



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Guilherme Goulart Gonzalez

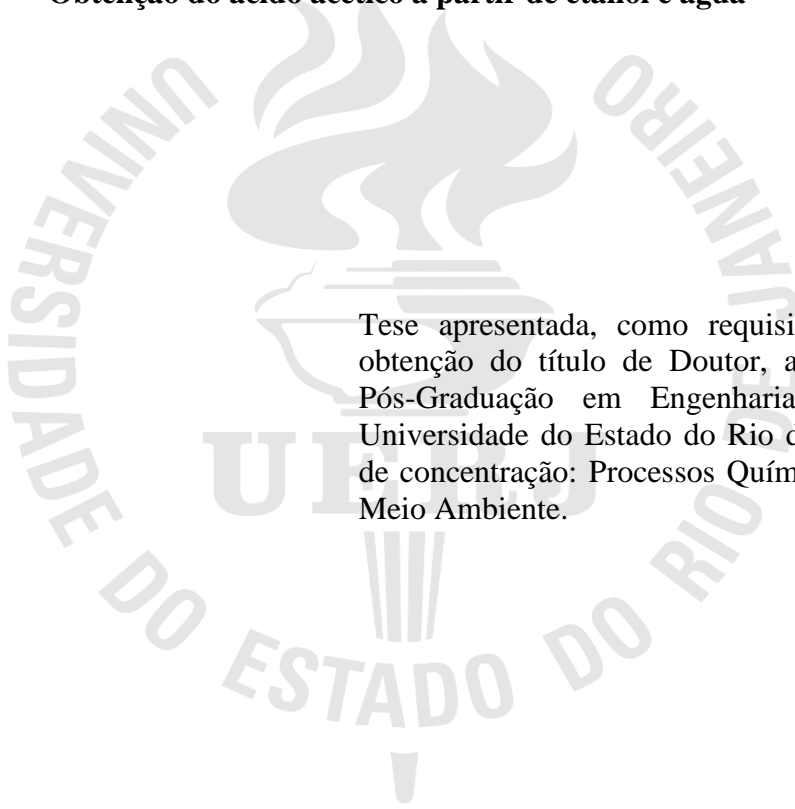
Obtenção de ácido acético a partir de etanol e água

Rio de Janeiro

2021

Guilherme Goulart Gonzalez

Obtenção do ácido acético a partir de etanol e água



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, 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

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

G643 Gonzalez, Guilherme Goulart.
Obtenção do ácido acético a partir de etanol e água.
– 2021.
106 f.

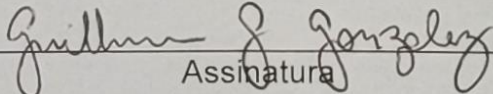
Orientador(a): Fátima Maria Zanon Zotin
Lúcia Gorenstin Appel

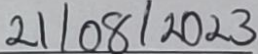
Dissertação (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Álcool – Teses. 2. Ácido acético – Teses. I. Zotin, Fátima Maria Zanon. II. Appel, Lúcia Gorenstin. 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 dissertação, desde que citada a fonte.


Assinatura


Data

Guilherme Goulart Gonzalez

Obtenção do ácido acético a partir de etanol e água

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, 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.

Aprovada em 18 de agosto de 2021.

Banca Examinadora:

Prof.ª Dr.ª Fatima Maria Zanon Zotin (Orientadora)
Instituto de Química - UERJ

Prof.ª Dr.ª Lucia Gorenstin Appel (Orientadora)
Instituto Nacional de Tecnologia - INT

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

Prof.ª Dr.ª Liane Marcia Rossi
Instituto de Química - USP

Prof. Dr. Roberto Ribeiro de Avillez
Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Rio de Janeiro

2021

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.

À minha família, meus pais Jaira e Alexandre, meus irmãos Gabriel, Alexandre e Helena, e minha namorada Flávia, por todo amor, acolhimento, apoio incondicional e por prover o suporte que me manteve firme ao longo dos anos, mesmo nos piores momentos.

A toda equipe do LACAT/INT, em especial Priscila Zonetti, Renata, Adriana, Luciano, Karina, Mariana, Eugênio, Vivian, Rafaella e Isadora pelo apoio técnico em análises, preparos e discussões que engrandeceram este trabalho, além da amizade que nos fortalece.

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

À Petrobras pelo apoio financeiro.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da linha de luz DXAS é reconhecida pela assistência durante os experimentos realizados através do projeto 20180486. Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

GONZALEZ, G. G. *Obtenção de ácido acético a partir de etanol e água*. 2021. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021

A produção de etanol no Brasil vem crescendo desde a década de 1980 devido principalmente à sua utilização no setor de combustíveis. Porém, com o desenvolvimento da tecnologia no setor de carros elétricos, é possível que a demanda de etanol seja afetada. Neste contexto, uma alternativa seria escoar parte da produção de etanol para a Indústria Química, tendo em vista que este álcool é uma molécula plataforma, ou seja, diversos produtos podem ser gerados a partir dele, inclusive os produtos chamados de *drop in* que substituem diretamente compostos oriundos da petroquímica. Dentre eles, destaca-se o ácido acético, utilizado na indústria como importante intermediário na produção de polímeros. Existem diferentes processos de produção de ácido acético, porém a síntese desse ácido a partir de etanol e água vem se mostrando mais interessante pois, além de ser uma alternativa mais “verde”, não apresenta as limitações presentes no processo envolvendo etanol e ar, onde a mistura etanol/O₂ é explosiva em determinadas concentrações. Dessa forma, diversos sistemas catalíticos foram estudados na síntese do ácido acético a partir de etanol e água. Foram eles: catalisadores de Cr e Mn suportados em Cu/ZnO/Al₂O₃ comercial; catalisadores à base de Co₃O₄, ZnO e Al₂O₃; catalisadores à base de Cu, ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃, além de catalisadores oriundos da auricalcita, contendo estas mesmas espécies. Foram realizadas análises de FRX, fisissorção de N₂, DRX com dados refinados pelo método de Rietveld, TPR acompanhado pela técnica de XANES, titulação de N₂O, XPS, TPD de CO₂, TPD de NH₃, TPD de H₂O e TPD de etanol. Os catalisadores de Cr não promoveram a síntese do ácido acético, enquanto os catalisadores contendo Mn promoveram a oxidação do acetaldeído, mas favoreceram a síntese da acetona, assim como os catalisadores à base de Co₃O₄, ZnO e Al₂O₃. O estudo dos catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ e Cu/ZrO₂/Al₂O₃ mostrou que a reação de síntese de ácido acético a partir de etanol e água pode ocorrer por dois mecanismos diferentes dependendo das propriedades físico-químicas dos catalisadores. O mecanismo oxidativo ocorre da seguinte forma: primeiramente, o etanol é desidrogenado a acetaldeído; a seguir, este aldeído é oxidado pelo oxigênio da rede do ZnO, gerando ácido acético; finalmente, a água é dissociada nas vacâncias de oxigênio reoxidando o ZnO e fechando o ciclo catalítico. Já o mecanismo associativo pode ser descrito pelas etapas a seguir: primeiramente, o etanol é desidrogenado a

acetaldeído; depois, este aldeído reage com uma molécula de etanol gerando acetato de etila sobre pares de sítios ácidos e básicos; por fim, este éster é hidrolisado gerando ácido acético. O estudo dos catalisadores oriundos da auricalcita mostrou que as vacâncias de oxigênio são fundamentais não só na etapa de oxidação do acetaldeído, segundo o mecanismo oxidativo, mas também na desidrogenação do etanol. Além disso, a inserção de sítios ácidos nestes sistemas promove a adsorção do acetaldeído, facilitando sua posterior oxidação.

Palavras-chave: Etanol. Ácido acético. Vacâncias de oxigênio. Cu. ZnO. Auricalcita.

ABSTRACT

GONZALEZ, G. G. *Acetic acid obtainment through ethanol and water*. 2021. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021

Brazil's ethanol production has been growing since the 1980s mainly because of its use in the fuels sector. However, due to the technology development in the electric car sector, it is possible that the ethanol demand would be affected. In this context, an alternative would be redirect part of the ethanol production to the chemical industry, since this alcohol is a platform molecule, i. e., several products could be generated from it, including the products called “drop in” which directly substitute petrochemicals. Among them, the acetic acid stands out due to its use as an important intermediate in polymer production. There are different processes of acetic acid production. However, the acetic acid synthesis through ethanol and water seems more interesting because, besides being a “greener” alternative, it doesn't have the limitations presented in the process of the acetic acid synthesis involving ethanol and air, where the mixture ethanol/O₂ is explosive in some concentrations. In this context, several catalytic systems were studied in the acetic acid synthesis through ethanol and water: Cr and Mn catalysts supported on commercial Cu/ZnO/Al₂O₃; Co₃O₄, ZnO and Al₂O₃ based catalysts; Cu, ZnO, ZrO₂ and Al₂O₃ based catalysts, in addition to catalysts prepared from the aurichalcite, containing the same species. The catalysts were analyzed by XRF, N₂ physisorption, XRD refined by the Rietveld method, TPR accompanied by XANES, N₂O titration, XPS, CO₂-TPD, NH₃-TPD, H₂O-TPD and ethanol-TPD. The Cr catalysts didn't promote the acetic acid synthesis, whereas the catalysts containing Mn promoted the acetaldehyde oxidation, but favoring the acetone synthesis, just like the Co₃O₄, ZnO and Al₂O₃ based catalysts. The study of the Cu/ZnO/Al₂O₃ and Cu/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts showed that the reaction of the acetic acid synthesis through ethanol and water could occur via two different mechanisms depending on the catalysts physical-chemical properties. The oxidative mechanism follows these steps: firstly, the ethanol is dehydrogenated to acetaldehyde; then, acetaldehyde is oxidized by the lattice oxygen of ZnO, generating acetic acid; finally, the water molecule is dissociated at the ZnO oxygen vacancies, and the resultant “O” occupies the vacancy, completing the catalytic cycle. The associative mechanism can be described by the following steps: firstly, ethanol is dehydrogenated to acetaldehyde; later, this aldehyde reacts with an ethanol molecule generating ethyl acetate over pairs of acid and basic sites; finally,

the ester is hydrolyzed generating acetic acid. The study of the catalysts prepared from the aurichalcite showed that the oxygen vacancies have fundamental role not only in the acetaldehyde oxidation step, following the oxidative mechanism, but also in the ethanol dehydrogenation reaction. Beyond that, the insertion of acid sites in these systems promote the acetaldehyde adsorption, facilitating its subsequent oxidation.

Keywords: Ethanol. Acetic acid. Oxygen vacancies. Cu. ZnO. Aurichalcite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Produção de etanol no Brasil de 1980 a 2020.....	14
Figura 2 –	Comparação entre a produção de etanol por países em 2020.....	15
Figura 3 –	Produtos chamados “drop-in” obtidos a partir do etanol.....	16
Figura 4 –	Aplicações do ácido acético.....	17
Figura 5 –	Importação de ácido acético no Brasil.....	18
Figura 6 –	Exportação de ácido acético no Brasil.....	19
Figura 7 –	Conversão e seletividade de produtos da reação entre etanol e água sobre os catalisadores Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (CZnA), Cu/ZnO (CZn), Cu/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (CZrA) e Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ (CZnZrA); m _{cat} = 100mg; v = 40 mLmin ⁻¹ ; 300°C.....	24
Figura 8 –	Hidrogênio gerado durante a análise de TPD de água, nos catalisadores CZnA (Cu/ZnO/Al ₂ O ₃), CZn (Cu/ZnO), CZrA (Cu/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃) e CZnZrA (Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃).....	25
Figura 9 –	Conversão de equilíbrio por temperatura na reação de desidrogenação dos álcoois (1) 2-propanol, (2) 2-butanol, (3) ciclohexanol, (4) 1-propanol, (5) 1-hexanol, (6) metanol e (7) etanol.....	28
Figura 10 –	H ₂ gerado durante a TPD de H ₂ O nos catalisadores de ZnZrO ₂ e ZrO ₂	31
Figura 11 –	Mecanismos da reação de WGS no catalisador de Pt/CeO ₂	32
Figura 12 –	Espectros de XANES na borda do Zn do catalisador de ZnO _x /ZrO ₂ durante a TPD de etanol: (a) amostra inicial, (b) amostra após redução, (c) amostra ao final da oxidação subsequente, (d) amostra após adsorção de etanol, (e) amostra ao fim da dessorção, (f) padrão de ZnO e (g) padrão de Zn ⁰	36
Figura 13 –	Espectros de XANES na borda do Zr sobre o catalisador de ZnO _x /ZrO ₂ durante a análise de TPD de etanol: (a) amostra antes da TPD de etanol e (b) amostra após a TPD de etanol.....	36
Figura 14 –	Reações a partir de etanol sobre catalisadores de Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	38
Figura 15 –	Planos de Cu ativos para a síntese do metanol.....	40
Figura 16 –	Relação entre recobrimento de Zn na superfície de Cu com a atividade do catalisador na reação de síntese de metanol.....	41
Figura 17 –	Relação entre as fases precursoras e o teor de ZnO no catalisador.....	42

Figura 18 –	Mudanças morfológicas reversíveis das partículas de Cu e Zn.....	44
Figura 19 –	Resultados de teste catalítico dos catalisadores (a) CuZnAl e (b) CuZrAl. Composição de entrada, massa e vazão iguais a N ₂ :H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 89:10:1 % v/v, 300mg, 40 mLmin ⁻¹ , respectivamente.....	62
Figura 20 –	Difratogramas dos precursores de CuZnAl e CuZrAl.....	63
Figura 21 –	Difratogramas dos catalisadores calcinados.....	64
Figura 22 –	Difratogramas dos catalisadores reduzidos.....	64
Figura 23 –	(a) Espectro de Zn2p do catalisador CuZnAl e (b) espectro ampliado do Zn2p _{3/2}	68
Figura 24 –	(a) Espectros de Cu2p e (b) CuLMM dos catalisadores CuZnAl e CuZrAl.....	68
Figura 25 –	Concentração das fases de cobre durante a redução dos catalisadores (a) CuZnAl e (b) CuZrAl.....	70
Figura 26 –	Evolução dos espectros de XANES dos catalisadores (a) CuZnAl e (b) CuZrAl com a temperatura.....	70
Figura 27 –	Resultados de TPD de CO ₂ dos catalisadores CuZnAl e CuZrAl.....	71
Figura 28 –	Resultados de TPD de NH ₃ dos catalisadores CuZnAl e CuZrAl.....	72
Figura 29 –	H ₂ gerado durante a análise de TPD de H ₂ O.....	73
Figura 30 –	Resultados de TPD de etanol dos catalisadores (a) CuZrAl e (b) CuZnAl.....	74
Figura 31 –	Mecanismos da síntese de ácido acético a partir de etanol e água para os catalisadores CuZnAl e CuZrAl.....	76
Figura 32 –	Energia de Gibbs de formação de ácido acético a partir de etanol e água.....	77
Figura 33 –	Resultados de teste catalítico dos catalisadores (a) CuZnAl e (b) CuZrAl. Composição de entrada, massa e vazão iguais a N ₂ :H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 85:10:5 % v/v, 300mg, 40 mLmin ⁻¹ , respectivamente.....	78
Figura 34 –	Difratogramas dos precursores (*) auricalcita e (●) malaquita.....	80
Figura 35 –	Difratogramas dos catalisadores calcinados (*) ZnO e (●) CuO.....	81
Figura 36 –	Difratogramas dos catalisadores reduzidos (*) ZnO e (●) Cu ⁰	82
Figura 37 –	H ₂ gerado durante a TPD de H ₂ O.....	86

