290^\circ C$), que é dissociada novamente, oxidando o acetaldeído. Nesta temperatura mais elevada, é provável que o fragmento 43 se refira à geração de acetona, por dessorver simultaneamente com CO_2 . No entanto, não se pode descartar a produção de ácido acético nessa temperatura. Vale destacar a banda de H_2 alinhada com os compostos do segundo ciclo que é característica do uso da água como agente oxidante.

O comportamento do CZn é bastante semelhante ao descrito acima para o CZnA, sendo que o primeiro ciclo ocorre em temperatura muito mais baixa. A formação de eteno, água e os demais compostos à semelhança do CZnA ocorre nas temperaturas de $100^\circ C$ e $300^\circ C$. Como visto também no capítulo anterior, este catalisador é capaz de dissociar a água a baixas temperaturas, se mostrando mais ativo na oxidação do acetaldeído que o CZnA, devido à formação do pico do fragmento $m/z = 43$ a baixa temperatura. Novamente a $300^\circ C$, pode-se inferir que também há geração de acetona já que o pico de CO_2 dessorve juntamente com o fragmento $m/z = 43$. Novamente se observa a banda de H_2 no segundo ciclo que é característica do uso da água como agente oxidante. Observa-se também a

dessorção de acetaldeído e etanol a 100°C, o que demonstra que este catalisador não é capaz de manter todo o acetaldeído adsorvido, resultado de sua baixa densidade de sítios ácidos quando comparado com o CZnA. Além disso, esses resultados mostram como estes catalisadores tão semelhantes podem ter superfícies bem distintas. Os sítios destes catalisadores possuem naturezas diferentes, como é visto a partir das atividades para a geração de eteno e ácido acético.

Figura 20 – TPD de etanol dos catalisadores sintetizados



Legenda: 43 – fragmento com $m/z = 43$, que pode representar ácido acético e acetona.

x e / – multiplicadores dos sinais.

Fonte: O autor, 2017.

Os catalisadores CZrA e CZnZrA apresentaram resultados interessantes. Somente com etanol adsorvido, geraram água e CO_2 , mas praticamente não houve dessorção de espécies observadas nos testes catalíticos, como acetaldeído, ácido acético e acetona. Observa-se também um sinal bastante intenso de H_2 em

temperaturas baixas, superior ao observado nas figuras anteriores. Este deve estar ligado à formação de acetaldeído. Possivelmente, esta maior formação de acetaldeído não permitiu a desidratação do etanol. Estes compostos tem um intermediário em comum, o etóxido. A formação de acetaldeído muito favorecida deve ter consumido todo o intermediário. Nestes casos, a formação deste aldeído deve ter sido conduzida não somente pelo Cu^0 , mas também pela ZrO_2 devido a alta concentração dos sítios básicos e ácidos nestas amostras.

Por ocorrer em condições diferentes do teste catalítico, é possível que no TPD de etanol os catalisadores estejam expostos a ambientes que favoreçam a outros tipos de reação, como citado anteriormente. É relatado na literatura que conjuntos de sítios ácidos e básicos médios/fortes promovem reações de desidrogenação, desidratação (FREITAS, 2014) e condensação (INUI, 2004). Estas reações podem formar moléculas grandes que ficam depositadas na superfície dos catalisadores, impedindo a geração e dissociação da água, e consequentemente, as reações de oxidação. Levando-se em consideração a forte influência das propriedades ácido/básicas nesta análise, é possível que o catalisador CZnA também estejam sofrendo com deposição, mesmo que de forma moderada, tendo em vista que a dessorção de ácido e acetona foi muito menor do que a dessorção desses compostos no catalisador CZn. Além disso, há autores que observaram uma leve deposição de coque na superfície de catalisadores de cobre, em reações envolvendo a oxidação do etanol (KUMAR, 2016; BOWKER, 1981).

Os resultados da TPD de etanol para CZrA e CZnZrA não foram conclusivos em relação ao mecanismo de formação de ácido acético a partir do etanol para estes catalisadores. Porém, observou-se a influência das fortes propriedades ácido/básicas, impedindo que ocorressem as reações de oxidação. Enquanto isso, para CZnA e CZn, fica claro o papel da água como agente oxidante, a partir da geração de ácido acético e acetona, que só foram possíveis quando a água foi gerada no sistema.

4.3 Catalisador comercial - CZnA-C

Além dos catalisadores preparados, foi analisado também um catalisador comercial normalmente utilizado para a síntese do metanol, com o objetivo de entender como funciona esse sistema catalítico para a reação de obtenção de ácido

acético. Ele possui características parecidas com os demais catalisadores, porém, destaca-se principalmente na dissociação da água. Essas características foram provavelmente adquiridas a partir do método de preparo. Por isso, este catalisador foi caracterizado por outras técnicas que não foram conduzidas para os outros catalisadores, tais como XPS, TPR pós TPD de H₂O e DRX pós reação.

4.3.1 Caracterização do catalisador comercial

A Tabela 9 apresenta os resultados de análise química, área específica e área metálica de Cu para o catalisador comercial. Nota-se que o CZnA-C possui majoritariamente de CuO, ZnO e uma pequena quantidade de Al₂O₃. Provavelmente por isso, apresenta área superficial menor que a dos catalisadores preparados, com exceção do CZn, que não possui Al₂O₃ em sua composição, como demonstrado na Tabela 4. Em relação à área metálica de Cu, o CZnA-C apresenta os mesmos valores que os encontrados para CZnA e CZrA, apesar de possuir maior quantidade de Cu.

Tabela 9 – Resultados de caracterização do CZnA-C

Catalisador	Análise Química	S (m ² g ⁻¹)	A _{Cu} (m ² _{Cu} g _{cat} ⁻¹)
	(%m/m) (CuO:ZnO:ZrO ₂ :Al ₂ O ₃)		
CZnA-C	71:24:0:5	53	14

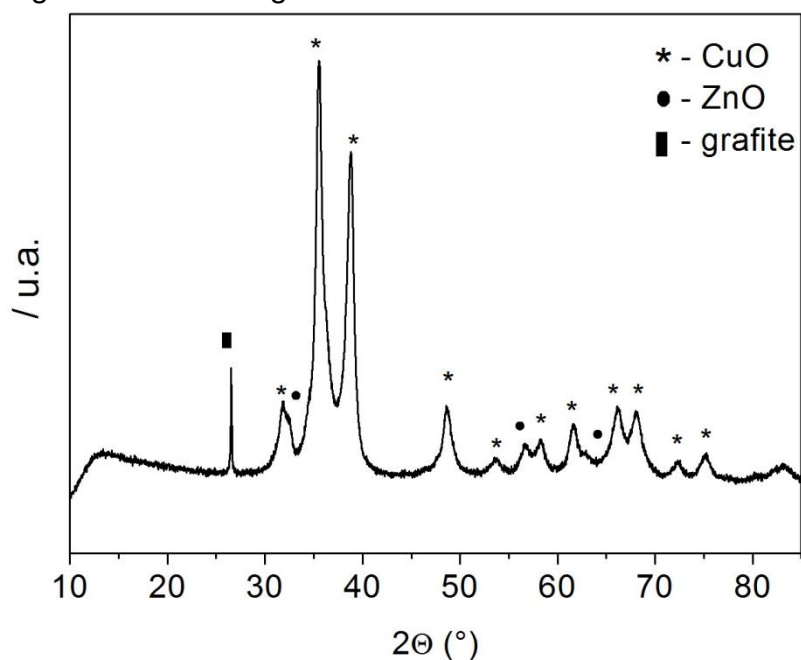
Legenda: S – Área superficial

A_{Cu} – Área metálica de Cu

Fonte: O autor, 2017.

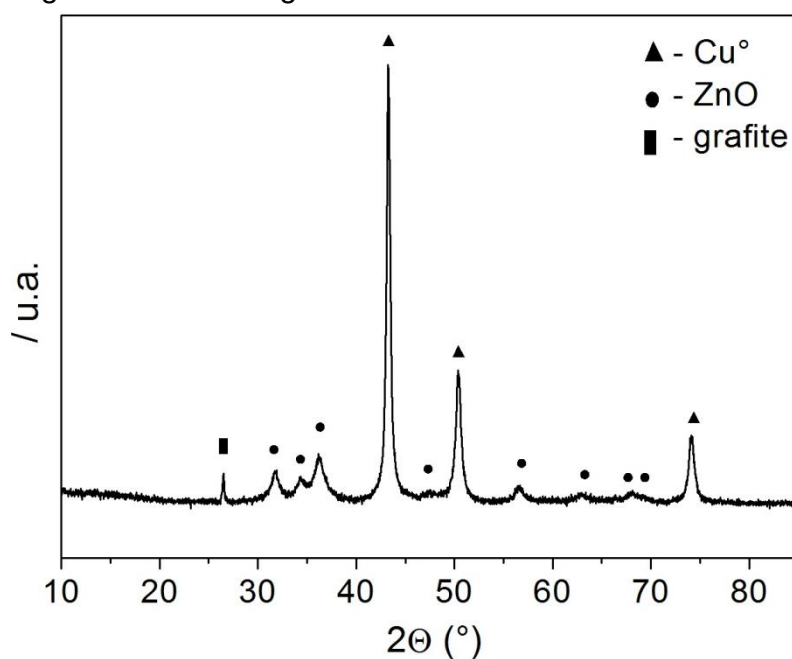
As Figuras 21 e 22 mostram os difratogramas de raios-X do catalisador comercial calcinado e reduzido. No catalisador calcinado, é possível observar picos de CuO e ZnO, enquanto no reduzido, Cu metálico e ZnO. Nos dois difratogramas, encontra-se um pico associado ao grafite, uma impureza oriunda provavelmente da preparação deste catalisador. Cabe ressaltar que, neste caso, não foi possível avaliar os precursores, pois o catalisador estava previamente calcinado.