Figura 38 –	Resultados de conversão de etanol e seletividade de produtos em função da temperatura sobre os catalisadores (a) CuZn_A, (b) CuZn_B. Composição de entrada, massa e vazão são iguais a N ₂ :H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 89:10:1 % vol, 300 mg, 40 mLmin ⁻¹ , respectivamente.....	88
Figura 39 –	Resultados de TPD de etanol dos catalisadores (a) CuZn_A e (b) CuZn_B.....	90
Figura 40 –	Resultados de conversão de etanol e seletividade de produtos em função da temperatura sobre os catalisadores (a) CuZnAl_A e (b) CuZnZr_A. Composição de entrada, massa e vazão são iguais a N ₂ :H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 89:10:1 % vol, 300mg, 40 mLmin ⁻¹ , respectivamente.....	92
Figura 41 –	Síntese do ácido acético a partir de etanol e água sobre os catalisadores oriundos da auricalcita.....	93
Figura 42 –	Resultados de conversão de etanol e seletividade de produtos em função da temperatura sobre o catalisador CuZnZrAl. Composição de entrada, massa e vazão são iguais a N ₂ :H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 89:10:1 % vol, 300mg, 40 mLmin ⁻¹ , respectivamente.....	94
Figura 43 –	Artigo publicado como produto da Tese.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Mecanismo oxidativo proposto por Voss et al. (2011).....	22
Tabela 2 –	Resultados de testes catalíticos dos catalisadores de Cr, Co e Mn. Massa, vazão e composição de entrada de 100mg, 40 mLmin ⁻¹ , N ₂ :H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 89:10:1 % v/v, respectivamente.....	60
Tabela 3 –	Resultados de área específica (S, m ² g _{cat} ⁻¹), área metálica de Cu ⁰ (A _{Cu} , m ² Cu _{gcat} ⁻¹) e concentrações (%m/m) de Cu, Zn, Zr e Al.....	61
Tabela 4 –	Resultados de seletividade a isoconversão de 70% a 225°C. Composição de entrada da carga reacional: N ₂ :H ₂ O:C ₂ H ₅ OH = 89:10:1 % v/v.....	63
Tabela 5 –	Distribuição de fases observadas através da análise de DRX, com quantificação realizada através do método de Rietveld.....	65
Tabela 6 –	Parâmetros cristalográficos das amostras calcinadas CuZnAl e CuZrAl, determinados pelo refinamento dos dados, segundo o método de Rietveld.....	65
Tabela 7 –	Parâmetros cristalográficos das amostras reduzidas CuZnAl e CuZrAl, determinados pelo refinamento dos dados, segundo o método de Rietveld.....	66
Tabela 8 –	Resultados de XPS dos catalisadores reduzidos.....	67
Tabela 9 –	Quantidade de H ₂ gerado durante a TPD de H ₂ O (A, μmolg ⁻¹), número de sítios ácidos (N _A , μmolg ⁻¹) e número de sítios básicos (N _B , μmolg ⁻¹)...	71
Tabela 10 –	Comparação da seletividade à ácido acético em relação a temperatura entre os resultados de testes catalíticos de maior e menor concentração de etanol.....	78
Tabela 11 –	Catalisadores preparados a partir da auricalcita.....	79
Tabela 12 –	Fases observadas nos resultados de DRX.....	82
Tabela 13 –	Parâmetros cristalográficos dos catalisadores reduzidos, determinados pelo método de Rietveld.....	83
Tabela 14 –	Área metálica de Cu obtida pelo método de Van der Grift (1991), área metálica de Cu corrigida e quantidade de H ₂ gerado durante a TPD de H ₂ O.....	86

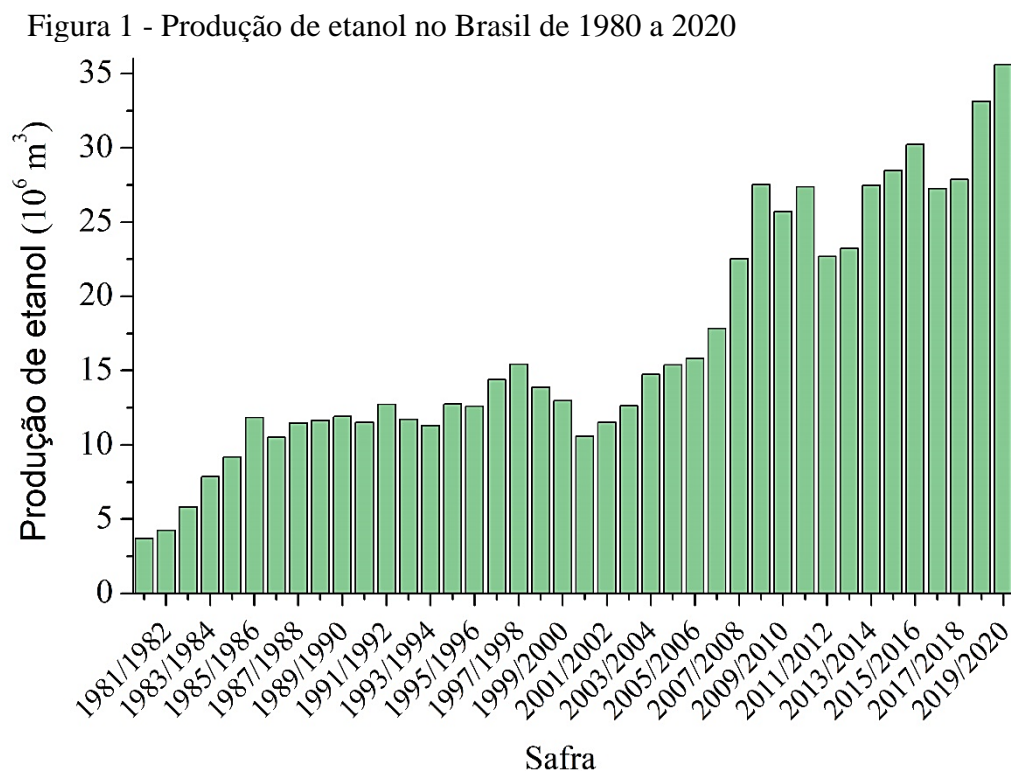
SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
1.1 Rotas de obtenção do ácido acético	20
1.2 Reações promovidas por catalisadores à base de Cu suportado em ZnO, ZrO₂, ZnO/Al₂O₃ e SiO₂ e óxidos mistos ou dopados de ZrO₂ e ZnO	26
1.2.1 <u>Desidrogenação do etanol a acetaldeído</u>	26
1.2.2 <u>Dissociação da água e a reação de deslocamento gás-água (WGS)</u>	29
1.2.3 <u>Síntese da acetona a partir de etanol</u>	34
1.2.4 <u>Síntese do acetato de etila a partir de etanol e acetaldeído</u>	37
1.2.5 <u>Síntese do metanol</u>	38
1.3 Possíveis aditivos e novos catalisadores promissores na síntese do ácido acético a partir do etanol	45
1.4 Observações finais	47
2 OBJETIVOS	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Preparo dos catalisadores	49
3.2 Testes catalíticos	51
3.3 Caracterizações	52
3.3.1 <u>Fisissorção de N₂ (método BET)</u>	52
3.3.2 <u>Difração de raios X (DRX)</u>	52
3.3.3 <u>Titulação de N₂O</u>	53
3.3.4 <u>Fluorescência de raios X (FRX)</u>	54
3.3.5 <u>Dessorção a temperatura programada de água (TPD de H₂O)</u>	55
3.3.6 <u>Dessorção a temperatura programada de etanol (TPD de etanol)</u>	56
3.3.7 <u>Dessorção a temperatura programada de CO₂ (TPD de CO₂)</u>	56
3.3.8 <u>Dessorção a temperatura programada de NH₃ (TPD de NH₃)</u>	57
3.3.9 <u>Cálculos termodinâmicos</u>	57
3.3.10 <u>Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)</u>	57
3.3.11 <u>Espectroscopia de absorção de raios X na região próxima a borda (XANES)</u>	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 Resultados preliminares da influência de Cr e Mn suportados no catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ comercial e de novos catalisadores à base de Co e Zn	59
4.2 Comportamento catalítico dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ (CuZnAl) e Cu/ZrO₂/Al₂O₃ (CuZrAl)	60
4.3 Comportamento catalítico dos catalisadores oriundos da auricalcita	79
4.4 Comportamento catalítico do catalisador CuZnZrAl	93
5 CONCLUSÕES	95
REFERÊNCIAS	96
APÊNDICE – Produto da tese	111

INTRODUÇÃO

A utilização de biocombustíveis vem sendo impulsionada mundialmente nos últimos anos com o objetivo de substituir os combustíveis fósseis, pois apresentam vantagens como a diminuição de emissões de gases nocivos ao meio ambiente e de CO₂ (ERDIWANSYAH, 2019).

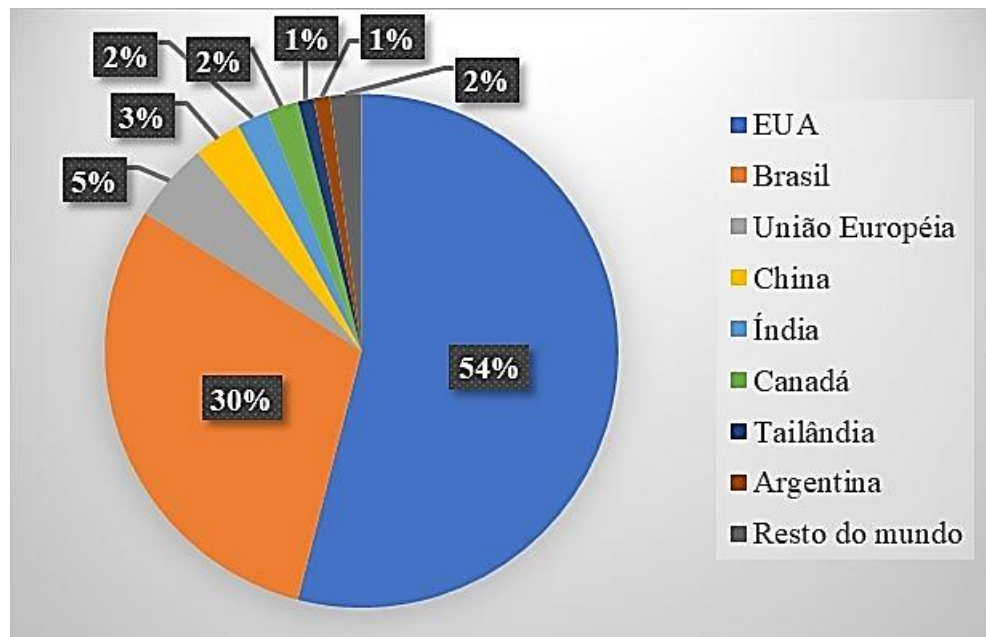
Nesse contexto, o etanol se destaca. No Brasil, além de sua utilização direta como combustível, este álcool é também comercializado misturado à gasolina, que por lei deve conter 27% de etanol (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2019). A Figura 1 mostra a produção deste álcool no país a partir da década de 80.



Fonte: UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR, 2020.

O Brasil é um dos maiores produtores de etanol no mundo, perdendo apenas para os EUA (Figura 2), que vem aumentando a sua produção exponencialmente a partir do século XXI, devido aos altos investimentos na produção de etanol a partir do amido de milho (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2017; RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2019).

Figura 2 – Comparação entre a produção de etanol por países em 2020



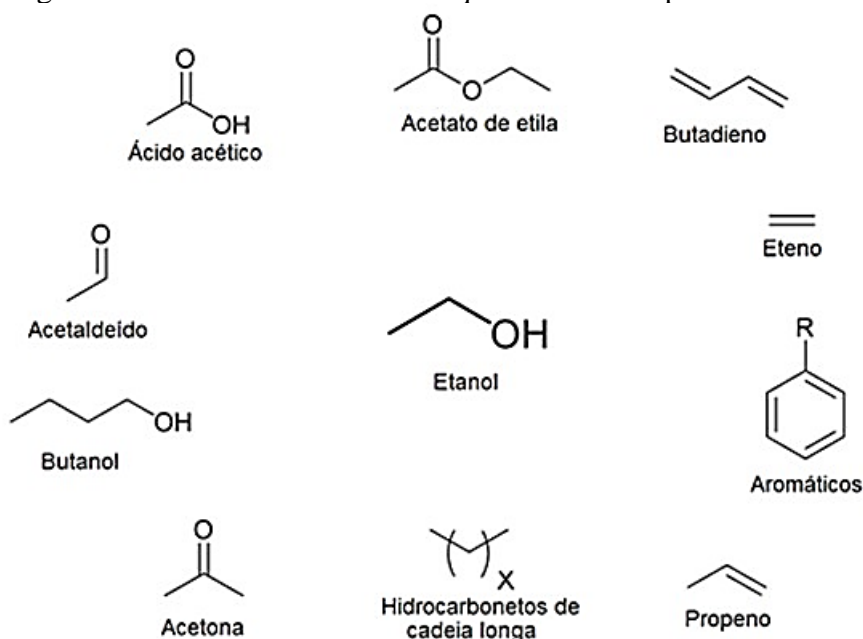
Fonte: Adaptado de RENWEABLE FUELS ASSOCIATION, 2021

Atualmente, o rápido desenvolvimento tecnológico no âmbito dos carros elétricos indica uma futura queda na demanda com relação ao uso do etanol como combustível. De fato, o carro elétrico apresenta vantagens significativas quando comparado com os veículos do ciclo Otto, tais como: eliminação das emissões, operação silenciosa, baixos custos de manutenção, entre outras. Em todo o mundo, a eletrificação da frota automotiva vem crescendo de forma promissora. A China, que hoje lidera nas novas tecnologias de eletrificação, é o país com a maior frota de carros elétricos do mundo. Na Europa, este mercado é impulsionado por novas legislações que proíbem a venda de carros com motor a combustão, em prazos que variam de 2025 a 2040. Este mercado também vem ganhando importância nos Estados Unidos, que possui 25% da frota mundial de carros elétricos (CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS, 2018). No atual estágio da tecnologia, a viabilidade econômica destes veículos ainda depende de subsídios. Porém, com a queda do custo das baterias, é provável que os veículos elétricos alcancem custos competitivos nas próximas décadas. No Brasil, o uso de carros elétricos ainda é muito pequeno. A eletrificação da frota no país apresenta desafios particulares, como o forte mercado de etanol movido pelo consumo interno, além da importância dos setores produtivos do agronegócio na economia do país. Apesar disso, diversas montadoras como Toyota (G1, 2019) Nissan (PAIXÃO, 2019) e Chevrolet (G1, 2019) anunciaram novos lançamentos de

modelos híbridos (carros contendo ao mesmo tempo motores elétricos e à combustão) em 2019, indicando crescimento deste seguimento. Em 2020, apesar das dificuldades impostas pela pandemia do novo coronavírus, algumas montadoras como Chevrolet, Fiat, Volkswagen, Jac e Audi mantiveram seu cronograma de lançamentos de veículos elétricos e híbridos no país (ESTIGARÍBIA, 2020).

Uma alternativa à possível diminuição da demanda de etanol como combustível seria a utilização deste álcool na indústria química. O etanol é uma molécula plataforma capaz de gerar diversos produtos e intermediários químicos (GALLO, 2014). Destacam-se os chamados “*drop-in*”, que podem substituir diretamente os produtos oriundos da petroquímica, como por exemplo, acetona (LIMA, 2017; SILVA-CALPA, 2017), isobuteno (ZONETTI, 2019), butadieno (CHAGAS, 2019), propeno (MATHEUS, 2018) e ácido acético (LETICHEVSKY, 2015), mostrados na Figura 3. A utilização de etanol como matéria-prima para a produção destes compostos “*drop-in*” tem como vantagem a possibilidade de se conduzir estas reações em uma única etapa, utilizando catalisadores multifuncionais.

Figura 3 – Produtos chamados “*drop-in*” obtidos a partir do etanol

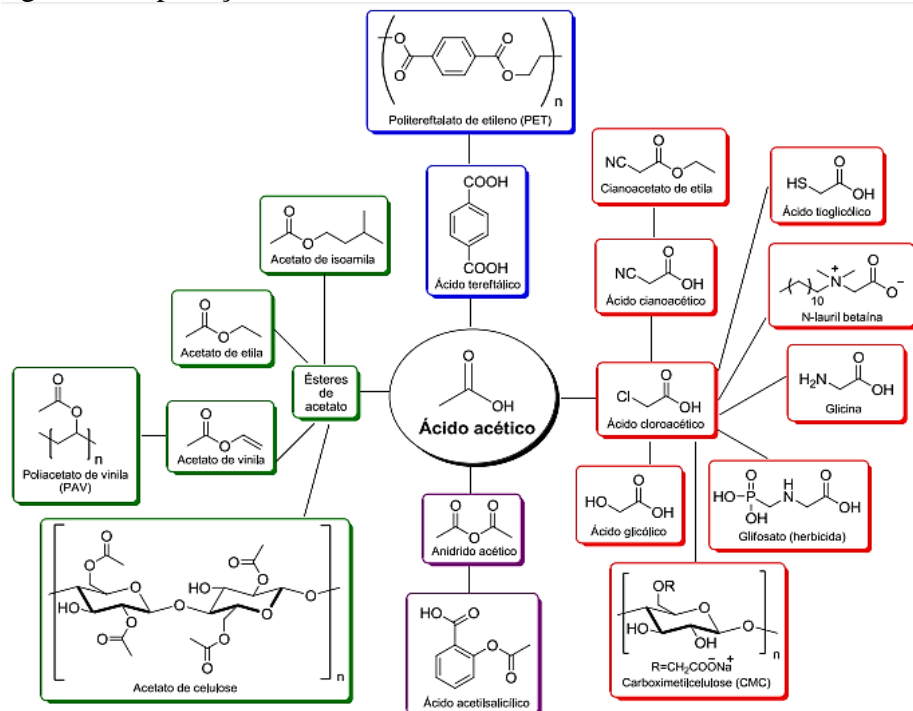


Fonte: GALLO, 2014.

Neste contexto, o ácido acético se destaca por se constituir em um importante intermediário químico, utilizado em diversas aplicações. Por exemplo, este ácido é empregado na síntese de ésteres, como o acetato de vinila, de isoamila e de etila, usados na indústria alimentícia e farmacêutica, como flavorizantes. Além disso, o ácido acético é utilizado como

solvente na produção do ácido tereftálico purificado (PTA), que é destinado principalmente para a síntese do politereftalato de etileno (PET), muito utilizado na produção de embalagens de bebidas, principalmente refrigerantes (SILVA, 2015). Cabe citar também o emprego do ácido acético na síntese de anidrido acético, que é intermediário na produção de filmes e produtos plásticos (BAIÃO, 2015). A Figura 4 apresenta um breve esquema das aplicações do ácido acético.

Figura 4 – Aplicações do ácido acético



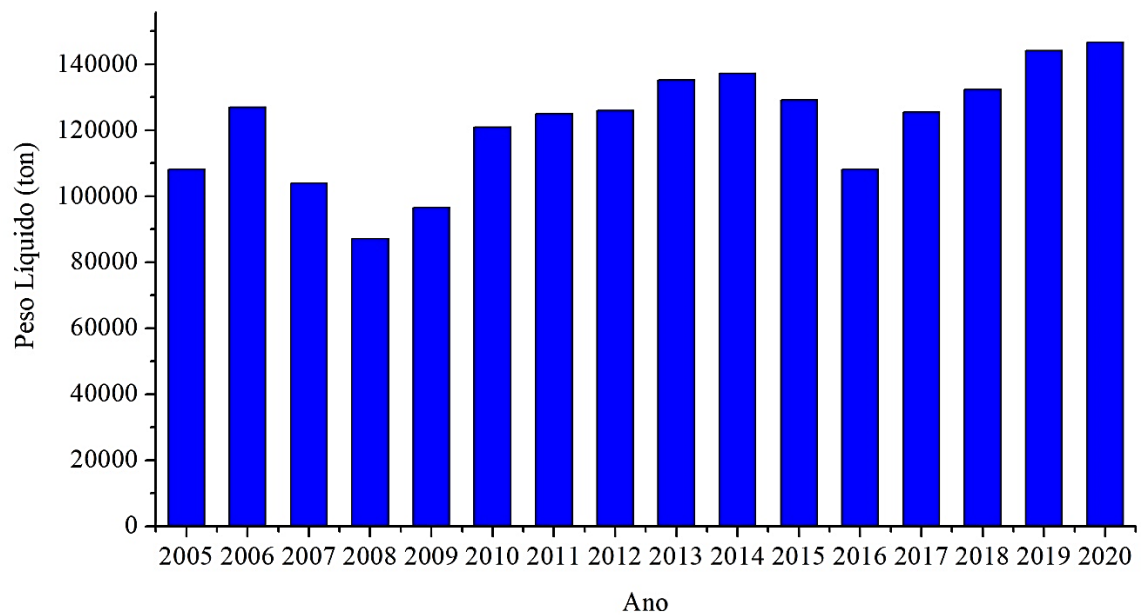
Fonte: SILVA, 2015.

No ano de 2019, a demanda por acetato de vinila (principal produto produzido através do ácido acético) diminuiu em diversos países, como ocorreu com outros polímeros, devido às crises e recessões econômicas ao redor do mundo. Além disso, a pandemia do novo coronavírus também teve impactos significativos na indústria química. A diminuição da demanda fez com que empresas diminuíssem a produção tanto de ácido acético quanto de seus derivados. Apesar disso, novas fábricas de produção de ácido acético estão sendo implantadas, com previsão de início de funcionamento ainda este ano, em países como os EUA e em alguns países da Ásia (LEE, 2019; MATHERNE, 2019; GERRARD, 2020).

No Brasil, o consumo deste produto se reflete nos valores de importação e exportação, mostrados nas Figuras 5 e 6. Os elevados valores das importações quando comparados aos valores de exportação indicam que o mercado interno não é capaz de suprir a demanda

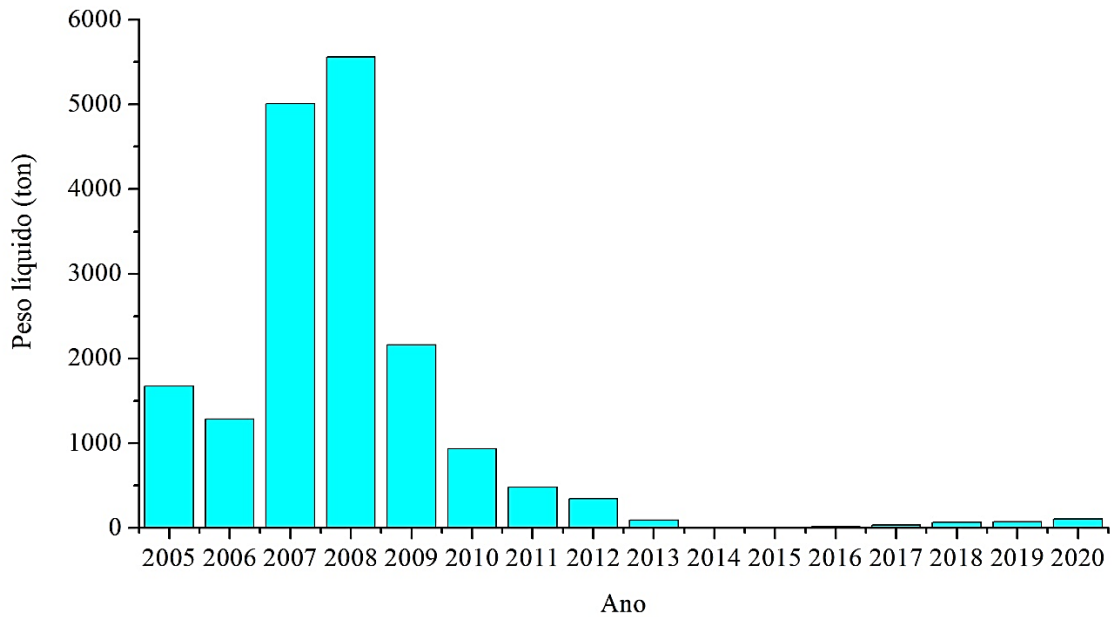
nacional de ácido acético. Na década de 80, essa demanda era totalmente suprida por empresas instaladas no Brasil. Porém, devido a diversos fatores, tais como queda dos subsídios, questão cambial, aumento da demanda e baixo investimento em tecnologia, a produção do ácido deixou de atender ao mercado interno, levando a este cenário (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010). Inclusive, não há dados recentes reportados de produção de ácido acético no Brasil (ANUÁRIO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA, 2018).

Figura 5 – Importação de ácido acético no Brasil



Fonte: COMEX STAT, 2021.

Figura 6 – Exportação de ácido acético no Brasil



Fonte: COMEX STAT, 2021.

Assim, considerando os seguintes fatores: o advento do carro elétrico que pode gerar uma menor demanda de etanol no mercado interno, os grandes investimentos existentes no Brasil na agricultura e nas instalações industriais referentes a geração deste álcool, a forte demanda do ácido acético no mercado interno e também o fato do etanol produzido a partir da cana-de-açúcar e do milho (já utilizado no Brasil) se constituir uma matéria prima intrinsecamente renovável, pode-se sugerir que o desenvolvimento de novos processos para a geração deste ácido a partir do etanol deva ser fortemente estimulado.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Rotas para a obtenção de ácido acético

Existem diversos processos industriais para a produção de ácido acético, como por exemplo oxidação de hidrocarbonetos saturados, oxidação de n-butenos, oxidação de etileno, oxidação do acetaldeído, carbonilação do metanol, entre outras (BAIÃO, 2015). Entretanto a carbonilação do metanol se mantém há muitos anos como a principal rota industrial de produção deste ácido, correspondendo a mais de 65% da capacidade mundial. Este processo surgiu em 1913, desenvolvido pela empresa BASF e segue evoluindo até hoje, com propostas de diversas empresas para otimização e uso de novos catalisadores (LEE, 2019; MATHERNE, 2019; GERRARD, 2020).

Outra rota importante anteriormente utilizada pelas empresas brasileiras, é a oxidação do acetaldeído à ácido acético, que também já havia sido usada em todo o mundo, mas perdeu relevância com o desenvolvimento do processo de carbonilação do metanol. A principal matéria-prima usada nesta rota é o etanol. Porém, devido a diversos fatores, na década de 80, este processo foi praticamente abandonado, o que contribuiu para a construção do cenário brasileiro atual do mercado de ácido acético (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010). Este processo é realizado em duas etapas, como mostram as reações (1) e (2). O etanol é desidrogenado a acetaldeído em uma primeira etapa, e posteriormente é oxidado a ácido acético (BAIÃO, 2015).



Neste contexto, alguns autores apresentaram resultados interessantes sobre a oxidação de etanol a ácido acético em uma única etapa, representada na reação (3) (LETICHEVSKY, 2015; JØRGENSEN, 2009; LI, 2007). Letichevsky et al. (2015) estudaram catalisadores de PdO/ZrO₂, que se mostraram muito promissores para a geração do ácido. Segundo os autores, a oxidação do acetaldeído ocorre tanto sobre o PdO quanto sobre o ZrO₂ e a interação entre os dois óxidos gera

um sistema muito ativo nesta reação (LETICHEVSKY, 2015). Outros sistemas também foram estudados, como V_2O_5/TiO_2 (JØRGENSEN, 2009) e $Mo-V-NbO_x/TiO_2$ (LI, 2007), e também se mostraram ativos e seletivos na síntese do ácido acético. Apesar dos bons resultados, este processo apresenta uma grande desvantagem. A mistura etanol e O_2 é explosiva quando a razão álcool/ O_2 é maior do que 4,3% (KIRK OTHMER, 2005). Essa restrição na mistura reacional, ou seja, o baixo teor de etanol processado, resulta no uso de reatores muito grandes ou no uso de vários reatores para atingir a produção desejada, o que aumenta os custos de produção e investimento.



Uma alternativa a esta rota seria a síntese do ácido acético a partir de etanol e água. Apesar de haver poucos trabalhos na literatura sobre essa reação, dois autores se destacam com resultados interessantes.

Voss et al. (2011) estudaram a síntese de ácido acético a partir de etanol e água, representada na reação (4), apresentando estudos cinéticos e teóricos cujo foco era entender o mecanismo dessa reação.



Os autores utilizaram catalisadores de Cu suportados em SiO_2 de alta área. Este suporte foi escolhido por não apresentar propriedades ácido/básicas relevantes e não possuir defeitos estruturais significativos, tornando-o inerte nesta reação (VOSS, 2011). Dessa forma, segundo os autores, a reação ocorreria sobre a superfície do Cu. As etapas desta reação sugeridas por Voss et al. (2011) estão mostradas na Tabela 1. Primeiramente, as moléculas de etanol adsorvem sobre os sítios de Cu^0 e, em seguida, elas são rapidamente desidrogenadas a acetaldeído, que pode ser dessorvido. Ao mesmo tempo, a água é adsorvida sobre os sítios de Cu^0 e este metal é capaz de dissociá-la. Em sequência, as moléculas de acetaldeído ainda adsorvidas são oxidadas pelas espécies O^* ou $*OH$ oriundos da dissociação da água, gerando as espécies intermediárias acetato, que dessorvem como ácido acético. Ainda segundo Voss (2011), a desidrogenação do etanol a acetaldeído ocorre muito rapidamente e, portanto, as etapas limitantes seriam a dissociação da água ou a oxidação do acetaldeído. Por fim, os autores concluem que a etapa limitante do processo seria a oxidação de acetaldeído, já que este intermediário é produzido com alta seletividade, e que esta etapa apresenta maior energia

de ativação que a dissociação da água (VOSS, 2011). Além disso, os autores sugerem que quanto maior o tamanho dos cristais de Cu^0 , menor a atividade do catalisador nesta reação. A formação dos sítios chamados de “degraus”, que nada mais são que defeitos estruturais do Cu^0 , promoveriam tanto a dissociação da água quanto a oxidação do acetaldeído.

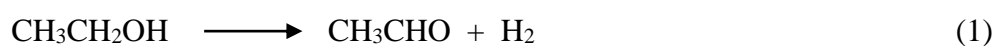
Tabela 1 – Mecanismo oxidativo proposto por Voss et al. (2011)

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
$2\text{OH}^* = \text{H}_2\text{O}^* + \text{O}^*$	Desproporcionamento da hidroxila
$\text{OH}^* + * = \text{O}^* + \text{H}^*$	Dissociação da hidroxila
$2\text{H}^* = \text{H}_2(\text{g}) + 2*$	Formação do hidrogênio molecular

Legenda: * - sítios de adsorção

Fonte: VOSS, 2011

Brei et al. (2013) sugeriram outro caminho reacional para a geração do ácido acético a partir de etanol e água. Primeiramente, o etanol seria desidrogenado a acetaldeído (1); em seguida, este aldeído reagiria com uma molécula de etanol gerando acetato de etila (5); por fim, este éster seria hidrolisado gerando ácido acético e etanol (6), como mostram as reações abaixo:





Os autores estudaram os seguintes catalisadores: Cu/ZnO, Cu/ZrO₂, Cu/Al₂O₃, e um contendo além do Cu todos os óxidos estudados separadamente, Cu/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃. Este último se mostrou mais ativo e seletivo para a síntese do ácido acético, devido a maior quantidade de sítios básicos, segundo os autores. Este estudo foi baseado nos trabalhos de Inui et al. (2002, 2004) onde este mesmo grupo de catalisadores foi estudado para a síntese do acetato de etila a partir de etanol. Segundo Inui et al. (2004), quando havia água na mistura reacional, a reação de hidrólise do acetato de etila era promovida, gerando ácido acético. Eles afirmam que a síntese de acetato de etila ocorre através de um mecanismo ácido-básico, assim como a hidrólise deste éster (BREI, 2013; STAVITSKAYA, 2014). Detalhes sobre as contribuições de Inui et al. (2002; 2004) serão discutidos mais à frente.