Figura 21 – Difratoograma do CZnA-C calcinado



Fonte: O autor, 2017.

Figura 22 – Difratoograma do CZnA-C reduzido in situ

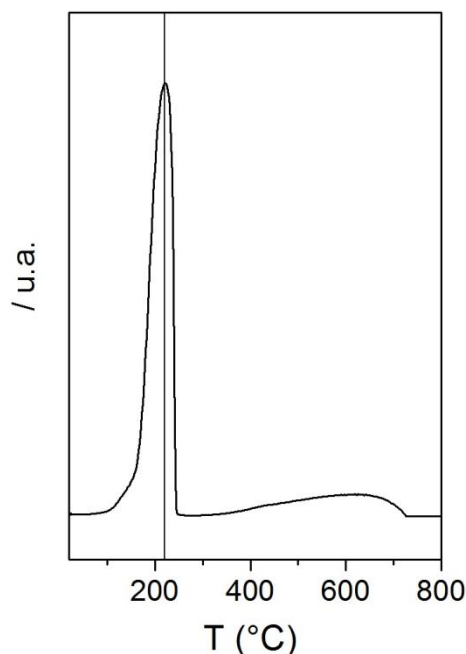


Fonte: O autor, 2017.

A Figura 23 e a Tabela 10 demonstram os resultados de TPR do CZnA-C. Assim como os catalisadores preparados (Figura 15), o catalisador comercial apresenta um pico de máximo próximo a 223°C, associado à redução do CuO a Cu°. Também é observado um pico largo, entre 600°C e 700°C, relativo à redução do

ZnO. A partir dos resultados quantitativos de consumo de H_2 , pode se afirmar que praticamente todo o CuO é reduzido a Cu^0 .

Figura 23 – TPR CZnA-C



Fonte: O autor, 2017.

Tabela 10 – Consumo de H_2 experimental e teórico

Catalisador	H_2 consumido TPR (mmolg _{cat} ⁻¹)	Consumo teórico de H_2 (mmolg _{cat} ⁻¹)	Razão H_2 exp/ H_2 teórico (%)
CZnA-C	8,3	9,1	93

Fonte: O autor, 2017.

A Tabela 11 apresenta resultados de XPS. Foram observados picos referentes à $Cu2p_{1/2}$ e $Cu2p_{3/2}$, acompanhados de seus respectivos picos satélites, que confirmam a presença de CuO na superfície do catalisador. Da mesma forma, foram observados picos de $Zn2p_{1/2}$ e $Zn2p_{3/2}$, confirmando a presença de ZnO. Além disso, foram comparadas as razões atômicas de Cu/Zn superficiais e no bulk, este último utilizando os resultados de FRX. Estes resultados indicam que, mesmo que o catalisador tenha sido preparado com maior quantidade de CuO, após a calcinação, nota-se que CuO e ZnO se encontram na mesma concentração atômica na superfície. Como comentado no capítulo 1, a redução em condições mais severas

favorece a migração de ZnO para a superfície do catalisador. No entanto, existem trabalhos que afirmam que, já durante a calcinação, há um enriquecimento de ZnO na superfície do catalisador, muitas vezes apresentando maior teor que o CuO (MORETTI, 2006; VELU, 2002). Os dados aqui obtidos confirmam a observação destes autores. Este resultado é importante, pois essa migração propicia a interação entre Cu/ZnO na superfície do catalisador. Como o processo de redução ocorre à baixa temperatura, acredita-se que esta interação deve ser mantida após a redução.

Tabela 11 – Resultados XPS

		Energia de ligação (eV)	Cu/Zn Superfície	Cu/Zn Bulk
CuO	2p _{1/2}	954,8	1,04	2,96
	2p _{3/2}	934,8		
ZnO	2p _{1/2}	1046,8		
	2p _{3/2}	1023,8		

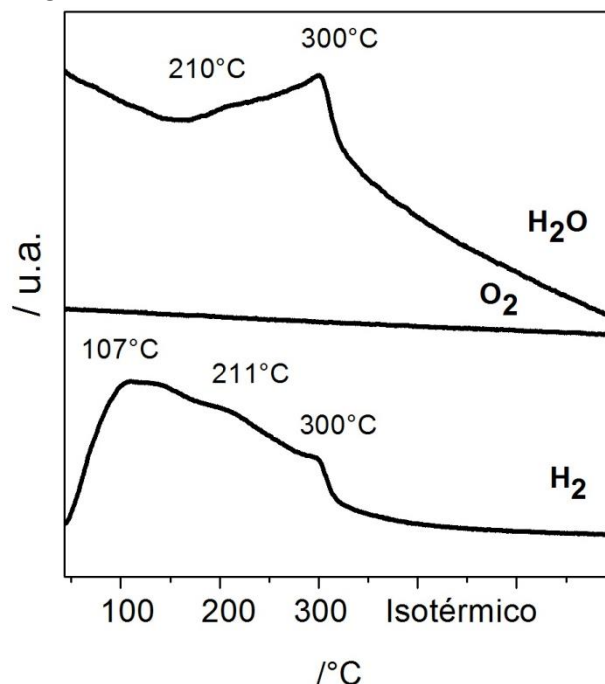
Fonte: O autor, 2017.

4.3.2 Estudo da dissociação da água sobre o CZnA-C

Os resultados da TPD de H₂O do catalisador comercial estão expostos na Figura 24 e na Tabela 12. Assim como nos catalisadores preparados (resultados expostos no Apêndice B), observa-se além do sinal de H₂, o sinal relativo à dessorção de água não dissociada e nenhum sinal relativo ao O₂. O perfil de dessorção de H₂ é largo e apresenta três pontos de máximo, sendo o maior deles a 107°C. Isso sugere que a dissociação da água ocorre em uma superfície heterogênea. Porém, apresenta sítios mais ativos para a dissociação da água do que a maioria dos catalisadores preparados. Esses resultados são muito semelhantes aos obtidos pelo catalisador CZn (Figura 16). Isso indica que esses dois catalisadores possam ter os mesmos sítios ativos para a dissociação da água. Não se sabe quais foram os precursores para o catalisador comercial, porém, a baixa quantidade de Al₂O₃ no sistema pode ser um limitante para a geração da estrutura do tipo hidrotalcita, e consequentemente, priorizando a formação de outros tipos de precursores, como a auricalcita e a malaquita. Avaliando quantitativamente a dissociação da água, nota-se que o CZnA-C obteve o maior valor de geração de H₂ entre todos os catalisadores estudados (Tabela 7), mesmo sem um grande valor

de área metálica de Cu. Mais uma vez não se pode relacionar diretamente a atividade para a dissociação da água e área metálica, o que confirma que existem outros sítios mais ativos que o Cu metálico isolado. Os resultados de XPS são um indicativo da importância do ZnO para essa reação, formando possivelmente os sítios de forte interação Cu/ZnO, citados anteriormente.

Figura 24 – TPD de H₂O CZnA-C



Fonte: O autor, 2017.

Tabela 12 – H₂ gerado na TPD de H₂O e área Metálica de Cu

Catalisador	H ₂ gerado TPD H ₂ O ($\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	A _{Cu} ($\text{m}^2_{\text{Cu}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
CZnA-C	21	14

Fonte: O autor, 2017.

Vale ressaltar que em nenhum momento durante as análises de TPD de H₂O, tanto do CZnA-C, quanto dos catalisadores preparados, observou-se sinal indicativo da dessorção de oxigênio. Isso sugere que estes catalisadores devam estar funcionando a partir de um mecanismo análogo ao proposto por Aranifard et al. (2014), onde a água se dissocia e o oxigênio ocupa as vacâncias de oxigênio do suporte. De forma a comprovar esta suposição, foi realizada uma TPR logo após a

TPD de H_2O , com o objetivo de avaliar se haveria uma nova redução, e se esta estaria ligada à dissociação da água.

As reações 15 e 16 mostram que a relação entre H_2 e O_L (oxigênio da rede cristalina do catalisador) é equimolar tanto na dissociação da água quanto na TPR pós TPD. Desta forma, se o O oriundo da quebra da água ocupa as vacâncias (O_L), o consumo de H_2 na TPR (que eliminará este O_L) deverá ser igual ao H_2 gerado durante a TPD de H_2O .