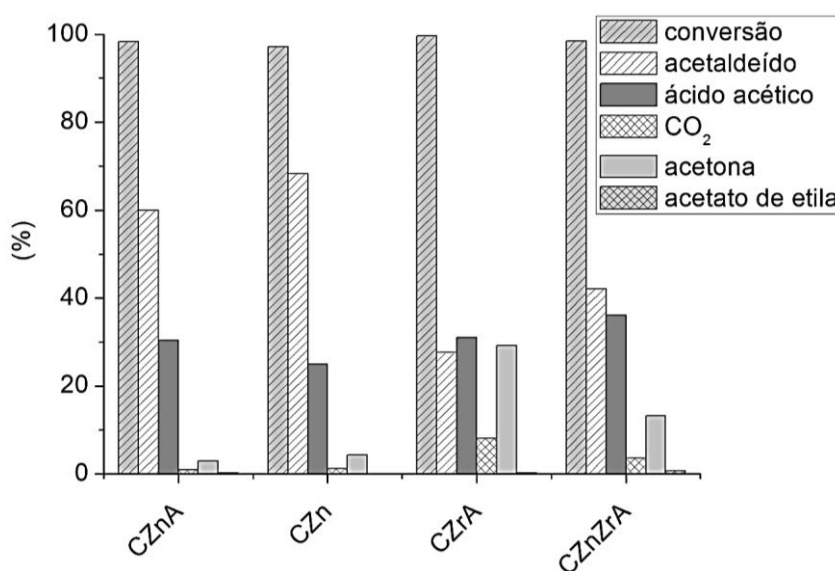
As principais diferenças entre os trabalhos de Voss et al (2011) e Brei et al (2013) são a questão da dissociação da molécula de água e a importância das propriedades ácido-básicas para a geração de ácido acético a partir de etanol e água. Como descrito anteriormente, Voss et al. (2011) utilizaram SiO₂ como suporte para evitar as reações de condensação propostas por Brei (2013) e Inui (2004), determinando assim a importância do Cu⁰ para a dissociação da água e conseqüentemente na geração de ácido acético pela via oxidativa. Porém, Brei et al. (2013) não discutem a reação de dissociação da água, atribuindo a rota de geração do ácido acético somente à síntese de acetato de etila e a posterior hidrólise deste éster. Estas divergências abrem caminhos para novos estudos que buscam o entendimento do papel Cu⁰ e dos óxidos mistos de ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃ nesta reação.

Tendo em vista os avanços obtidos a partir das discussões de Voss et al. (2011) e Brei et al. (2013), um estudo anterior (GONZALEZ, 2017) avaliou catalisadores contendo os elementos em questão na reação de síntese do ácido acético a partir de etanol e água. Pode-se dizer que os catalisadores estudados, Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZnA), Cu/ZnO (CZn), Cu/ZrO₂/Al₂O₃ (CZrA) e Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ (CZnZrA), são ativos para essa reação e apresentam uma seletividade razoável a ácido acético, por volta de 30%, como mostra a Figura 7. Foram observados também outros produtos, como acetaldeído, acetona e acetato de etila.

Foram realizados também testes de dessorção a temperatura programada (TPD) de H₂O, cujos resultados estão expostos na Figura 8. Este gráfico mostra o H₂ gerado durante a

análise, ou seja, esses resultados podem ser diretamente relacionados ao comportamento desses catalisadores na reação de dissociação da água. Observou-se que os catalisadores contendo Zn obtiveram melhores resultados para esta reação, porém esta característica não se traduziu em uma maior seletividade a ácido acético, tendo em vista que os catalisadores de Zr obtiveram valores significativos de seletividade à ácido acético durante os testes catalíticos, mesmo apresentando menor capacidade de dissociar da água. Dessa forma, é bem provável que a reação ocorra preferencialmente pela via oxidativa sobre catalisadores CZnA e CZn, e pela via da hidrólise do acetato de etila sobre o catalisador CZrA, devido às suas propriedades ácidas e básicas. É possível ainda que a reação ocorra pelos dois mecanismos simultaneamente sobre o CZnZrA, devido à sua capacidade de dissociar a água e ao maior número de sítios ácidos e básicos deste catalisador em relação aos demais. De fato, não se pode excluir a possibilidade desta reação ocorrer pelos dois mecanismos sobre todos os catalisadores estudados. Porém, acredita-se que os caminhos reacionais são definidos e limitados pelas propriedades específicas de cada catalisador (GONZALEZ, 2017).

Figura 7 – Conversão e seletividade de produtos da reação entre etanol e água sobre os catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZnA), Cu/ZnO (CZn), Cu/ZrO₂/Al₂O₃ (CZrA) e Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ (CZnZrA); $m_{\text{cat}} = 100\text{mg}$; $v = 40\text{ mLmin}^{-1}$; 300°C .

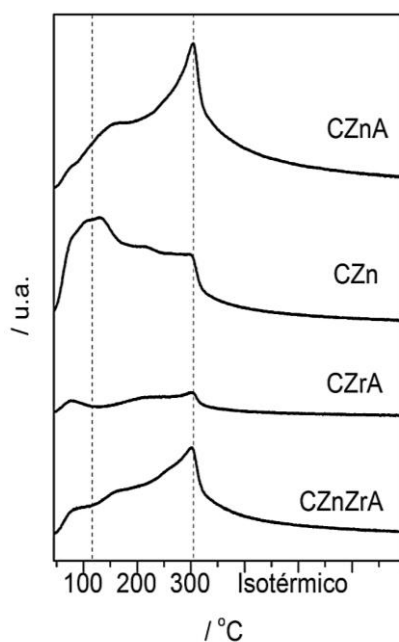


Fonte: GONZALEZ, 2017.

É importante ressaltar que considerando os dados apresentados acima, ainda há questões a serem respondidas. Por exemplo, não está claro qual é a etapa limitante de cada

mecanismo. É possível que uma melhor compreensão dos mecanismos contribua para a proposição de catalisadores que gerem melhores resultados de atividade e seletividade a ácido acético. Os resultados apresentados anteriormente de Gonzalez (2017) mostraram que o acetaldeído é o principal produto formado nesta reação, nas condições estudadas. É possível ainda buscar melhores condições de operação para esse sistema, assim como projetar um catalisador de forma mais embasada, tendo em conta as propriedades que privilegiam a formação do referido ácido, seja a partir de mudanças em suas formulações, seja pela inserção de aditivos.

Figura 8 – Hidrogênio gerado durante a análise de TPD de água, nos catalisadores CZnA (Cu/ZnO/Al₂O₃), CZn (Cu/ZnO), CZrA (Cu/ZrO₂/Al₂O₃) e CZnZrA (Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃)



Fonte: GONZALEZ, 2017

1.2 Reações promovidas por catalisadores à base de Cu suportado em ZnO, ZrO₂, ZnO/Al₂O₃ e SiO₂ e óxidos mistos ou dopados de ZrO₂ e ZnO.

Catalisadores à base de Cu, Zn, Zr e Al são estudados há muitos anos, principalmente para as reações de síntese de metanol e *water-gas-shift* (WGS). Devido às suas propriedades, estes catalisadores se mostram muito versáteis, sendo também estudados para diversas outras reações, como por exemplo a síntese de acetona (RODRIGUES, 2013), acetato de etila (INUI, 2002; INUI, 2004; ZONETTI, 2011; FREITAS, 2014), ácido acético (VOSS, 2011; BREI, 2013; GONZALEZ, 2017), controle de emissões veiculares (TEIXEIRA, 2018; LOPES, 2018), entre outras.

Em seguida, discute-se o comportamento desses catalisadores em reações de interesse encontradas na literatura, como as reações intermediárias e paralelas à síntese do ácido acético. A caracterização desses materiais é também analisada.

1.2.1 Desidrogenação do etanol a acetaldeído

A síntese de acetaldeído a partir de etanol é uma reação muito estudada, pois este aldeído é um importante intermediário químico, sendo usado na geração de compostos como ácido acético, acetato de etila, crotonaldeído, piridina, acetona, entre outros (TU, 1994; CHANG, 2006). A desidrogenação de etanol a acetaldeído ocorre preferencialmente em sítios metálicos, sendo o Cu⁰ um dos mais eficientes (TU, 1994; CHANG, 2006; MORALES, 2016; ROSSET, 2018; CONESA 2019), principalmente por não ser capaz de quebrar a ligação C-C, possibilitando maiores seletividades ao aldeído de interesse (CONESA, 2019). Apesar disso, catalisadores de Cu possuem uma grande desvantagem. Sob altas temperaturas, as partículas de Cu tendem a sinterizar, diminuindo a atividade global do catalisador. A partir disso, várias alternativas vêm sendo propostas na literatura. Muitas delas envolvem a utilização de suportes que aumentam a dispersão e a estabilidade térmica destes catalisadores de Cu (TU, 1994; CHANG, 2006; MORALES, 2016; ROSSET, 2018).

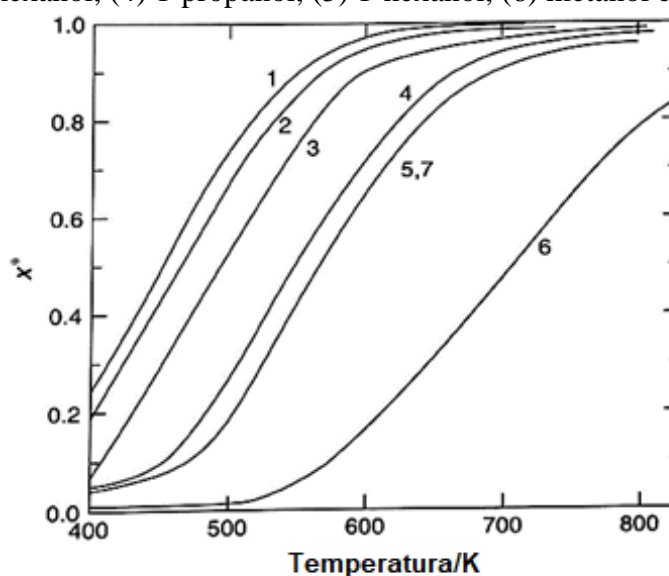
Chang et al. (2006) propuseram a utilização de diferentes tipos de SiO₂ como suporte. Os catalisadores suportados em óxido de silício obtido através das cinzas da casca do arroz (RHA) apresentaram bons resultados, pois apesar de possuírem menor área específica que os

suportados em sílica gel convencional, esses catalisadores exibiram maior dispersão de Cu^0 e maior estabilidade térmica. Outros autores propuseram diferentes suportes. Morales et al. (MORALES, 2016) estudaram catalisadores suportados em grafite e grafeno que foram comparados com catalisadores de Cu/SiO_2 . Segundo os autores, os suportes de carbono interagem fortemente com as partículas de Cu, gerando defeitos e expondo planos específicos que aumentam a atividade destes catalisadores na síntese do acetaldeído (MORALES, 2016). É interessante ressaltar que outros suportes são propostos na literatura com o mesmo papel de interação com as partículas de Cu, porém apresentam maior número de sítios ácidos e básicos, promovendo reações como as de condensação, diminuindo a seletividade para o aldeído (SATO, 2012; MORALES, 2016).

Há ainda estudos envolvendo dopantes metálicos em catalisadores de Cu. Tu et al. (1994) adicionaram Cr ao catalisador de Cu, e observaram maior atividade na desidrogenação do etanol. Apesar disso, ocorreu também uma significativa desativação. Trabalhos mais recentes estudaram a adição de Ag em catalisadores de Cu suportados, no entanto, sem sucesso, uma vez que a adição de Ag diminuiu a atividade destes catalisadores (FREITAS, 2016; CONESA, 2019).

Dada a importância do estudo da desidrogenação de álcoois sobre metais, Dai e Ren (2003) estudaram a conversão de equilíbrio da reação de desidrogenação de diversos álcoois sobre o catalisador de Cu/SiO_2 . Segundo os autores, esta reação é mais favorecida em altas temperaturas. Por exemplo, a conversão de etanol à acetaldeído só é superior a 20% em temperaturas maiores que 200°C , como mostra a Figura 9.

Figura 9 – Conversão de equilíbrio por temperatura na reação de desidrogenação dos álcoois (1) 2-propanol, (2) 2-butanol, (3) ciclohexanol, (4) 1-propanol, (5) 1-hexanol, (6) metanol e (7) etanol



Fonte: DAI; REN, 2003

Outros autores mostraram que a reação de desidrogenação do etanol à acetaldeído pode ser promovida por óxidos. Di Cosimo et al. (1998) estudaram a conversão de etanol sobre um catalisador de óxidos mistos de MgO e Al₂O₃. Segundo estes autores, o etanol adsorveria em um par de sítios, um sítio ácido e um sítio básico forte, sendo este último o responsável por quebrar a ligação O-H, formando o intermediário etóxido. Posteriormente, o α -H seria abstraído por um sítio básico de Brønsted, formando o acetaldeído. Chagas et al. (2019) estudaram a síntese de butadieno a partir de etanol, sobre um catalisador de ZrO₂ dopado com Zn. Os autores sugerem que átomos de Zn entram na rede do ZrO₂, gerando pares de vacâncias de oxigênio e sítios cus, que funcionam como sítios básicos fortes e sítios ácidos, respectivamente (CHAGAS, 2019). Isso ocorre devido à presença de dois elétrons desemparelhados, que permanecem após a remoção do oxigênio da superfície. Dessa forma, a vacância formada funcionaria inicialmente como uma base de Lewis (METIU, 2012). Além disso, Metiu et al. (2012) sugerem que há aumento da força dos sítios ácidos adjacentes à vacância, devido à compensação da carga negativa atribuída aos elétrons desemparelhados presentes na mesma. Segundo Chagas et al. (2019), o mecanismo da reação de desidrogenação do etanol seguiria dessa forma: o etanol é adsorvido no sítio ácido (sítio cus); depois, o H da hidroxila é abstraído pelo sítio básico, formando um etóxido; então, o α -H do etóxido é abstraído pelo sítio básico de Brønsted (vacância), gerando o acetaldeído. Rorrer et.

al. (2019), em seu estudo sobre a síntese do isobuteno a partir de etanol e água sobre catalisadores de ZnO/ZrO₂, propõem que o H abstraído pode deixar a superfície do catalisador de duas formas. A primeira, já citada, é como H₂, através de um mecanismo envolvendo sítios ácidos e básicos como o proposto por Chagas et al. (2019). A segunda, chamada desidrogenação oxidativa, seria como H₂O, onde o H interagiria com o O da rede ZnO através do mecanismo de Mars-van Krevelen (MvK) (RORRER, 2019).

1.2.2 Dissociação da água e a reação de deslocamento gás-água (WGS)

Reações como a reforma a vapor e *water-gas-shift* são muito importantes para a indústria química, e têm em comum o uso de água como reagente (PHATAK, 2009). Além delas, reações de oxidação seletiva do etanol utilizando água como agente oxidante vêm ganhando bastante destaque na literatura (VOSS, 2011; SILVA-CALPA, 2017; LIMA, 2017; ZONETTI, 2019). Muitos autores afirmam que estas reações ocorrem devido à capacidade dos catalisadores estudados em dissociar a molécula de água. De fato, diversos compostos são ativos para a dissociação da água. Catalisadores metálicos e óxidos são reportados na literatura como eficientes para esta reação. As reações que envolvem a quebra da água, (7), (8) e (9) são apresentadas a seguir (VOSS, 2011), sendo * a representação de um sítio de adsorção.