TPD de H_2O



TPR



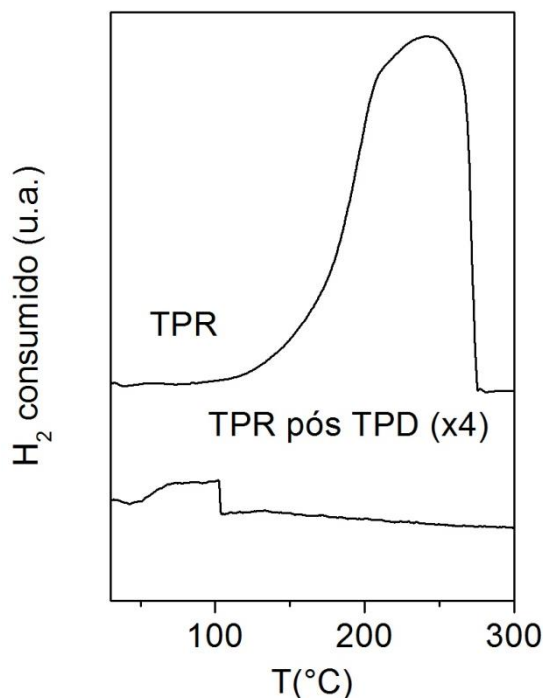
Avaliando o perfil da TPR pós TPD de H_2O , comparado com um TPR nas mesmas condições, com massa de catalisador igual a 200 mg (Figura 25), observa-se que este apresenta um único pico a baixa temperatura, com máximo próximo a 100°C , diferente do TPR, que apresenta um pico largo e intenso com máximo próximo a 240°C , associado a redução do CuO . Dessa forma, essa diferença sugere que talvez essa redução após a TPD seja um fenômeno superficial. A quantificação do resultado obtido encontra-se na Tabela 13. Devido a diferença encontrada nesses valores ($\sim 29\%$), supõe-se que parte do oxigênio oriundo da quebra da água tenha ficado quimissorvido, conforme mecanismo proposto por Voss et al. (2011) e não tenha ocupado as vacâncias do ZnO . Ou seja, é possível que este oxigênio tenha dessorvido antes da TPR, e devido a pouca quantidade, não tenha sido detectado.

Tabela 13 – Comparação entre H_2 gerado na TPD de H_2O e H_2 consumido na TPR pós TPD

Catalisador	H_2 gerado na TPD de H_2O ($\mu\text{molsg}_{\text{cat}}^{-1}$)	H_2 consumido na TPR pós TPD ($\mu\text{molsg}_{\text{cat}}^{-1}$)
CZnA-C	21	15

Fonte: O autor, 2017.

Figura 25 – Perfil de TPR, $m_{\text{cat}} = 200\text{mg}$ e TPR pós TPD de H_2O do CZnA-C



Fonte: O autor, 2017.

4.3.3 Determinação das propriedades ácidas e básicas do CZnA-C

A Tabela 14 e as Figuras 26 e 27 apresentam os resultados de acidez por TPD de NH_3 e basicidade por TPD de CO_2 do CZnA-C, respectivamente. Comparando com os catalisadores preparados, com resultados mostrados na Tabela 8, o catalisador comercial só possui mais sítios ácidos que o CZn, o que pode ser associado à contribuição do Al, como já discutido anteriormente (INUI, 2002). Em relação à quantidade de sítios básicos, observa-se que CZnA-C e CZn possuem praticamente a mesma densidade de sítios básicos de força média, porém CZnA-C possui mais sítios básicos fracos. Esses dois catalisadores são os que possuem menor basicidade, dentre os catalisadores estudados.

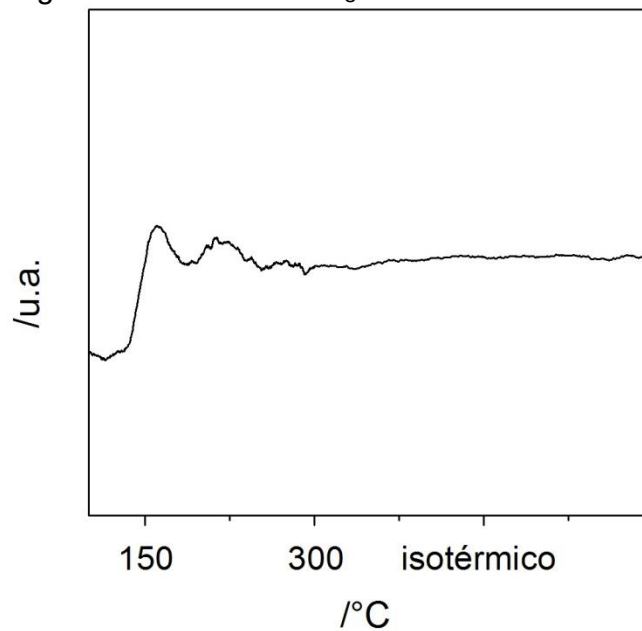
Tabela 14 – Densidade de sítios ácidos e básicos CZnA-C

Catalisador	A		B	
	$(\mu\text{molg}_{\text{cat}}^{-1})$		$(\mu\text{molg}_{\text{cat}}^{-1})$	
	F	M	F	M
CZnA-C	13	92	41	18

Legenda : A – Densidade de sítios ácidos
B – Densidade de sítios básicos

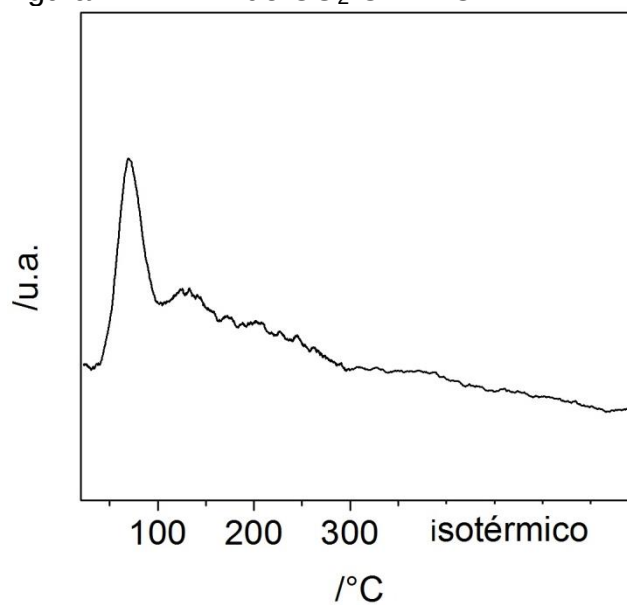
F – Sítios fracos
 M – Sítios médios
 Fonte: O autor, 2017.

Figura 26 – TPD de NH_3 CZnA-C



Fonte: O autor, 2017.

Figura 27 – TPD de CO_2 CZnA-C

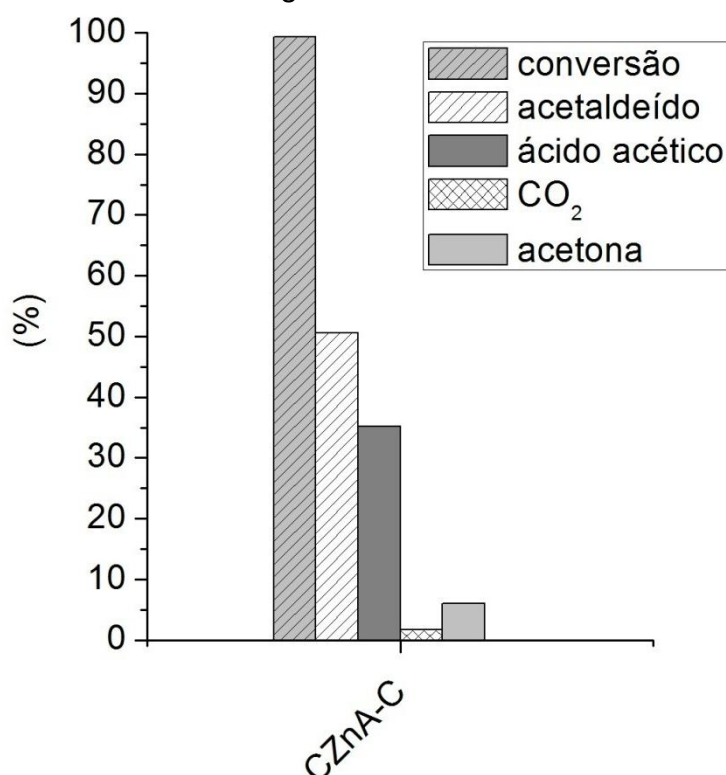


Fonte: O autor, 2017.

4.3.4 Avaliação do desempenho do CZnA-C frente à transformação do etanol na presença de água

Os resultados do teste catalítico do catalisador comercial estão expostos na Figura 28. A conversão de etanol foi próxima a 100%. A seletividade para acetaldeído foi de 50%, menor que para CZnA e CZn, mas maior que CZrA e CZnZrA. Em relação ao ácido acético, o CZnA-C obteve 35% de seletividade, um dos melhores resultados dentre os catalisadores estudados. Devido a sua alta atividade para a dissociação da água, acredita-se que a reação de síntese do ácido acético sobre o CZnA-C ocorra de forma parecida com o CZnA e CZn. Comparando os resultados do catalisador comercial com estes catalisadores, observa-se que como o CZnA-C é mais eficiente na dissociação da água que os demais, ele é capaz de oxidar mais acetaldeído. A acidez deste material também é capaz de influenciar a geração do ácido, já que pode reter o acetaldeído antes que este desorva, assim como foi discutido para o CZnA. A combinação destas características é provavelmente a razão pela qual o catalisador apresenta um dos melhores resultados para a geração de ácido. Da mesma forma que os catalisadores preparados, o CZnA-C se mostrou muito ativo, não sendo possível realizar testes em condições de menor conversão. Após 4 horas de reação, também não foi observado desativação.