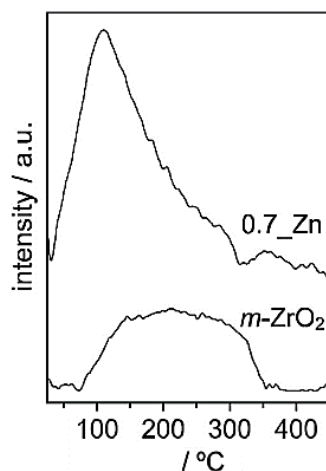
Phatak et al. (2009) realizaram um estudo teórico comparando a dissociação da água em superfícies metálicas de Au(111), Cu(111), Ni(111), Pd(111), e Pt(111). Eles destacaram o Cu(111) como um dos mais ativos para esta reação. Alguns autores estudaram a dissociação da água em sítios de Cu do tipo “degrau”. Como citado anteriormente, Voss et al. (2011) observaram que os sítios de Cu(211) tipo “degrau” se mostraram mais ativos na dissociação

da água. Tsai et al. (2016) também mostraram que a face de Cu com mais defeitos, a Cu(211), tem maior capacidade de dissociar a água que outros planos, como o Cu(100) e Cu(111).

Alguns óxidos também são ativos para esta reação, devido a uma característica muito importante para a catálise heterogênea: a presença de vacâncias de oxigênio (MCFARLAND, 2013; SILVA-CALPA, 2017; ZONETTI, 2019). As vacâncias de oxigênio são defeitos estruturais formados a partir da retirada de átomos de oxigênio lábeis da estrutura desses óxidos. Esta característica é importante principalmente para reações de oxidação, por promoverem o mecanismo de Mars-van Krevlen (MCFARLAND, 2013), ou por favorecerem a adsorção de compostos oxigenados, como nas reações de metanação de CO₂ (LIANG, 2019) e síntese do metanol (BEHRENS, 2012; BEHRENS, 2016; GOGATE, 2019).

Noei et al. (2008) estudaram a dissociação da água em ZnO e observaram através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho utilizando moléculas de água “marcadas” com o isótopo do H₂ (D₂O), a dissociação da molécula de água sobre as vacâncias de oxigênio deste óxido. Apesar de observadas em óxidos “puros”, as vacâncias de oxigênio são formadas mais comumente em óxidos mistos (MCFARLAND, 2013). Silva-Calpa et al (2016) estudaram catalisadores de ZrO₂ monoclinica (mZrO₂) dopados com ZnO. Durante o preparo, houve a inserção de átomos de Zn na estrutura cristalina do mZrO₂. Esta dopagem gera um desequilíbrio eletrônico, pois íons de Zn²⁺ substituem Zr⁴⁺ na superfície do óxido, fazendo com que alguns átomos de oxigênio da superfície saiam da rede cristalina, promovendo a geração de vacâncias de oxigênio (MCFARLAND, 2013). A Figura 10 exhibe os resultados de TPD de H₂O sobre ZnZrO₂ (ZnO/ZrO₂) e ZrO₂ apresentados por Silva-Calpa et al. (2016). Os espectros mostram a dessorção de H₂ durante a análise. Estes resultados comprovam o aumento na capacidade de dissociar a água do catalisador dopado (ZnZrO₂) quando comparado com a ZrO₂. Ainda segundo os autores, estas características promovidas pela dopagem interferiram nas propriedades catalíticas do sistema, favorecendo reações de oxirredução.

Figura 10 – H₂ gerado durante a TPD de H₂O nos catalisadores de ZnZrO₂ e ZrO₂



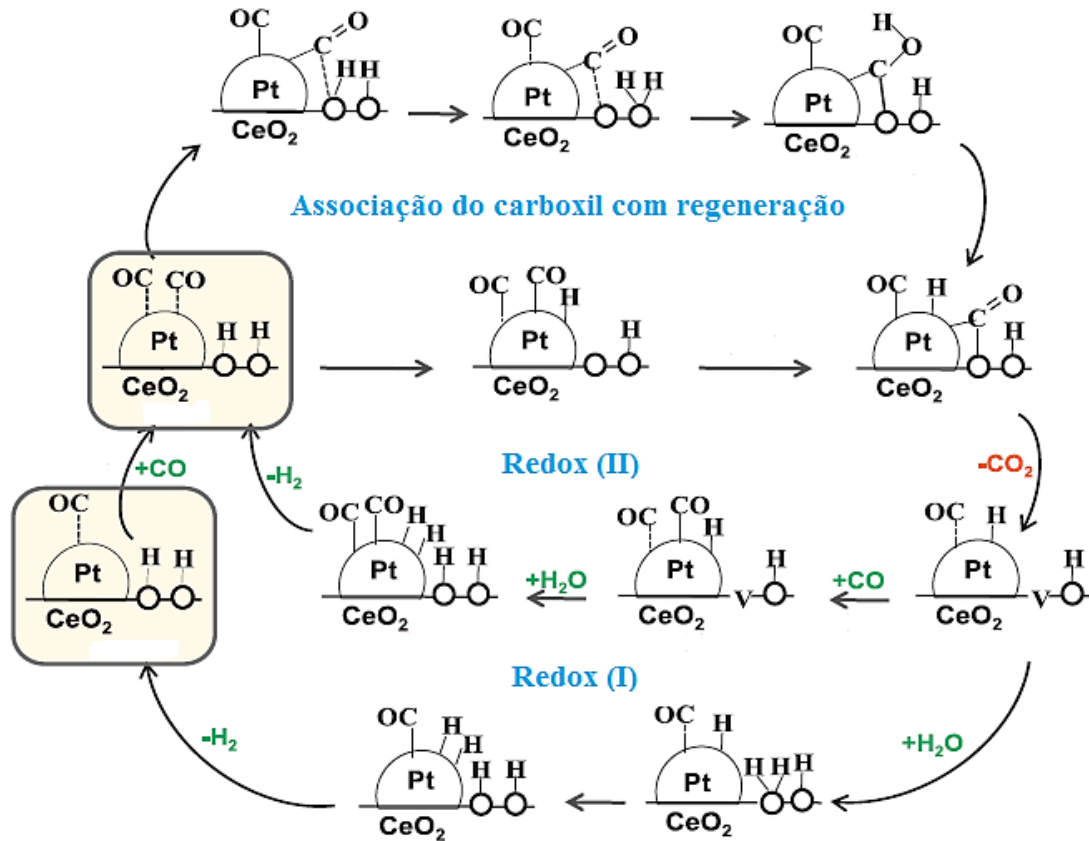
Legenda: 0.7_Zn = ZnZrO₂

Fonte: SILVA-CALPA, 2016.

Outro óxido muito estudado em reações que envolvem a dissociação da água é o CeO₂. Sua importância em reações como a síntese da acetona (LIMA, 2017), reforma a vapor (JACOBS, 2005) e *water-gas-shift* (ARANIFARD, 2014), geraram uma grande quantidade de estudos que facilitam o entendimento da ação dos catalisadores de Cu, ZnO, ZrO₂. Em relação à reação de WGS, definida na reação (10), Aranifard et al. (2014) realizaram um estudo teórico sobre catalisadores de Pt/CeO₂ e apresentaram comparações entre os mecanismos propostos na literatura, como mostra a Figura 11. Nos mecanismos Redox (I) e (II), CO é oxidado pelo oxigênio da rede do CeO₂, gerando CO₂ e deixando uma vacância de oxigênio. Posteriormente, a água adsorve sobre a céria, sendo dissociada. O átomo de oxigênio resultante desta reação ocupa a vacância do CeO₂, possibilitando que este processo se repita, ou seja, fechando o ciclo catalítico. A diferença entre esses dois mecanismos é a presença de mais de uma molécula de CO adsorvida na interface Pt/CeO₂. Segundo os autores, neste caso, a energia necessária para que a reação ocorra é menor, fazendo com que esta aconteça mais facilmente. Os autores sugerem ainda um mecanismo associativo, onde a molécula de CO reage com a OH na superfície do CeO₂ gerando o intermediário carboxil (-COOH), que posteriormente é desidrogenado a CO₂. Apesar desse mecanismo de geração de CO₂ não ocorrer via oxidação, os autores acreditam que a regeneração das vacâncias de oxigênio passa pela dissociação da água, mostrando a importância desta etapa da reação de WGS. Além disso, Aranifard et al. (2014) destacaram 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.



Figura 11 – Mecanismos da reação de WGS no catalisador de Pt/CeO₂



Fonte: ARANIFARD, 2014.

Catalisadores à base de Cu também são muito utilizados na reação do WGS. Alguns autores relacionam a atividade desses materiais com a área metálica de cobre (GINÉS, 1995; OVENSEN, 1997). Ginés et al. (1995) indicaram uma relação direta entre atividade e área metálica de Cu, sendo esta função do tipo de preparo e do precursor obtido. Estes autores prepararam catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ por coprecipitação, variando as concentrações dos metais. Os sólidos que apresentaram maior quantidade da fase de estrutura tipo hidrotalcita presente no precursor, exibiram maior área metálica de Cu e conseqüentemente maior atividade para a reação de WGS. De fato, estruturas do tipo hidrotalcita são muito utilizadas na catálise, pois têm 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). Esses 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 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]A^{n-x/n} \cdot yH_2O$.

Outros constituintes/precursores também foram estudados na síntese de catalisadores à base de Cu e ZnO. Como citado anteriormente, Gonzalez (2017) avaliou a dissociação da água sobre catalisadores à base de Cu⁰, ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃. O catalisador que se mostrou mais ativo para esta reação, dentre os catalisadores preparados, foi o CZn (Cu/ZnO), como mostra a Figura 8. Este catalisador tinha como uma das fases precursoras a auricalcita. A auricalcita é um hidroxicarbonato misto de cobre e zinco, de fórmula (Cu, Zn)₅(OH)₆(CO₃)₂ (MILLAR, 1998), que proporciona uma forte interação entre Cu e Zn mesmo após a calcinação (FUJITANI, 1998). Kowalik et al. (2019) compararam catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ preparados por coprecipitação, porém utilizando solventes diferentes, sendo eles água, etanol e etileno glicol. O catalisador preparado com água apresentou a fase precursora do tipo hidrotalcita, enquanto os catalisadores preparados com os álcoois apresentaram a fase precursora auricalcita. Segundo os autores (KOWALIK, 2019), os catalisadores mais ativos para a reação de WGS foram os obtidos através da calcinação da auricalcita, principalmente por apresentarem maior área metálica de Cu.

Apesar de muitos autores associarem a atividade para a reação de WGS somente à superfície de Cu, há trabalhos que propõem que os suportes óxidos possuam também um papel importante na reação, principalmente o ZnO. Ovesen et al. (1997) estudaram catalisadores à base de Cu na reação de WGS. Estes autores também observaram uma correlação entre a atividade e a área de Cu, porém, os modelos cinéticos apresentaram desvios para o catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃. Portanto, os autores associaram este comportamento à interação Cu-ZnO, indicando que este óxido teria um importante papel nesta reação. Yao et al. (2013), por sua vez, realizaram um estudo teórico envolvendo catalisadores de Cu, e observaram que o sítio de interface entre Cu/ZnO é mais ativo para dissociação da água, sendo que o ZnO teria papel fundamental nesta reação, o que corrobora com a proposta apresentada por Ovesen et al. (1997). Mahapatra et al. (2019) também enfatizaram a importância da interface Cu/ZnO na reação de WGS, usando catalisadores “invertidos” de ZnO/CuO_x/Cu(111), preparados a partir da deposição de nanopartículas de Zn na superfície de um monocristal de Cu(111), que são oxidadas gerando a formulação citada anteriormente. Este preparo promove a formação dos sítios de interface ZnO-Cu, que seriam mais ativos tanto para a dissociação da água, quanto para a reação de WGS (MAHAPATRA, 2019).

Catalisadores de Cu/ZrO₂ também foram estudados na reação de WGS. A presença de ZrO₂ melhora o desempenho do catalisador, mas parece não haver consenso na literatura sobre qual é o real papel deste óxido nessa reação (AGUILA, 2008; KO, 2005; ZHANG, 2014, PAL, 2018). Aguila et al. (2008) observaram que a ZrO₂ de estrutura tetragonal é mais ativa para a WGS do que a de estrutura monoclinica e afirmam que esta reação ocorre pelo mecanismo associativo (AGUILA, 2008). Por outro lado, Zhang et al. (2014) e Chen et al. (2014) chamam a atenção para a presença de vacâncias de oxigênio na ZrO₂ monoclinica, o que torna esses catalisadores ativos para a reação de WGS, fazendo com que a reação ocorra pela via oxidativa. Isto posto, nota-se que não há consenso na literatura sobre qual a fase de ZrO₂ seria mais eficiente. Além disso, o ZrO₂ é conhecido por sua estabilidade térmica, e por ter alta área superficial, promovendo a dispersão dos metais suportados (AGUILA, 2008; ZHANG, 2014; CHEN, 2014; PAL, 2018).

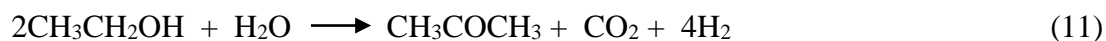
A presença de Al₂O₃ nesses catalisadores é comumente associada à estabilidade térmica que ela proporciona, evitando ou minimizando a sinterização do Cu (KUBACKA, 2016; MAHAPATRA, 2019), além de estar diretamente relacionada à formação de estruturas do tipo hidrotalcita (KOWALIK, 2013).

Apesar de muitos trabalhos afirmarem a importância do Cu⁰ como sítio ativo das reações de dissociação da água e WGS, há relatos na literatura que mostram que a presença dos óxidos ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃ na formulação destes catalisadores fornece propriedades que promovem estas reações, sem que haja relação direta com a área metálica de cobre. Dentre elas, destacam-se a interface Cu-ZnO e as vacâncias de oxigênio presentes tanto no ZnO, quanto no ZrO₂.

1.2.3 Síntese da acetona a partir de etanol

A acetona também é um importante intermediário químico, utilizado principalmente na indústria farmacêutica e na síntese de polímeros, além de ser um importante solvente em processos industriais (RODRIGUES, 2013; LIMA, 2017). Atualmente, a acetona é produzida a partir do processo que utiliza como matéria-prima, benzeno e propeno, tendo fenol como coproduto (RODRIGUES, 2017; SILVA-CALPA, 2017). Dessa forma, visando uma produção mais sustentável de acetona, muitos estudos têm sido realizados utilizando etanol e água como matéria-prima, a partir da reação de cetonização, conforme a reação (11)

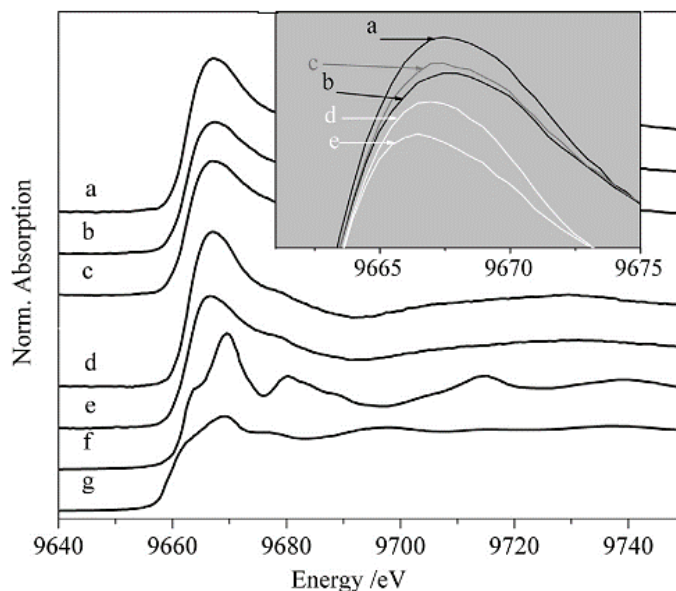
(RODRIGUES, 2013; RODRIGUES, 2017; LIMA, 2017; SILVA-CALPA, 2017). Além disso, esta reação também é muito estudada por ser a primeira etapa da produção de outros compostos importantes, como o propeno (MATHEUS, 2018) e o isobuteno (ZONETTI, 2019; RORRER, 2019).



Rodrigues et al. (2013) estudaram a síntese de acetona em uma única etapa a partir de etanol e água, utilizando uma mistura física de catalisadores comerciais de Cu/ZnO/Al₂O₃ e ZrO₂. Tendo como referência o mecanismo proposto por Voss et al. (2011) para a síntese do ácido acético, os autores propuseram que primeiramente, etanol seja desidrogenado tanto no Cu⁰, quanto nos sítios básicos fortes e ácidos da ZrO₂; em seguida, o acetaldeído é oxidado pelo oxigênio da rede de ZrO₂, formando espécies intermediárias acetato que se condensam nos sítios básicos do ZrO₂, gerando a acetona; por fim, a água seria dissociada no Cu⁰, e o oxigênio resultante desta reação ocuparia as vacâncias do ZrO₂, fechando o ciclo (RODRIGUES, 2013). Silva-Calpa et al. (2017) estudaram esta mesma reação em ZrO₂ dopada com Zn, e observaram resultados diferentes dos propostos por Rodrigues et al. (2013). Os resultados de análises de XANES (Figura 12) indicaram que as reações ocorreriam somente sobre os átomos de Zn dentro da estrutura do ZrO₂. Nota-se por essa figura que o estado de oxidação do Zn passa por importantes mudanças durante a análise de TPD de etanol, enquanto o estado de oxidação do Zr não varia, tendo em vista que não são observadas variações significativas nos espectros observados antes e depois da reação (Figura 13) (SILVA-CALPA, 2017). A partir desses resultados, Silva-Calpa et al. (2017) propuseram o seguinte mecanismo: etanol é inicialmente desidrogenado sobre sítios ácidos e básicos; em seguida o acetaldeído é oxidado pelo O da rede do óxido misto, gerando as espécies acetato que se condensam em sítios básicos; por fim, água é dissociada nas vacâncias de oxigênio do óxido misto, regenerando os sítios e completando o ciclo catalítico.

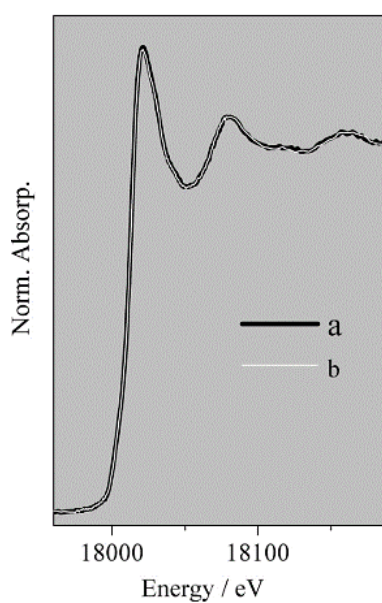
É importante ressaltar que Gonzalez (2017) também observou a produção de acetona como subproduto na reação de síntese de ácido acético sobre todos os catalisadores estudados, em temperaturas mais baixas, indicando que o ácido acético adsorvido (espécies acetato) pode condensar gerando acetona. Segundo Rorrer et al. (2019), a etapa de condensação do ácido acético a acetona é uma etapa importante na síntese do isobuteno.

Figura 12 – Espectros de XANES na borda do Zn do catalisador de $\text{ZnO}_x/\text{ZrO}_2$ durante a TPD de etanol: (a) amostra inicial, (b) amostra após redução, (c) amostra ao final da oxidação subsequente, (d) amostra após adsorção de etanol, (e) amostra ao fim da dessorção, (f) padrão de ZnO e (g) padrão de Zn^0 .



Fonte: SILVA-CALPA, 2017.

Figura 13 – Espectros de XANES na borda do Zr sobre o catalisador de $\text{ZnO}_x/\text{ZrO}_2$ durante a análise de TPD de etanol: (a) amostra antes da TPD de etanol e (b) amostra após a TPD de etanol.



Fonte: SILVA-CALPA, 2017.

1.2.4 Síntese do acetato de etila a partir de etanol e acetaldeído

Acetato de etila é mais um dos importantes intermediários químicos que podem ser produzidos através do etanol. Este éster é usado industrialmente como solvente em tintas, revestimentos e adesivos, substituindo compostos aromáticos que são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (ZONETTI, 2011). Além disso, a reação de síntese do acetato de etila é uma das etapas mais importantes do mecanismo da síntese do ácido acético proposto por Brei et al. (2013), baseado nos trabalhos de Inui et al. (2002, 2004).

Inui et al. (2002) estudaram uma série de catalisadores à base de Cu, combinados com os óxidos ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃. Os autores prepararam catalisadores de Cu com os óxidos isolados, e observaram que cada um deles conferia uma característica diferente. O catalisador Cu/Al₂O₃ foi o que apresentou maior área específica e maior área metálica de Cu, enquanto o Cu/ZrO₂ apresentou a maior seletividade para acetato de etila. Por fim, o Cu/ZnO se mostrou pouco seletivo a acetato de etila, porém, impediu a formação de subprodutos indesejados (INUI, 2002). Em seguida, os autores prepararam catalisadores combinando 3 desses elementos, e por fim, combinando todos eles. Inui et al. (2002) observaram que os melhores catalisadores para a síntese de acetato de etila foram os de formulação Cu/ZrO₂/Al₂O₃ e Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃, sendo o primeiro o mais ativo. Além disso, Inui et al. (2002) variaram o teor de Cu no catalisador contendo todos os óxidos e observaram que os de maior área metálica de Cu apresentaram maior atividade e seletividade a acetato de etila.

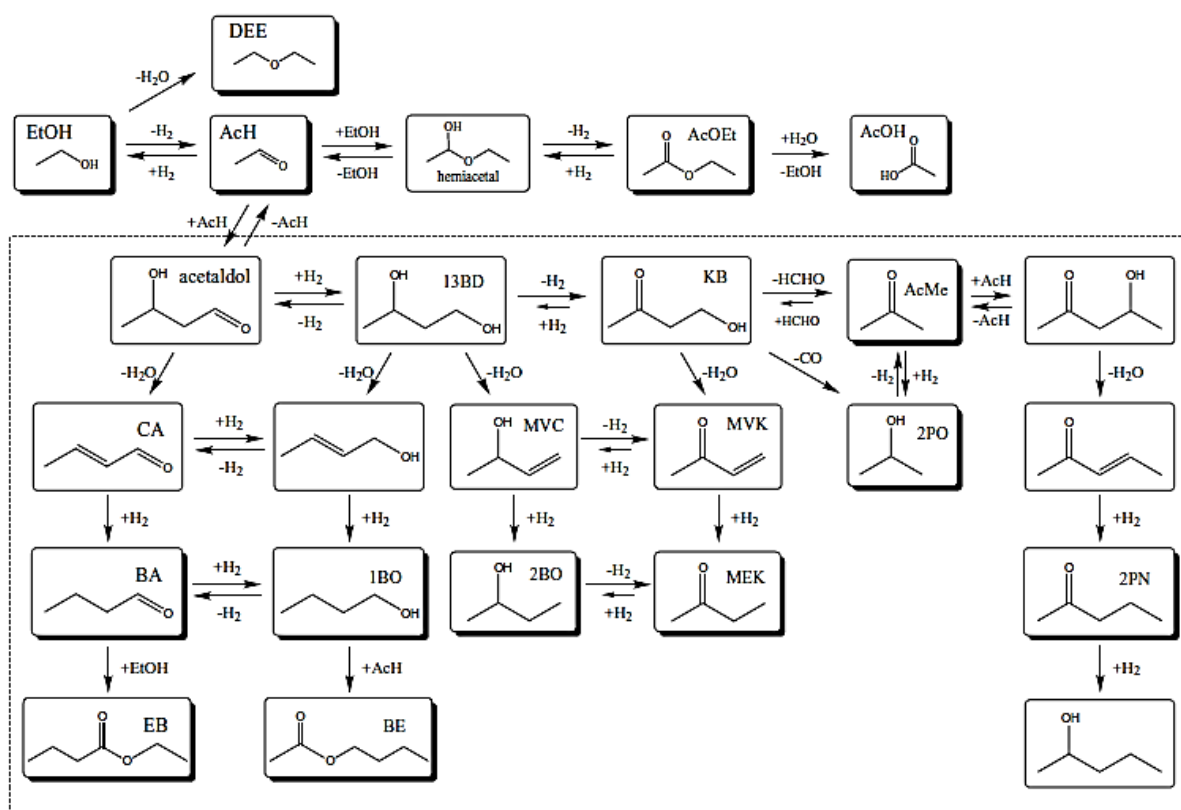
Nesse contexto, Zonetti et al. (2011) esclarecem as etapas desta reação a partir de um estudo sobre catalisadores comerciais de Cu/ZnO/Al₂O₃ e ZrO₂. Considerando a mistura física entre esses dois catalisadores, Zonetti et al. (2011) observaram que a primeira etapa desta reação é a desidrogenação do etanol a acetaldeído sobre o Cu/ZnO/Al₂O₃, o que está de acordo com os estudos discutidos na seção 1.2.1. Em seguida, o acetaldeído migra para a superfície do ZrO₂, via *spillover*, e reage com uma molécula de etanol, ou uma espécie etóxido, envolvendo sítios ácidos e básicos, gerando o intermediário hemiacetal, que é rapidamente desidrogenado a acetato de etila (INUI, 2004. ZONETTI, 2011).

Em um trabalho seguinte, Inui et al. (2004) realizaram um estudo sobre outras possíveis reações a partir de etanol sobre catalisadores de Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃, como mostra a Figura 14. Segundo os autores, este sistema é bastante seletivo a acetato de etila. Porém, ao adicionar água na carga reacional, há a hidrólise do éster, gerando ácido acético (reação (6)),

com altas seletividades (INUI, 2004). Estes resultados inspiraram os estudos de Brei et al. (2013), como citado anteriormente. Segundo Inui et al. (2004), o acetaldeído é “ativado” quando adsorvido em sítios ácidos, ou seja, nesta condição ele está mais reativo, facilitando a sucessão de reações de adição e condensação aldólica, que são promovidas pela presença de sítios ácidos e básicos. Essas reações muitas vezes têm como produto final compostos pesados, que podem ficar depositados na superfície do catalisador, impedindo o acesso aos sítios ativos da reação de interesse, desativando o catalisador (CHAGAS, 2018).

Dessa forma, fica clara a importância das propriedades ácidas e básicas do catalisador de Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ para a síntese do acetato de etila. Além disso, a presença do Cu tem papel fundamental nesta reação pois seria o principal sítio ativo da primeira etapa do mecanismo, ou seja, a desidrogenação do etanol a acetaldeído.

Figura 14 – Reações a partir de etanol sobre catalisadores de Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃



Fonte: INUI, 2004.

1.2.5 Síntese do metanol

Devido à preocupação com danos ambientais, principalmente com o aquecimento global, muitos processos referentes à captura e utilização de CO₂ vêm sendo desenvolvidos.

Neste contexto, a síntese de metanol a partir do CO₂ e H₂ tem tido grande destaque, (BEHRENS, 2016; FANG, 2019). Esta síntese vem sendo estudada há muitos anos, principalmente usando gás de síntese (mistura entre CO, CO₂ e H₂) como reagente (FUJITANI, 1998; BEHRENS, 2012), como mostram as reações (12) e (13). Porém, alguns autores acreditam que o CO não participa da reação, mas sim impede que a reação paralela e indesejada de *reverse water-gas-shift* (reação (14)) aconteça (BEHRENS, 2016; GOGATE, 2019). Há muitos anos, o principal catalisador utilizado para a síntese de metanol é o Cu/ZnO/Al₂O₃ (BEHRENS, 2016; GOGATE, 2019). Apesar disso e dos inúmeros trabalhos na área, não há consenso na literatura sobre o mecanismo envolvido nesta síntese.

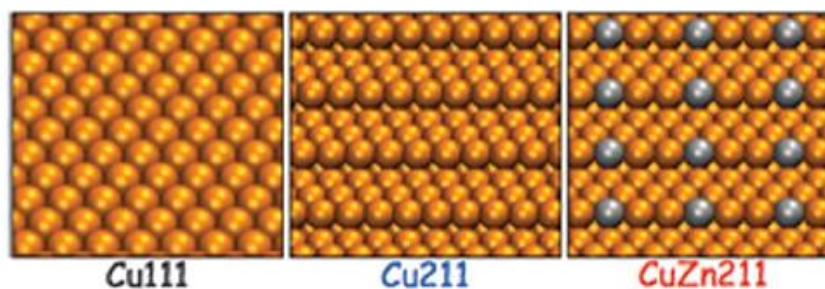


Em geral, muitos autores sugerem que uma alta área metálica de Cu é primordial para que o catalisador seja ativo na reação de síntese do metanol (BALTES, 2008; BEHRENS, 2015; GAO, 2015). Neste contexto, foram estudados vários precursores capazes de manter dispersas as partículas de Cu⁰ após a calcinação e redução, por exemplo, auricalcita [(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆], malaquita substituída com Zn [(Cu,Zn)₂(OH)₂CO₃] e precursores de fase do tipo hidrotalcita [(Cu,Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O] (BALTES, 2008; BEHRENS, 2015; GAO, 2015).

Apesar disso, alguns autores não observaram relação direta entre a atividade do catalisador e a área metálica de Cu. Behrens et al. (2012) estudaram catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ e notaram que os mais ativos não eram necessariamente os que apresentaram maior área metálica de Cu. Portanto, eles realizaram um estudo teórico comparando os planos cristalinos de Cu puro, Cu(111); o plano tipo “degrau” de Cu, Cu(211); e o plano do tipo “degrau” contendo a liga superficial entre Cu e Zn, CuZn(211). Uma representação desses planos é mostrada na Figura 15 (BEHRENS, 2012). O tipo “degrau” Cu(211) se mostrou mais ativo para esta reação do que o plano Cu(111), pois as barreiras energéticas a serem vencidas para que a reação ocorra são menores sobre sítios defeituosos (BEHRENS, 2012). De fato, defeitos estruturais costumam gerar sítios mais reativos. Porém, o plano mais ativo desse sistema foi o plano do tipo “degrau” contendo a liga superficial entre Cu e Zn, CuZn(211).

Segundo Behrens et al. (2012) a adsorção dos reagentes é muito facilitada quando há átomos de Zn nos defeitos em degrau de Cu(211), fazendo com que a atividade e seletividade para a síntese do metanol aumentem.

Figura 15 – Planos de Cu ativos para a síntese do metanol



Fonte: BEHRENS, 2012.

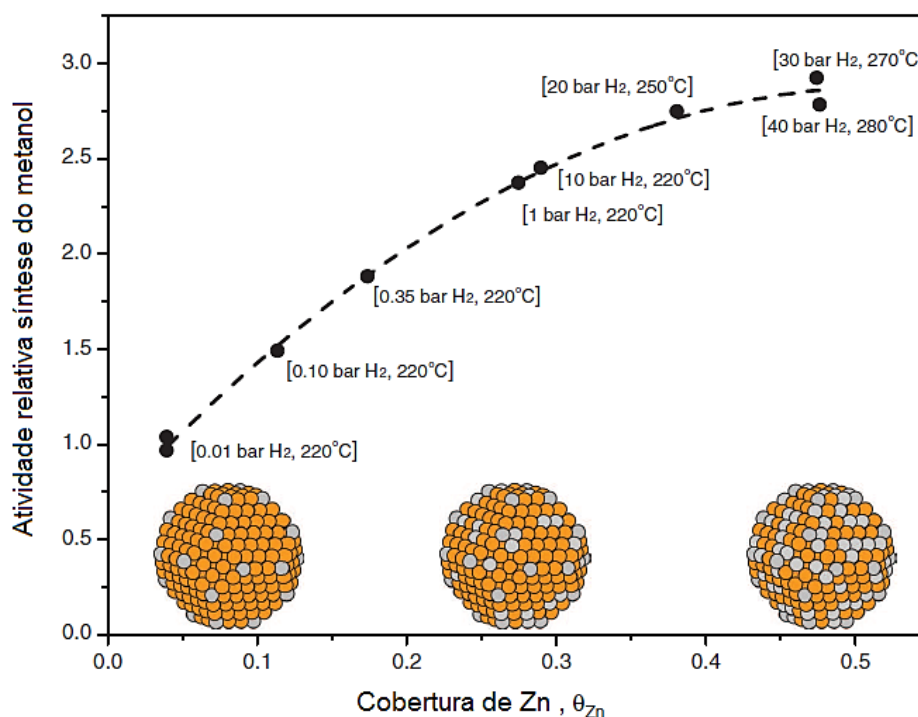
O papel do Zn nesta reação é muito estudado e até hoje é o principal motivo de discussão na literatura. Muitos autores observam a migração de partículas de Zn para a superfície do Cu, recobrando parcialmente estes sítios. Este comportamento é chamado de efeito SMSI (*strong metal-support interaction*), “forte interação entre metal e suporte” (GRUNDWALD, 2000; BEHRENS, 2012; KULD, 2016). Behrens et al. (2012) também observaram este efeito. O catalisador calcinado apresentava uma razão atômica Cu/Zn = 70/30 e após a redução essa razão se inverteu a 30/70, tornando a superfície muito mais rica em Zn. Ainda segundo Behrens et al. (2012) este comportamento ocasiona o recobrimento parcial das partículas de Cu⁰ por partículas de ZnO_x, que são mais facilmente reduzidas do que partículas isoladas de ZnO. Em condições mais extremas de redução, os autores propõem que haja a formação da liga superficial de CuZn.