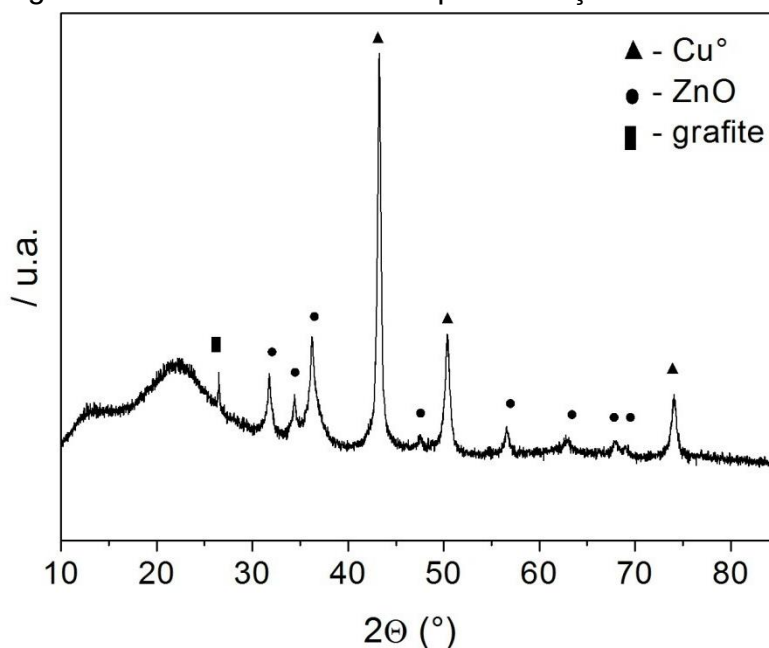
Figura 28 – Resultados do teste catalítico CZnA-C à 300°C; 100mg de catalisador; razão etanol/água = 1/10



Fonte: O autor, 2017.

Foi realizado também um DRX logo após o teste catalítico, visando entender como o catalisador se altera no ambiente da reação. O difratograma em questão é apresentado na Figura 29. Só é possível observar picos de Cu° e ZnO , além da impureza de grafite, indicando que este catalisador continua reduzido mesmo após a reação. Este resultado é importante, pois mostra que o oxigênio oriundo da dissociação da água não oxida as partículas de Cu metálico. Este oxigênio, provavelmente, fica adsorvido na superfície do catalisador, como sugere Voss et al. (2011), ou ocupa as vacâncias do ZnO . De qualquer forma, estes resultados estão de acordo com a TPR realizada após a TPD de H_2O , confirmando que não há oxidação do CuO , mas sim um fenômeno superficial.

Figura 29 - DRX do CZnA- C após a reação

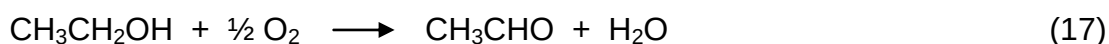


Fonte: O autor, 2017.

4.3.5 TPD de etanol CZnA-C

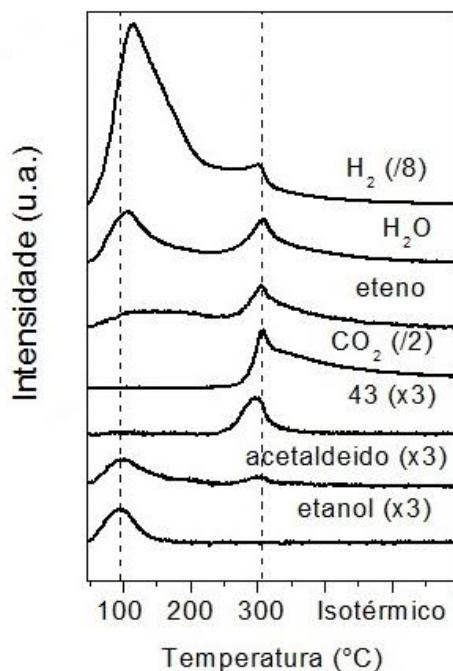
A Figura 30 apresenta os resultados de TPD de etanol para o CZnA-C. Assim como os catalisadores estudados, o catalisador comercial apresenta um grande pico de dessorção de H_2 a baixas temperaturas, associado à desidrogenação do etanol a acetaldeído, que também dessorve a baixas temperaturas. Observa-se também a

geração de eteno e água, a 100°C e 300°C. Além disso, a 300°C também são notados picos de dessorção de H₂, CO₂ e do fragmento 43, o qual representa acetona e ácido acético. Diferentemente de CZnA e CZn não se observa o sinal 43 à mais baixa temperatura. No entanto, comparando-se as razões de intensidade eteno/H₂O, pode-se verificar que a mais baixa temperatura, a razão é muito menor que ao redor de 300°C. Mesmo com consumo da água via dissociação em ambas as temperaturas, pode-se supor que no primeiro ciclo (de temperatura mais baixa) haveria maior formação de água. Após a dissociação da água gerada via desidratação do etanol, a síntese do acetaldeído poderia ocorrer por oxidação desidrogenativa do etanol ainda não reagido, resultando no consumo do oxigênio oriundo da dissociação da água, e conseqüentemente gerando mais água, como mostra a reação 17. O processo oxidativo retoma à temperatura mais alta quando mais eteno é formado novamente, resultando na geração de água, oxidação das vacâncias do ZnO e conseqüente formação de ácido acético e/ou acetona.



Os perfis de TPD de etanol do CZnA-C e CZn são muito parecidos. Isso indica que estes catalisadores possuem sítios de natureza semelhante, como foi observado também no TPD de H₂O. Os dois são capazes de gerar eteno e água a baixa temperatura, diferente dos demais. Além disso, dessorvem etanol e acetaldeído não reagidos nas mesmas temperaturas. Complementando os resultados de TPD de H₂O, estes resultados fortalecem a hipótese de que o CZnA-C é um catalisador mais parecido com o CZn do que o CZnA. Levando-se em consideração a discussão no tópico 4.3.2, há ainda mais evidências que esse catalisador comercial não foi formado a partir do precursor do tipo hidrotalcita (ou continha pouca quantidade desta fase em seu precursor). Aparentemente, este tipo de estrutura não é a mais indicada para preparar catalisadores para a dissociação da água e a oxidação do acetaldeído a ácido acético, já que a presença de Al₂O₃ parece piorar a atividade desses catalisadores, tanto para a dissociação da água, quanto para a geração de ácido acético, mostrando que o contato Cu/ZnO parece ser muito relevante, de forma semelhante às observações de Fujitani et al. (1998), Behrens et al. (2012) e Kuld et al. (2016) para a síntese do metanol.

Figura 30 – TPD de etanol CZnA-C



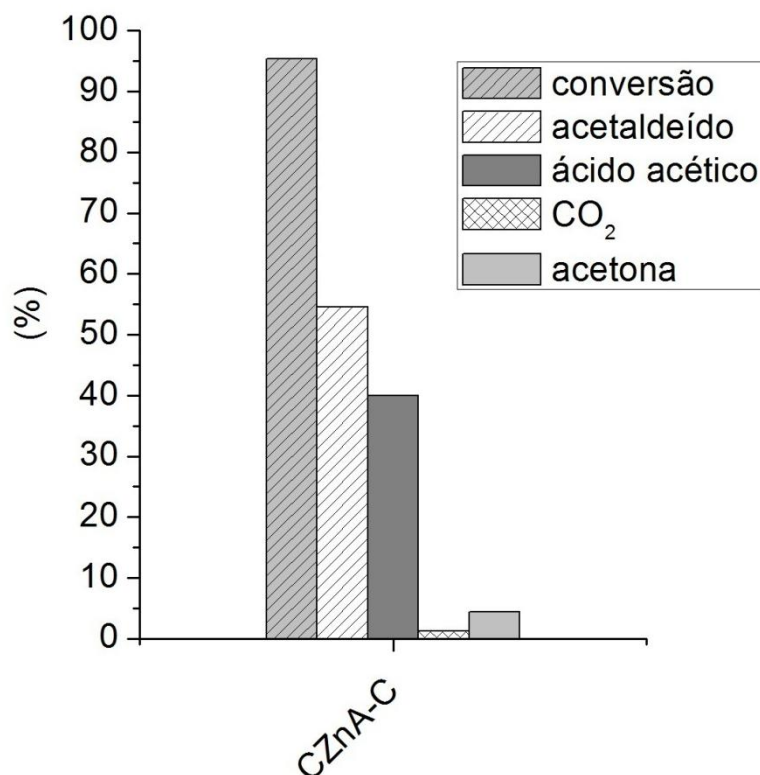
Legenda: 43 – fragmento com $m/z = 43$,
que pode representar
ácido acético e acetona.
x e / – multiplicadores
dos sinais.

Fonte: O autor, 2017.

4.3.6 Testes catalíticos com alta concentração de etanol

Como citado anteriormente, o principal objetivo da utilização da água em substituição ao oxigênio na reação de síntese do ácido acético é a possibilidade de alterar a concentração de etanol sem que haja risco de explosão. Por isso, foi realizado um teste catalítico com o catalisador comercial, utilizando maior quantidade de etanol, na proporção de $N_2:H_2O:C_2H_5OH=66:28:6$ %vol, acima do limite de explosividade da mistura etanol/ O_2 . Os resultados deste teste são apresentados na Figura 31.

Figura 31 – Teste catalítico com razão água/etanol = 4,7;
300°C; 1g de catalisador



Fonte: O autor, 2017.

Observa-se que o CZnA-C foi capaz de converter 95% de etanol. A seletividade para acetaldeído neste teste foi maior do que a obtida nas condições anteriores, 55%. Em relação ao ácido acético, o catalisador atingiu 40% de seletividade, melhor resultado que o obtido no teste anterior. Estes resultados mostram que é possível trabalhar com maiores concentrações de etanol, evitando o risco de explosividade e obtendo seletividades razoáveis para a produção do ácido acético.

4.4 Formulação do mecanismo da reação de geração de ácido acético a partir do etanol, utilizando água como a gente oxidante

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, acredita-se que os catalisadores CZnA, CZn e CZnA-C apresentem um mecanismo redox na geração de ácido acético, baseado em trabalhos que envolvem a dissociação da água em reações de WGS, como o de Aranifard et al. (2014), onde o oxigênio oriundo da água é o agente oxidante da reação em questão e ocupa as vacâncias de oxigênio

do suporte. Como citado anteriormente, Voss et al. (2011) sugeriram um mecanismo para a reação de geração de ácido acético utilizando somente etanol e água sobre o Cu. Este modelo afirma que as reações de dissociação da água, desidrogenação do etanol a acetaldeído e sua posterior oxidação a ácido acético ocorram sobre a partícula de Cu°. Porém, como discutido neste trabalho, sítios de maior interação entre Cu/ZnO possuem maior atividade para a dissociação da água e possivelmente para oxidação do acetaldeído. Além disso, há indícios de que a presença das vacâncias de oxigênio no ZnO tenha papel fundamental nesse conjunto de reações. A partir disto, propõe-se um mecanismo de geração de ácido acético a partir do etanol, utilizando água como agente oxidante, sobre sítios de forte interação entre Cu/ZnO. Vale ressaltar que não se pode desconsiderar o papel do Cu° não associado ao ZnO na geração de ácido acético e dissociação da água, devido a presença destas espécies nos catalisadores estudados e também os resultados obtidos (Tabela 13).

A seguir descreve-se o mecanismo de geração de ácido acético a partir do etanol considerando a interface Cu/ZnO. Primeiramente, etanol é adsorvido e desidrogenado a acetaldeído nos sítios de Cu/ZnO. Como já discutido anteriormente, essa reação é rápida e o acetaldeído pode desorver ou reagir com o oxigênio do ZnO se oxidando. A seguir, os intermediários acetatos gerados na etapa anterior se desorvem como ácido acético. A água se adsorve nos sítios de Cu/ZnO e é dissociada nas vacâncias do ZnO, liberando H₂. O oxigênio oriundo dessa dissociação ocupa as vacâncias do ZnO geradas pelo acetaldeído e regenera o catalisador.

Tabela 15 – Proposta de mecanismo de obtenção de ácido acético a partir do etanol, adaptado de Voss et al (2011)

Reações superficiais	Tipo
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + *^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{*1}$	Adsorção do etanol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^{*1} + *^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{*1} + \text{H}^{*1}$	Extração do H da hidroxila
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{*1} + *^1 = \text{CH}_3\text{CHO}^{*1} + \text{H}^{*1}$	Extração do α -hidrogênio do etoxi
$\text{CH}_3\text{CHO}^{*1} = \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + *^1$	Dessorção do acetaldeído
$\text{CH}_3\text{CHO}^{*1} + \text{O}_\text{L} = \text{CH}_3\text{CHOO}^{*1} + \text{V}_\text{O}$	Oxidação do acetaldeído pelo oxigênio da rede
$\text{CH}_3\text{CHOO}^{*1} + *^1 = \text{CH}_3\text{COO}^{*1} + \text{H}^{*1}$	Formação do acetato
$\text{CH}_3\text{COO}^{*1} + \text{H}^{*1} = \text{CH}_3\text{COOH}^{*1} + *^1$	Formação do ácido acético
$\text{CH}_3\text{COOH}^{*1} = \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) + *^1$	Dessorção do ácido acético
$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + *^1 = \text{H}_2\text{O}^{*1}$	Adsorção da água
$\text{H}_2\text{O}^{*1} + *^1 = \text{OH}^{*1} + \text{H}^{*1}$	Dissociação da água
$2\text{OH}^{*1} = \text{H}_2\text{O}^{*1} + \text{O}^{*1}$	Desprotonação da hidroxila
$\text{OH}^{*1} = \text{O}^{*1} + \text{H}^{*1}$	Dissociação da hidroxila
$\text{O}^{*1} + \text{V}_\text{O} = *^1 + \text{O}_\text{L}$	Regeneração das vacâncias de ZnO
$2\text{H}^{*1} = \text{H}_2(\text{g}) + 2*^1$	Formação do hidrogênio molecular

Legenda: $*^1$ – Sítios de Cu/ZnO

V_O – Vacâncias de oxigênio do ZnO

O_L – Oxigênio da rede do ZnO

Fonte: O autor, 2017.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que todos os catalisadores preparados geram ácido acético na ausência de ar com seletividades razoáveis. Além disso, é possível gerar o citado ácido empregando concentrações elevadas de etanol, inviáveis quando se utiliza oxigênio como agente oxidante, tendo em vista os limites de inflamabilidade da mistura etanol/ar.

Verificou-se que a interface Cu/ZnO promove a dissociação da água e é, possivelmente, onde ocorre a oxidação do acetaldeído a ácido acético. Catalisadores cujos precursores apresentam a auricalcita são mais ativos na dissociação da água e, possivelmente, têm papel importante na geração de sítios Cu/ZnO, enquanto que a presença de ZrO_2 e Al_2O_3 parece tornar estes sistemas menos ativos na citada dissociação.

Nesse contexto, cabe ressaltar que o catalisador comercial utilizado na síntese do metanol estudado neste trabalho apresentou bons resultados, que, possivelmente, são resultantes da interação Cu/ZnO.

Pode-se destacar também que os catalisadores CZrA e CZnZrA além de serem ativos para a produção do ácido, geram acetona, outro produto muito importante para a indústria química.

As características ácido/básicas da ZrO_2 , fazem com que este sistema catalítico seja capaz de produzir ácido acético, possivelmente, por outro caminho reacional, sendo tão eficiente quanto os catalisadores contendo ZnO.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo mais detalhado das etapas reacionais relativas à geração de ácido acético, em especial a síntese via acetato de etila, a qual foi brevemente abordada neste trabalho, visando a otimização destes sistemas e facilitando, desta forma, a busca de novos aditivos;

- Otimização do CZnZrA, quanto a concentração dos componentes deste catalisador, visando a maximização da geração do precursor auricalcita, ao mesmo tempo em que se controla a densidade de sítios ácidos e básicos, tendo em vista manter o acetaldeído adsorvido, porém evitando reações paralelas;

- Otimização do catalisador de CZn, visando a maximização da geração do precursor auricalcita e minimizando a presença de malaquita e hidrozincita. Considerando também a introdução de novos elementos que promovam as propriedades redox dos sítios de Cu/ZnO; bem como elementos que infiram maior densidade de sítios ácidos ao catalisador (reter o acetaldeído), mas de maneira que não favoreçam reações paralelas;

- Desenvolver estudos no reator Berty de forma a obter a taxa de reação dos catalisadores em conversões elevadas, analisando o desempenho dos catalisadores em alta concentração de etanol na carga do reator.

REFERÊNCIAS

Al, M. Dehydrogenation of methanol to methyl formate over copper-based catalysts. *Applied Catalysis*, v. 11, p. 259-270, 1984.

ARANIFARD, S.; AMMAL, S.; HEYDEN, A. On the importance of metal–oxide interface sites for the water–gas shift reaction over Pt/CeO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 309, p. 314–324, 2014.

BAIÃO R. *Ácido Acético: Tecnologias e Análise de Mercado*. 2015. Projeto de Final de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, 2015.

BAYAHIA, H.; KOZHEVNIKOVA, E.; KOZHEVNIKOV, I. Ketonisation of carboxylic acids over Zn-Cr oxide in the gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, p. 253–259, 2015.

BEHRENS, M.; STUDT, F.; KASATKIN, I.; KÜHL, S.; HÄVECKER, M.; ABILD-PEDERSEN, F.; ZANDER, S.; GIRGSDIES, F.; KURR, P.; KNIEP, B.; TOVAR, M.; FISCHER, R.; NØRSKOV, J.; SCHLÖGL, R. The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ Industrial Catalysts; *Science*, v. 336, p. 893-897, 2012.