Spencer (1999) sugere a formação da liga superficial de CuZn em condições mais brandas, diferente do proposto por Behrens et al, (2012) e outros trabalhos na literatura (GRUNDWALD, 2000; KULD, 2016). O autor observou a formação das ligas em temperaturas abaixo de 300°C e sugere ainda que em ambientes mais oxidantes, na presença de CO₂ e H₂O, haja a formação de sítios de interface Cu-O-Zn, que seriam oriundos da oxidação parcial da liga CuZn, e que teriam papel fundamental nesta reação (SPENCER, 1999).

Kuld et al. (2016) realizaram um estudo sobre catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ onde propõem um método para quantificar o recobrimento de Zn na superfície de Cu. A partir disso, os autores realizaram uma série de análises e conseguiram relacionar a atividade do

catalisador para a síntese de metanol com o recobrimento de Zn, como mostra a Figura 16. Com o aumento da temperatura e pressão nas condições de pré-tratamento desses catalisadores, observa-se também um aumento no recobrimento do cobre pelo Zn. Por fim, quanto maior esse recobrimento, maior a atividade do catalisador (KULD, 2016). Além disso, os autores observaram que as partículas de Zn sobre o Cu estão reduzidas, formando a liga superficial de CuZn. Apesar de não excluirmos a possibilidade de haver partículas de ZnO_x parcialmente reduzidas, estas estariam em menor quantidade (KULD, 2016).

Figura 16 – Relação entre recobrimento de Zn na superfície de Cu com a atividade do catalisador na reação de síntese de metanol



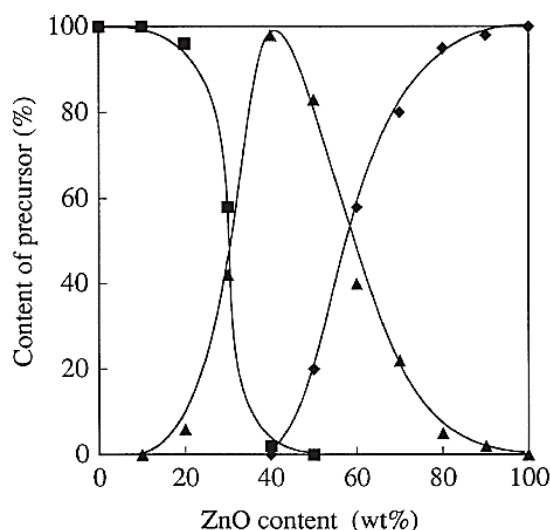
Fonte: KULD, 2016.

Estes mesmos autores, em trabalhos anteriores, propuseram uma nova técnica para medir a área metálica de Cu (KULD, 2014). Segundo Kuld et al. (2014), os métodos tradicionais de titulação de N_2O não funcionariam para catalisadores de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ devido à redução do ZnO na interface com o Cu^0 e a consequente formação das ligas superficiais de $CuZn$. Ou seja, os valores seriam superestimados para este tipo de catalisador. Portanto, os autores propuseram uma etapa de dessorção a temperatura programada de H_2 (TPD de H_2) que seria uma técnica não destrutiva e seletiva aos sítios de Cu^0 . Por fim, descontando os resultados desta técnica com os resultados oriundos das metodologias tradicionais, como a

que utiliza N_2O , seria possível diferenciar a quantidade Cu^0 , e espécies reduzidas de Zn, como a liga metálica na superfície do catalisador (KULD, 2014).

Há outras formas de promover a formação das ligas superficiais de CuZn. Fujitani e Nakamura (1998) realizaram um estudo comparando o efeito dos precursores nos catalisadores após a calcinação. Variando a composição de Cu e Zn na formulação dos catalisadores, os autores induziram a formação de precursores específicos, como a malaquita, auricalcita e hidrozincita (FUJITANI, 1998). A auricalcita já foi definida anteriormente. A malaquita é um hidroxicarbonato de cobre, de fórmula $Cu_2(OH)_2CO_3$, enquanto a hidrozincita é um hidroxicarbonato de zinco, de fórmula $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ (MILLAR, 1998). Com 100% de Cu, o precursor gerado era somente malaquita. Aumentando o teor de Zn, eram induzidas as formações de auricalcita e hidrozincita, como mostra a Figura 17 (FUJITANI, 1998). O catalisador que apresentou maior quantidade da fase precursora auricalcita exibiu maior rendimento na síntese do metanol (FUJITANI, 1998). Segundo os autores, a calcinação da auricalcita gera partículas menores e mais dispersas de Cu, além de promover a formação da liga superficial CuZn, confirmada a partir dos resultados de DRX, onde foi observado um aumento significativo dos parâmetros de rede do Cu^0 . Este comportamento tem papel fundamental na atividade do catalisador (FUJITANI, 1998).

Figura 17 – Relação entre as fases precursoras e o teor de ZnO no catalisador

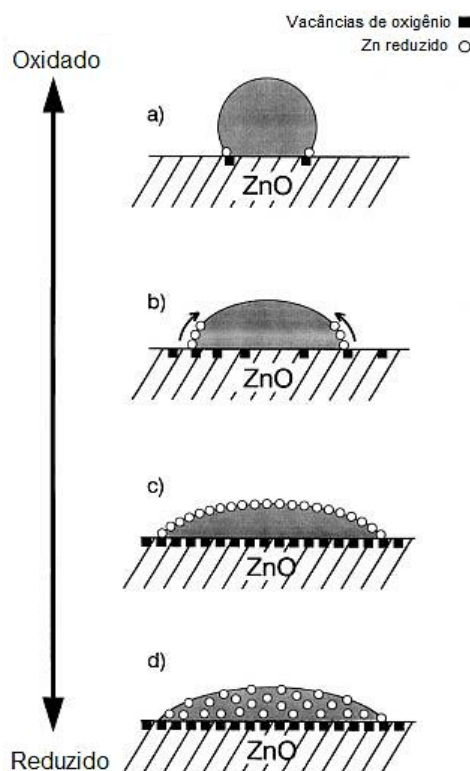


Legenda: ■ – malaquita; ▲ – auricalcita; ◆ - hidrozincita.

Fonte: FUJITANI, 1998.

Grunwaldt et al. (2000) apresentaram resultados semelhantes aos de Behrens et al. (2012) e Spencer et al. (1999), onde afirmam que é possível observar a formação da liga CuZn na superfície do catalisador. Além disso, os autores apontaram um comportamento interessante das partículas de Cu e Zn, como demonstrado na Figura 18. Os autores observaram mudanças reversíveis na morfologia destas partículas, de acordo com o ambiente em que esses catalisadores eram expostos (GRUNWALDT, 2000). Em ambientes mais redutores (Fig 18d), sendo a carga reacional composta por CO, CO₂ e H₂, nanopartículas de ZnO migram para a superfície das partículas de Cu, que se tornam mais achatadas, aumentando assim a área metálica de Cu e promovendo a formação da liga superficial de CuZn. Além disso, este ambiente redutor também favorece a formação de vacâncias de oxigênio na superfície do ZnO. Em ambientes oxidantes, na presença de água, os autores observaram que as partículas de Cu tendem a se tornar mais esféricas e a sinterizar, como mostra a evolução das morfologias expostas nas Figuras 18c), 18b) e 18a), na sequência. Além disso, as vacâncias de oxigênio são ocupadas e a migração do Zn para a superfície do Cu é dificultada, prejudicando também a formação das ligas superficiais de CuZn (GRUNWALDT, 2000). Grunwaldt et al. (2000) observaram ainda que mesmo repetindo os ciclos de oxidação e redução, o comportamento das partículas era o mesmo. Após muitos ciclos, os autores observaram a sinterização das partículas de Cu. Porém, ainda assim foram observadas as mudanças morfológicas descritas anteriormente.

Figura 18 – Mudanças morfológicas reversíveis das partículas de Cu e Zn



Fonte: GRUNWALDT, 2000.

Outros autores também destacaram a importância das vacâncias de oxigênio em catalisadores para a síntese do metanol (KURTZ, 2005; POLARZ, 2006; FICHTL, 2014). Kurtz et al. (2005) estudaram catalisadores de ZnO/Al₂O₃, e observaram que as vacâncias de oxigênio seriam os sítios ativos desta reação (KURTZ, 2005). Ainda segundo estes autores, CO seria oxidado pelo O da rede do ZnO, gerando CO₂, que posteriormente seria transformado em metanol (KURTZ, 2005). Polarz et al. (2006), por sua vez, sugeriram que a preparação de catalisadores oriundos de precursores organometálicos contendo Zn intensificam a formação de vacâncias de oxigênio no material calcinado, aumentando assim o rendimento a metanol. Fichtl et al. (2014) ressaltaram a importância das vacâncias como sítio ativo da reação, mas enfatizaram que o Cu tem um papel relevante. Os autores propuseram uma metodologia capaz de quantificar as vacâncias de oxigênio (FICHTL, 2014).

Alguns autores também estudaram catalisadores contendo ZrO₂ para a síntese do metanol e apresentaram resultados promissores. Este óxido, por ser termicamente estável, dificultaria a sinterização do Cu (WITTOON, 2016; CHEN, 2019; GAO, 2015; ABBAS, 2019). Witoon et al. (2016) observaram que catalisadores de Cu suportados em ZrO₂ amorfa são mais ativos para esta reação, provavelmente pela maior área metálica de Cu. Além disso,

os autores sugeriram que a interação entre o metal e o suporte é essencial, pois promove a migração de H₂ da superfície de Cu para o ZrO₂, onde o CO₂ seria hidrogenado a metanol (WITTOON, 2016). Outros autores estudaram a inserção do ZrO₂ em sistemas de Cu/ZnO (CHEN, 2019) e Cu/ZnO/Al₂O₃ (GAO, 2015; ABBAS, 2019). Estes autores observaram um aumento significativo na área metálica de Cu, o que tornou os catalisadores estudados mais ativos para a síntese de metanol.

Como citado anteriormente, ainda há muita discussão sobre qual seria o sítio ativo desta reação e qual o papel da sinergia entre Cu e Zn na formação desses sítios. Mais recentemente, Kattel et al. (2017) reproduziram preparos de diversos catalisadores da literatura com o objetivo de avaliar as divergências sobre esta discussão. Utilizando-se de resultados de XPS *in situ*, os autores afirmaram que não foi possível observar a presença da liga metálica CuZn, e que possivelmente a interface Cu-O-Zn responderia pela atividade do catalisador na síntese do metanol. Nakamura et al. (2017), por sua vez, afirmaram que a técnica de XPS possui limitações e que outros autores chegaram a conclusões diferentes usando combinações de outras técnicas experimentais e teóricas.

Neste contexto, apesar dos avanços na tecnologia de caracterização de materiais, ainda há limitações práticas para o completo entendimento sobre as superfícies desses catalisadores (BEHRENS, 2016). Em contrapartida, apesar do intenso debate sobre este assunto na literatura, há um consenso sobre o efeito SMSI dos catalisadores contendo Cu e Zn. A sinergia entre estes dois elementos é essencial para que a reação de síntese de metanol ocorra (GOGATE, 2019). Isto posto, é possível ainda que a superfície desses catalisadores seja heterogênea, contemplando a coexistência de espécies ativas distintas, como o Cu⁰, a liga superficial CuZn, a interface Cu⁰-ZnO e as vacâncias de oxigênio do ZnO, discutidas anteriormente (GRUNWALDT, 2000; BEHRENS, 2012).

1.3 Possíveis aditivos e novos catalisadores promissores na síntese do ácido acético a partir do etanol.

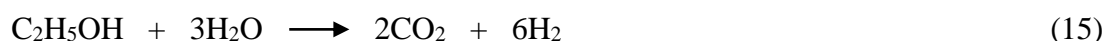
Tendo em vista os estudos apresentados anteriormente, pode-se dizer que catalisadores à base de Cu são promissores para a síntese de ácido acético a partir de etanol e água. Apesar disso, a inserção de dopantes é usualmente utilizada para aperfeiçoar características específicas da superfície ativa do catalisador, melhorando seu desempenho. Além disso,

novos catalisadores vêm sendo propostos na literatura, combinados ou não com o cobre, visando substituir ou aperfeiçoar os catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ nas reações citadas anteriormente, como WGS e síntese do metanol.

Um elemento comumente combinado com catalisadores de cobre é o Mn. Catalisadores contendo Cu e Mn são utilizados na reação de reforma do metanol, no controle de gases nocivos à saúde, oriundos de emissões veiculares, na síntese de metanol e em reações de oxidação, como a reação de WGS (WEI, 2010, TABAKOVA, 2013). Segundo alguns autores, a presença de precursores de estruturas tipo espinélio de Cu-Mn é capaz de gerar partículas mais dispersas de Cu, impedindo sua sinterização, e conseqüentemente aumentando a atividade do catalisador para diversas reações, como WGS (TABAKOVA, 2013) e reforma de metanol (YONG, 2007; PAPAVALIOU, 2007). Além disso, óxidos de Mn formado a partir da destruição do espinélio também teriam papel na reação de WGS, influenciando diretamente o desempenho dos catalisadores (TANAKA, 2003). Blanco et al. (2019) observaram características similares, porém a partir do preparo de estruturas do tipo hidrotalcita de Cu, Mn e Al para a síntese de metanol.

Como já citado no tópico 1.2.1, Cr pode ser utilizado como aditivo para catalisadores de Cu na reação de desidrogenação de etanol à acetaldeído (TU, 1993). Carotenuto et al. (2013), por sua vez, usaram Cr₂O₃ como suporte de catalisadores de Cu, visando aumentar a acidez do sistema e conseqüentemente a atividade para a síntese do acetato de etila, também discutida anteriormente.

Uma reação ainda não abordada que possui similaridades com a síntese de ácido acético a partir de etanol e água é a reforma a vapor de etanol, reação (15). Apesar de utilizar os mesmos reagentes da síntese do ácido acético propostos por Voss et al. (2011) e Brei et al. (2013) (etanol e água), esta reação é realizada em condições mais severas e comumente apresentam sistemas catalíticos diferentes. Nesse contexto, alguns autores trabalharam com catalisadores à base de Co e Zn, e observaram como subproduto dessa reação o ácido acético (BUSCA, 2010; CHU, 2011).



Chu et al. (2011) estudaram a reação de reforma em meio aquoso (APR) de etileno glicol, metanol e etanol, sobre catalisadores de Co/ZnO. Os autores observaram que a 225°C, a APR de etileno glicol se mostrou mais seletiva à CO₂ e H₂, porém apresentou como principal produto o ácido acético. Além disso, os autores observaram que durante a APR de

etanol, o ácido acético também é o principal produto gerado, apesar da baixa conversão de etanol (CHU, 2011). Ainda segundo os autores, o sistema Co/ZnO seria ativo para a reforma do etanol somente a altas temperaturas (CHU, 2011).