BREEN, J.; ROSS, J. Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts. *Catalysis Today*, v. 51, p. 521-533, 1999.

BREI, V.; SHARANDA, M.; PRUDIUS, S.; BONDARENKO, E. Synthesis of acetic acid from ethanol–water mixture over Cu/ZnO–ZrO₂–Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 458, p. 196– 200, 2013.

CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; DI SERIO, M.; 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.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS; *Química verde no Brasil: 2010-2030*; Brasília-DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

CHANG, F-W.; YANG, H-C.; ROSELIN, L.; KUO W-Y. Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange. *Applied Catalysis A: General*, v. 304, p. 30–39, 2006.

CHANG, Y-C.; KO, A-N. Vapor phase reactions of acetaldehyde over type X zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 190, p. 149–155, 2000.

CHEN, B.; MA, Y.; DING, L.; XU, L.; WU, Z.; YUAN, Q.; HUANG, W. Reactivity of Hydroxyls and Water on a CeO₂(111) Thin Film Surface: The Role of Oxygen Vacancy; *J. Phys. Chem. C*, v. 117, p 5800–5810, 2013.

CHEN, C-S.; LAI, T-W.; CHEN, C-C. Effect of active sites for a water–gas shift reaction on Cu nanoparticles; *Journal of Catalysis*; v. 273, p. 18-28, 2010.

COUVES, J.; THOMAS, J.; WALLER, D.; JONES, R.; DENT, A.; DERBYSHIRE, G.; GREAVES, G. Tracing the conversion of aurichalcite to a copper catalyst by combined X-ray absorption and diffraction. *Nature*, v. 354, p. 465-468, 1991.

DI COSIMO, J.; DÍEZ, V.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUÍA, C. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 499–510, 1998.

DONG, X.; LI, F.; ZHAO, N.; XIAO, F.; WANG, J.; TAN, Y. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 191, p. 8–17, 2016.

FAJÍN, J.; CORDEIRO, M.; ILLAS, F.; GOMES, J. Influence of step sites in the molecular mechanism of the water gas shift reaction catalyzed by copper; *Journal of Catalysis*; v. 268, p. 131–141, outubro de 2009.

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

FREITAS, I.; DAMYANOVA, S.; OLIVEIRA, D.; MARQUES, C.; 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.

FUJITANI, T.; NAKAMURA, J. The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity. *Catalysis Letters*, v. 56 p. 119–124, 1998.

GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. Catalytic transformations of ethanol for biorefineries; *J. Braz. Chem. Soc.*, São Carlos, SP, v. 25, n. 12, p. 2229-2243, 2014.

GAO, D.; FENG, Y.; YIN, H.; WANG, A.; JIANG, T. Coupling reaction between ethanol dehydrogenation and maleic anhydride hydrogenation catalyzed by Cu/Al₂O₃, Cu/ZrO₂, and Cu/ZnO catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 233, p. 349-359, 2013.

GAO, P.; LI, F.; ZHAO, N.; XIAO, F.; WEI, W.; ZHONG, L.; SUN, Y. Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to metanol. *Applied Catalysis A: General*, v. 468, p. 442– 452, 2013.

GAO, P.; XIE, R.; WANG, H.; ZHONG, L.; XIA, L.; ZHANG, Z.; WEI, W.; SUN, Y. Cu/Zn/Al/Zr catalysts via phase-pure hydrotalcite-like compounds for methanol synthesis from carbon dioxide. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 11, p. 41–48, 2015.

GINÉS, M.; AMADEO, N.; LABORDE, M.; APESTEGUÍA C. Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 131, p. 283-296, 1995.

GOKHALE, N.; BRADFORD, S.; COWAN, J. Catalytic Inactivation of Human Carbonic Anhydrase I by a Metallopeptide-Sulfonamide Conjugate is Mediated by Oxidation of Active Site Residues; *J. Am. Chem. Soc.*; v. 130, n. 8, p. 2388-2389, 2008.

GRUNWALDT, J.; MOLENBROEK, A.; TOPSØE, N.; TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. In Situ Investigations of Structural Changes in Cu/ZnO Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 194, p. 452-460, 2000.

GUERRERO-RUIZ, A.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; FIERRO, J. Dehydrogenation of methanol to methyl formate over supported copper catalysts. *Applied Catalysis*, v. 72, p. 119-137, 1991.

HENDERSON, M. The interaction of water with solid surfaces: fundamentals aspects revisited. *Surface Science Reports*, v. 46, p. 1-308, 2002.

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, 2002.

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, 2002.

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.

JACOBS, G.; DAVIS, B. Reverse water-gas shift reaction: steady state isotope switching study of the reverse water-gas shift reaction using in situ DRIFTS and a Pt/ceria catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 284, p. 31-38, 2005.

JACOBS, G.; PATTERSON, P.; GRAHAM, U.; CRAWFORD, A.; DOZIER, A.; DAVIS, B. Catalytic links among the water-gas shift, water-assisted formic acid decomposition, and methanol steam reforming reactions over Pt-promoted thoria. *Journal of Catalysis*, v. 235, p. 79-91, 2005.

KIRK-OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 5. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005.

KOWALIK, P.; KONKOL, M.; KONDRACKA, M.; PRÓCHNIAK, W.; BICKI, R.; WIERCIOCH, P. Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor-In situ XRD studies. *Applied Catalysis A: General*, v. 464-465, p. 339-347, 2013.

KUBACKA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; MARTÍNEZ-ARIAS, A. Catalytic hydrogen production through WGS or steam reforming of alcohols over Cu, Ni and Co catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 518, p. 2-17, 2016.

KULD, S.; THORHAUGE, M.; FALSIG, H.; ELKJÆR, C.; HELVEG, S.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J. Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. *Science*, v. 352, n. 6288, p. 969-974, 2016.

MACRELLI, S.; MOGENSEN J.; ZACCHI G. Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process; *Biotechnology for Biofuels*, v. 5, n. 22, 2012.

MELIÁN-CABRERA, I.; GRANADOS, M.; FIERRO, J. Reverse Topotactic Transformation of a Cu–Zn–Al Catalyst during Wet Pd Impregnation: Relevance for the Performance in Methanol Synthesis from CO₂/H₂ Mixtures. *Journal of Catalysis*, v. 210, p. 273–284, 2002.

MILLAR, G.; HOLM, I.; UWINS, P.; DRENNAN, J. Characterization of precursors to methanol synthesis catalysts Cu/ZnO system. *J. Chem. Soc*, v. 94, n. 4, p. 593-600, 1998.

MORETTI, G.; FERRARIS, G.; FIERRO, G.; LO JACONO, M. An XPS study of the reduction process of CuO–ZnO–Al₂O₃ catalysts obtained from hydroxycarbonate precursors. *Surf. Interface Anal.*, v. 38, p. 224–228, 2006.

NAKAJIMA, T. Conversion of Ethanol to Acetone over Zinc oxide-Calcium oxide Catalyst: Optimization of Catalyst Preparation and Reaction Conditions and Deduction of Reaction Mechanism. *Applied Catalysis*, v. 52, p. 237-248, 1989.

NIPPON KIHATSUYU KK. ; JGC CORP. Yamada Tomiaki; Saikuni Masami; Toshikuni Masami. *Preparation of acetic acid from etanol or acetaldehyde*. JPS n. 5936968. 6 de setembro de 1984.

NOEI, H.; QIU, H.; WANG, Y.; LOFFLER, E.; WOLL, C.; MUHLER, M. The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, p. 7092–7097, 2008.

OVESEN, C.; CLAUSEN, B.; HAMMERSHØI, B.; STEFFENSEN, G.; ASKGAARD, T.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J.; RASMUSSEN, P.; STOLTZE, P.; TAYLOR, P. A microkinetic analysis of the water–gas shift reaction under industrial conditions; *Journal of Catalysis*, v. 158, n. 16, p. 170–180, 1996.

PARIDA, K.; MISHRA, H. Catalytic ketonisation of acetic acid over modified zirconia: 1. Effect of alkali-metal cations as promoter. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 139, p. 73–80, 1999.

PHATAK, A.; DELGASS, W.; RIBEIRO, F.; SCHNEIDER, W. Density Functional Theory Comparison of Water Dissociation Steps on Cu, Au, Ni, Pd and Pt; *J. Phys. Chem. C*; v. 113, n. 17, p. 7269–7276, março de 2009.

RANDERY, S.; WARREN, J.; DOOLEY, K. Cerium oxide-based catalysts for production of ketones by acid condensation. *Applied Catalysis A: General*, v. 226, p. 265–280, 2002.

RAO, V.; SHANKAR, V. Characterization of Supported Copper Catalysts for Methanol Dehydrogenation Prepared from Silica Hydrogel. *Applied Catalysis*, v. 45, p. 335-344, 1988.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATIONS, *2016 Ethanol industry outlook*. Disponível em: <<http://ethanolrfa.org/resources/publications/outlook/>>. Acesso em: 03 de dezembro de 2016.

RHODES, M.; BELL, A. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts: Part I. Steady-state studies. *Journal of Catalysis*, v. 233, p. 198–209, 2005.

RODRIGUES, C.; ZONETTI, P.; SILVA, C.; GASPAR, A.; APPEL, L. Chemicals from ethanol—The acetone one-pot synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 458, p. 111–118, 2013.

SILVA, P.; DUPIM, M.; CHAZIN, E. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: Ácido acético (CAS 64-19-7); *Rev. Virtual Quim*, v. 7, n. 6, p. 2647-2662, 2015.

SISTEMA DE ANÁLISE DAS INFORMAÇÕES DE COMÉRCIO EXTERIOR (ALICE WEB). Dados de importação e exportação de ácido acético. Disponível em: <<http://aliceweb.mdic.gov.br/>>. Acesso em: 3 de janeiro de 2017.

TSAI, C.; LEE, K.; YOO, J.; LIU, X.; ALJAMA, H.; CHEN, L.; DICKENS, C.; GEISLER, T.; GUIDO, C.; JOSEPH, T.; KIRK, C.; LATIMER, C.; LOONG, B.; MCCARTY, R.; MONTOYA, J.; POWER, L.; SINGH, A.; WILLIS, J.; WINTERKORN, M.; YUAN, M.; ZHAO, Z-J.; WILCOX, J.; NØRSKOV, J. Direct Water Decomposition on Transition Metal Surfaces: Structural Dependence and Catalytic Screening. *Catalysis Letters*, v. 146, p. 718–724, 2016.

TU, Y-J.; LI, C.; CHEN, Y-W. Effect of Chromium Promoter on Copper A Catalysts in Ethanol Dehydrogenation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 59, p. 141-147, 1994.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, Dados de produção de etanol. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/>>. Acesso em: 18 de dezembro de 2016.

VAN DER GRIFT, C.; WIELERS, A.; JOGHI, B.; VAN BEIJNUM, J.; DE BOER, M.; VERSLUIJS-HELDER, M.; GEUS, J. Effect of the Reduction Treatment on the Structure and Reactivity of Silica-Supported Copper Particles. *Journal of Catalysis*, v. 131, p. 178-189, 1991.

VELU, S.; SUZUKI, K.; GOPINATH, C.; YOSHIDA, H.; HATTORI, T. XPS, XANES and EXAFS investigations of CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ mixed oxide catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 4, p. 1990–1999, 2002.

VOSS, B.; SCHJØDT, N-J.; GRUNWALDT, J-D.; ANDERSEN, S.; WOODLEY, J. Kinetics of acetic acid synthesis from ethanol over a Cu/SiO₂ catalyst; *Applied Catalysis A: General*, v. 402, p. 69-79, junho de 2011.

W. J. Hale; W. S. Halderman. *Method of producing organic acids*. GB n. 287064. 23 de maio de 1929.

WAHAB, R.; ANSARI, S.; KIM, Y.; DAR, M.; SHIN, H. Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 461, p. 66–71, 2008.

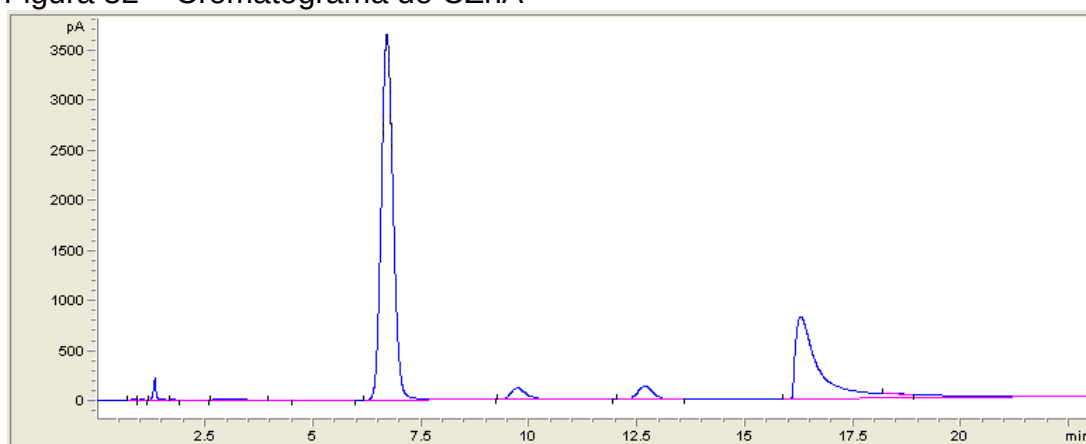
WANG, Y-G.; MEI, D.; LI, J.; ROUSSEAU, R. DFT+U Study on the Localized Electronic States and Their Potential Role During H₂O Dissociation and CO Oxidation Processes on CeO₂(111) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, p. 23082–23089, 2013.

WITOON, T.; CHALORNGTHAM, J.; DUMRONGBUNDITKUL, P.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKUL, J. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂ catalysts: Effects of zirconia phases. *Chemical Engineering Journal*, v. 293, p. 327–336, 2016.

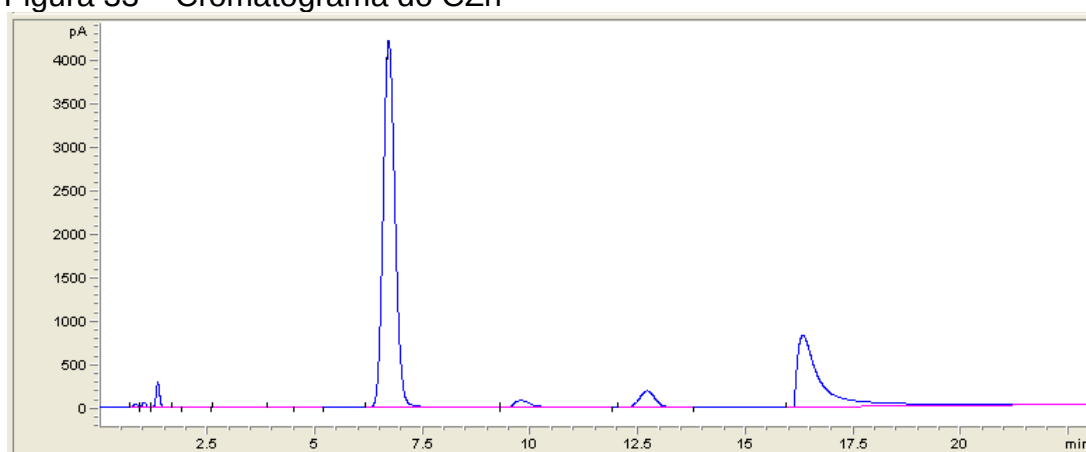
YANG, T.; HUO, Y.; LIU, Y.; RUI, Z.; JI, H. Efficient formaldehyde oxidation over nickel hydroxide promoted Pt/ γ -Al₂O₃ with a low Pt content. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 200, p. 543–551, 2017.

ZHANG, Y.; ZHONG, L.; WANG, H.; GAO, P.; LI, X.; XIAO, S.; DING, G.; WEI, W.; SUN, Y. Catalytic performance of spray-dried Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalysts for slurry methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 15, p. 72–82, 2016.

ZONETTI, P.; CELNIK, J.; LETICHEVSKY, S.; GASPAR, A.; APPEL, L. 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.

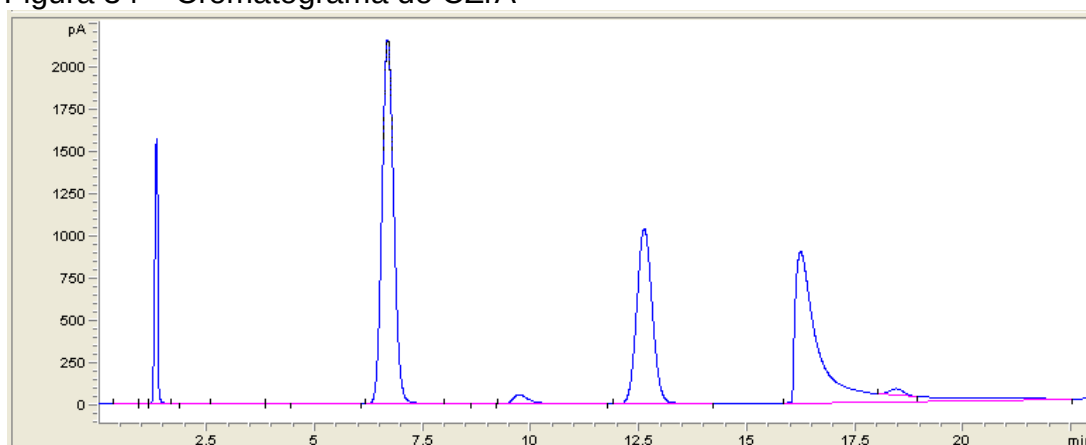
APENDICE A – Cromatogramas dos catalisadores estudados**Figura 32 – Cromatograma do CZnA**

Fonte: O autor, 2017.

Figura 33 – Cromatograma do CZn

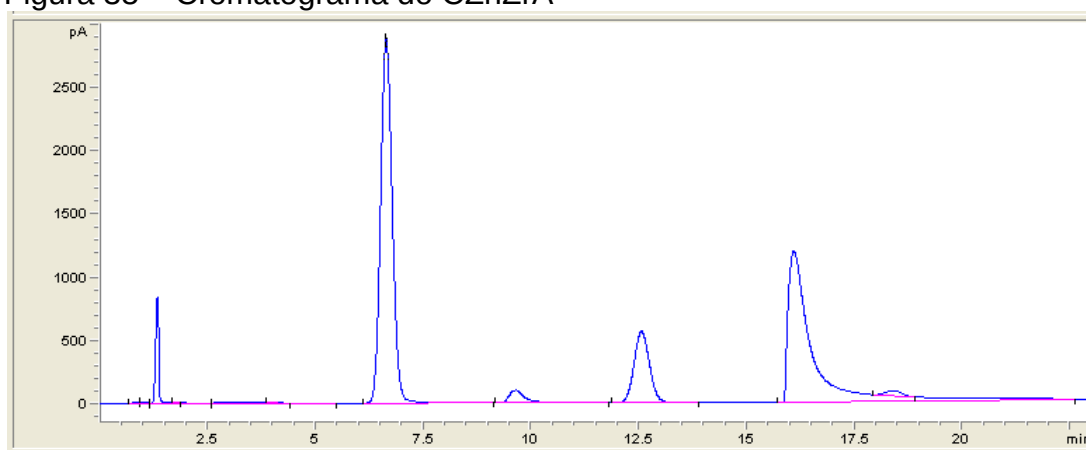
Fonte: O autor, 2017.

Figura 34 – Cromatograma do CZrA



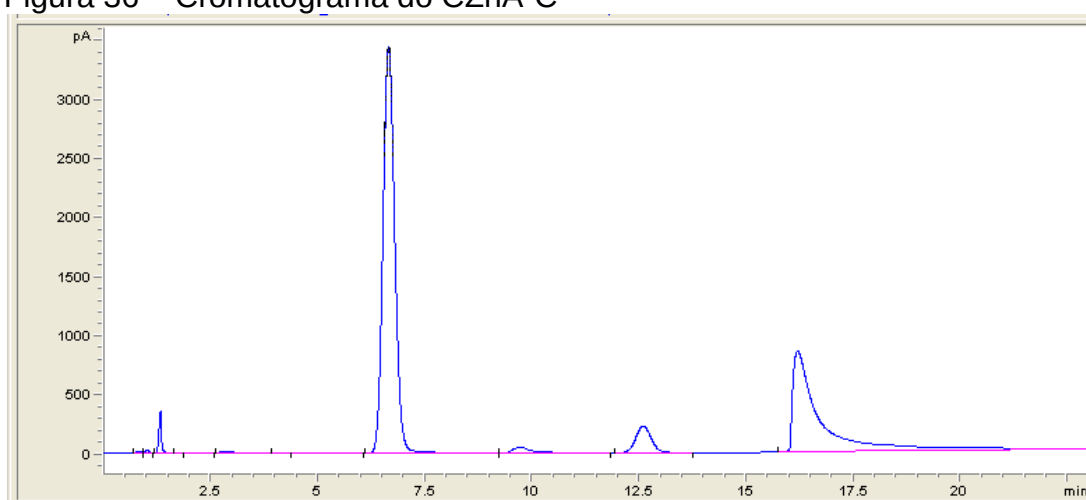
Fonte: O autor, 2017.

Figura 35 – Cromatograma do CZnZrA



Fonte: O autor, 2017.

Figura 36 – Cromatograma do CZnA-C

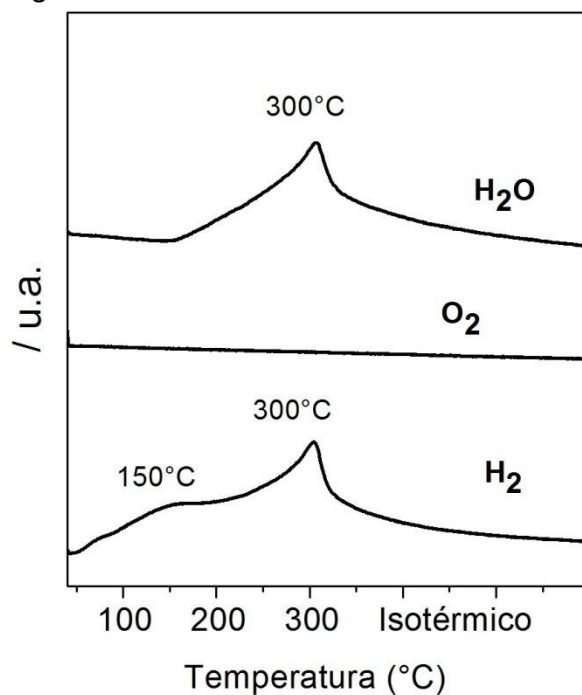


Fonte: O autor, 2017.

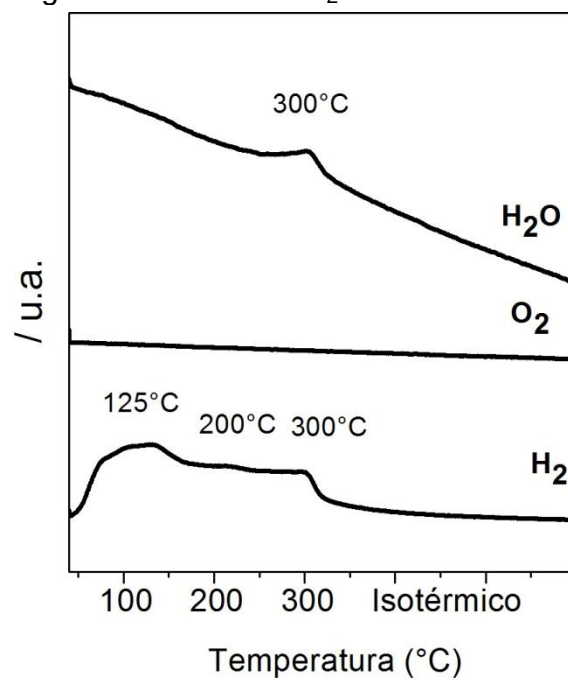
APÊNDICE B – Resultados complementares da TPD de H₂O

Neste apêndice estão expostos os gráficos de TPD de H₂O dos catalisadores preparados, contendo os sinais referentes à dessorção de água (H₂O), oxigênio (O₂) e hidrogênio (H₂). Os gráficos são apresentados pelas Figuras 37, 38, 39 e 40.

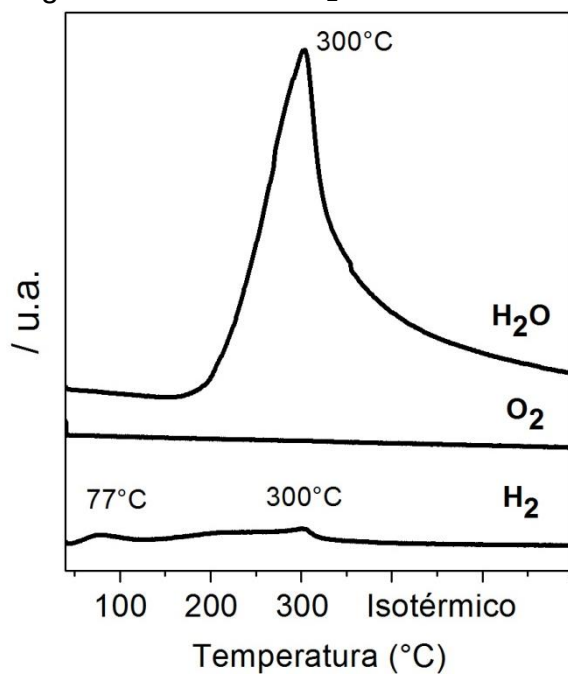
Figura 37 - TPD de H₂O CZnA



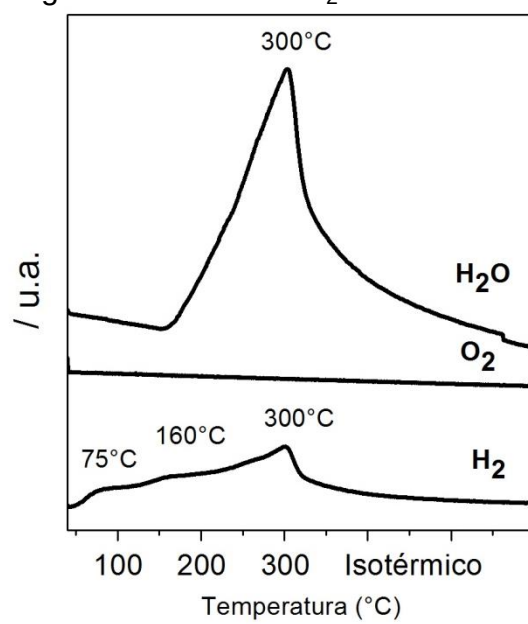
Fonte: O autor, 2017.

Figura 38 – TPD de H₂O CZn

Fonte: O autor, 2017.

Figura 39 – TPD de H₂O CZrA

Fonte: O autor, 2017.

Figura 40 – TPD de H₂O CZnZrA

Fonte: O autor, 2017.