Busca et al. (2010) estudaram a reforma do etanol sobre catalisadores oriundos de precursores com estrutura do tipo hidrotalcita contendo Co, Zn, Al e Ni. Segundo os autores, à aproximadamente 450°C, o ácido acético é o principal produto dessa reação. Com o aumento da temperatura, a reação de reforma é favorecida. Os autores afirmam ainda que o preparo da estrutura do tipo hidrotalcita gera maior interação entre os óxidos formados, dificultando assim a completa redução do Co. Dessa forma, um estado de oxidação intermediário favoreceria a síntese do ácido acético, enquanto em maiores temperaturas, o Co seria totalmente reduzido, promovendo assim geração de CO₂ e H₂ (BUSCA, 2010).

1.4 Observações finais

Considerando os dados existentes na literatura, juntamente com os apresentados por Gonzalez (2017), é possível afirmar que catalisadores à base de Cu, Zn, Zr e Al são promissores para a síntese de ácido acético a partir de etanol e água. Vale destacar também que as etapas reacionais desta síntese não se encontram claramente descritas na literatura e não há informações sobre o papel dos óxidos de ZnO e ZrO₂. Além disso, considerando a literatura referente à síntese do metanol é necessário verificar a função da liga CuZn, da interface Cu⁰/ZnO e das vacâncias de oxigênio do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃. Da mesma forma, elementos como o Co, Cr e Mn e outros podem ser considerados como potenciais promotores destes catalisadores, tendo em vista o papel destes elementos em reações análogas a de interesse. A geração destas informações possibilitará o aprimoramento do catalisador de síntese de ácido acético a partir de etanol, na ausência de O₂.

2 OBJETIVOS

Objetivo principal:

Gerar um amplo conjunto de informações relativas à síntese do ácido acético a partir de etanol e água bem como a respeito dos catalisadores capazes de promover esta reação.

Objetivos específicos:

- Identificar os possíveis mecanismos relativos à síntese do ácido acético a partir do etanol e água.
- Identificar e promover as propriedades físico-químicas que favorecem os mecanismos em questão.
- Estudar o papel de fases precursoras, como a auricalcita, na formação de sítios ativos para a síntese de ácido acético.
- Identificar possíveis aditivos sobre catalisadores à base de Cu e Zn.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparo dos catalisadores

O catalisador comercial CZA (Cu/ZnO/Al₂O₃) fornecido pela Prosint estudado em trabalhos anteriores (GONZALEZ, 2017) foi utilizado como suporte para preparação de quatro catalisadores, dois contendo Cr (1% m/m de Cr e 10% m/m de Cr) e dois contendo Mn (2,5% e 5% m/m de Mn). O catalisador comercial em forma de pellet foi macerado e calcinado à 400°C antes das impregnações. Os catalisadores de Mn foram preparados por impregnação a seco utilizando água como solvente. O precursor utilizado foi Mn(NO₃)₂.H₂O (Sigma-Aldrich). Após a impregnação, os sólidos foram secos em estufa por 12 h a 120 °C e, em seguida, calcinados a 400°C por 12 h, com uma taxa de aquecimento de 2°Cmin⁻¹. Os catalisadores foram nomeados 2,5%Mn/CZA e 5%Mn/CZA. Os catalisadores de Cr foram preparados a partir do método de impregnação úmida. Suspendeu-se o precursor nitrato de cromo III (Vetec) em água destilada adicionando essa suspensão a um balão de vidro contendo o catalisador comercial CZA. Posteriormente, o balão foi acoplado a um rotavapor. A quantidade de solução utilizada foi de 15 mL por grama de CZA. A solução foi aquecida até 80°C sob agitação até que fosse totalmente evaporada e no fundo do balão formasse um sólido. Em seguida, o sólido foi seco em estufa a 120°C por 12 h e calcinado sob vazão de ar a 400°C, por 4 h, com taxa de aquecimento de 10°Cmin⁻¹. Os catalisadores assim preparados foram denominados 1%Cr/CZA e 10% Cr/CZA.

Dois catalisadores contendo uma mistura de óxidos de Co₃O₄ e ZnO em diferentes proporções, CoZn 3:1 (razão mássica Co₃O₄/ZnO = 3) e CoZn 1:3 (razão mássica Co₃O₄/ZnO = 1/3), foram preparados por coprecipitação. Uma solução aquosa contendo 0,4 molL⁻¹ da mistura dos precursores Co(NO₃)₂.6H₂O (Vetec) e Zn(NO₃)₂.4H₂O (Merck) foi lentamente adicionada a uma solução aquosa contendo 0,4 molL⁻¹ de Na₂CO₃ (Vetec), à 60°C, sob agitação de 400 rpm. Após a precipitação, a suspensão permaneceu sob agitação por mais 2 h. Ao fim desta etapa, o sólido foi filtrado, lavado até pH=7 e seco a 120°C. Por fim, o material resultante foi calcinado a 450°C, sob o vazão de ar, por 4 h.

O catalisador (CoZnAl) que consiste de uma mistura de óxidos de Co₃O₄, ZnO e Al₂O₃ foi preparado por coprecipitação, visando obter o precursor de estrutura do tipo hidrotalcita [Co_{0,17}Zn_{0,5}Al_{0,33}(OH)₂]^{0,33+}(CO₃)_{0,165}²⁻.2H₂O. Duas soluções foram preparadas, a

primeira contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ da mistura dos nitratos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), e a segunda contendo $0,5 \text{ molL}^{-1}$ da mistura de NaOH (Vetec) e Na_2CO_3 (Vetec). Essas soluções foram lentamente adicionadas a um recipiente contendo 200 mL de água destilada à 60°C , mantendo-se o pH constante em 9 durante todo o processo. Após a precipitação, a suspensão permaneceu sob agitação por mais 2 h. Ao fim desta etapa, o sólido foi filtrado, lavado até $\text{pH} = 7$ e seco a 120°C . Por fim, o material resultante foi calcinado a 450°C , sob vazão de ar, por 4 h.

Os catalisadores $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuZnAl), $\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuZrAl) e $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CuZnZrAl) foram preparados por coprecipitação a partir do método proposto por Melián-Cabrera (2002), utilizando uma solução aquosa (1M) contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich). Uma solução (1M) de Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich) foi preparada e utilizada como agente precipitante. As soluções foram adicionadas lentamente a um béquer contendo 200 mL de água destilada sob agitação, à 70°C , onde manteve-se o pH constante e igual a 7. A suspensão obtida após a precipitação foi mantida nas mesmas condições de aquecimento e agitação por 4 h. Após esta etapa, a suspensão obtida foi envelhecida por 18h a temperatura ambiente. Em seguida, o precipitado foi lavado, filtrado e seco a 120°C por 12h. Por fim, os precursores foram calcinados a 400°C por 4h.

Os catalisadores CuZn_A (razão mássica $\text{CuO}/\text{ZnO} = 1$) e CuZn_B (razão mássica $\text{CuO}/\text{ZnO} = 3/2$) foram preparados por coprecipitação visando obter o precursor da auricalcita ($(\text{Cu},\text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), baseado no preparo proposto por Fujitani et al. (1998). Uma solução aquosa contendo 1 molL^{-1} de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), e uma outra contendo 1 molL^{-1} de Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich) foram adicionadas lentamente a um béquer contendo 200 mL de água destilada à temperatura ambiente, onde manteve-se o pH constante e igual a 7. Ao fim da precipitação, as suspensões foram envelhecidas, sob agitação, por 48 h. Posteriormente, os sólidos foram filtrados, lavados até $\text{pH} = 7$ e secos a 120°C . Por fim, os materiais resultantes foram calcinados a 400°C , sob a vazão de ar, por 4 h. Foram preparados também os catalisadores CuZnAl_A (razão mássica $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16,17/16,17/1$) e CuZnZr_A (razão mássica $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2 = 16,17/16,17/1$) da mesma forma que os anteriores. A diferença foi a adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich) nas soluções aquosas contendo os nitratos dos metais Cu e Zn.

3.2 Testes catalíticos

Testes exploratórios baseados nas condições propostas em trabalhos anteriores (GONZALEZ, 2017) foram chamados de testes catalíticos preliminares. Estes testes tem como objetivo obter resultados mais rapidamente para um maior número de catalisadores. Estes testes foram conduzidos empregando-se um reator de leito fixo tipo tubo em U de vidro, à pressão atmosférica. Além disso, foram realizados com uma massa de 100 mg de amostra. Inicialmente, os catalisadores foram secos a 130°C por 30 min, sob vazão de 40 mLmin⁻¹ de N₂. Em seguida, os sólidos foram reduzidos a 300°C durante 1 h sob vazão de H₂/N₂ (20% vol, 50 mLmin⁻¹). Após a redução, as amostras foram submetidas a vazão de N₂ (50 mLmin⁻¹) por 10 min a 300°C. Os catalisadores foram, então, expostos à mistura reacional composta por N₂:H₂O:C₂H₅OH (89:10:1 % v/v, respectivamente) à 300°C.

Com o objetivo de estudar mais a fundo o comportamento catalítico dos catalisadores mais promissores, novas condições operacionais foram propostas, e a partir delas foram realizados novos testes chamados de testes catalíticos definitivos. Estes testes também foram conduzidos empregando-se um reator de leito fixo tipo tubo em U de vidro, à pressão atmosférica. Os catalisadores passaram pelo mesmo tratamento de secagem (130°C por 30 min sob vazão de 40 mLmin⁻¹ de N₂), redução (300°C durante 1 h sob vazão de H₂/N₂, 20% vol, 50 mLmin⁻¹) e purga (vazão de N₂, 50 mLmin⁻¹ por 10 min a 300°C). Neste caso, a composição da mistura reacional utilizada foi a mesma, ou seja, 89% de N₂, 10% H₂O e 1% de C₂H₅OH. Os catalisadores foram testados a 200, 225, 250, 275 e 300°C. A massa de catalisador e a vazão utilizados foram iguais a 300 mg e 40 mLmin⁻¹, respectivamente. Nos dois procedimentos, o etanol e a água foram admitidos no sistema a partir de dois saturadores empregando N₂ como gás de arraste. O saturador com etanol foi mantido a 5°C e o contendo água a 60°C. A corrente de saída do reator foi analisada *on-line* em um CG Agilent 6890 contendo dois detectores (TCD e FID) e uma coluna (Porapak-Q/60 ft), a cada 27 min. Testes com maior concentração de etanol também foram realizados. A composição de entrada da mistura reacional continha N₂:H₂O:C₂H₅OH na proporção de 85:10:5 % v/v, com vazão de 40 mLmin⁻¹, enquanto a massa de catalisador utilizado foi de 300 mg. Para alguns catalisadores, foram realizados testes em isoconversão (70%) à temperatura de 225°C.

A conversão de etanol foi definida como a razão molar entre a quantidade de etanol consumido pela quantidade de etanol na carga da reação. A definição de seletividade para um composto específico é dada pela razão do número de mols de carbono consumidos para

sintetizar este produto pela quantidade total de carbono consumido, em mols. Testes visando o cálculo de TOF (*turnover frequency*) foram realizados a 225°C. O TOF foi calculado considerando que cada átomo de Cu é um sítio ativo para a reação de desidrogenação do etanol. A quantidade de Cu na superfície foi obtida através da técnica de titulação de N₂O.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Fisissorção de N₂ (método BET)

As medidas de área específica foram obtidas segundo o método BET, em um 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.

3.3.2 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) dos catalisadores antes da calcinação 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°, 1 segundo/passos, no intervalo de 2 θ entre 10 e 90°. Algumas amostras foram reduzidas *in situ* através de um tratamento de secagem com vazão de N₂ (30mLmin⁻¹) à 130°C por 30 min e, posteriormente, um tratamento redutor, sob vazão de uma mistura de 2%H₂/N₂ (30mLmin⁻¹) à 300°C por 1h. Os dados obtidos foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando o *software* TOPAS.

mistura de 1% N₂O/He, por 1 h. Após a adsorção de N₂O, realizou-se uma nova TPR (TPR2) seguindo o mesmo método da anterior.

Como exposto por Kuld et al. (2014), esta técnica de caracterização de área metálica de Cu através da titulação de N₂O apresenta resultados superestimados sobre catalisadores contendo vacâncias de oxigênio. Portanto, para os catalisadores estudados no item 4.3, a quantidade de vacâncias de oxigênio foi calculada através dos resultados da análise de TPD de água (item 3.3.5). Dessa forma, estes valores foram descontados dos valores de consumo de H₂ da TPR1 e TPR2, gerando um novo valor de área metálica de Cu corrigido, como mostram as equações abaixo:

$$X' = X - Z \quad [2]$$

$$Y' = Y - Z \quad [3]$$

$$\text{Área metálica de Cu}^0: S' = \frac{2Y' \cdot N_{av}}{X' \cdot M_{Cu} \cdot 1,4 \cdot 10^{19}} \cdot t_{Cu} \left[\frac{m_{Cu}^2}{g_{cat}} \right] \quad [4]$$

onde: Z é o valor de quantidade de vacâncias de oxigênio, X' é valor de consumo de H₂ da TPR1, descontado do valor de quantidade de vacâncias de oxigênio, Y' é o valor de consumo de H₂ da TPR2, descontado do valor de quantidade de vacâncias de oxigênio, e S' é o valor corrigido de área metálica de Cu.

Estas análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem 2920 e acompanhadas em um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum Omni Star. Os fragmentos monitorados nessa análise foram m/z = 2, 4, 18, 28, 32, 44.

3.3.4 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).

3.3.5 Dessorção a temperatura programada de água (TPD de H₂O)

As análises de TPD de H₂O foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem 2920 e acompanhadas em um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum Omni Star. Foi usada uma massa de 200 mg de catalisador. As amostras foram colocadas em reatores de quartzo e pré-tratadas da seguinte forma: foram aquecidas até 130°C sob vazão de He, permanecendo nesta temperatura por 30min. Em seguida, os sólidos foram aquecidos até 300°C sob vazão de 10% de H₂/Ar, e mantidos por 1h nesta temperatura. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a 40°C sob vazão 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 H₂O fracamente fisissorvidas. Na dessorção, as amostras foram aquecidas de 40°C até 300°C (10°Cmin⁻¹) sob vazão de 80 mLmin⁻¹ de He, permanecendo por 1h a 300°C. Os fragmentos monitorados nessa análise foram m/z = 2, 4, 18, 28, 32, 44.

A quantificação das vacâncias de oxigênio (Z) foi realizada através da relação estequiométrica entre a quantidade de vacâncias de oxigênio e a quantidade de H₂ gerado durante a análise, como mostra a reação (19).



onde, V_O é a vacância de oxigênio, O_L representa o átomo de oxigênio oriundo da dissociação da molécula de água que ocupa a vacância, e Z é a quantificação do valor de H₂ gerado durante a análise de TPD de H₂O. No entanto, como a relação estequiométrica entre H₂ e V_O é equimolar, pode-se afirmar que Z também representa o valor de quantidade de vacâncias de oxigênio.

3.3.6 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. Foi usada uma massa de 200 mg para cada amostra. As amostras foram colocadas em reatores de quartzo e pré-tratadas da seguinte forma: foram aquecidas até 130°C sob vazão de He, permanecendo nesta temperatura por 30min. Em seguida, os sólidos foram aquecidos até 300°C sob vazão de 10% de H₂/Ar, e mantidos por 1h nesta temperatura. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a 40°C sob vazão de He. Para a adsorção, um erlenmeyer (saturador) foi preenchido com 50 mL de etanol 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 etanol 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 de etanol fracamente fisissorvidas. Na dessorção, as amostras foram aquecidas de 40°C até 300°C (10°Cmin⁻¹) sob vazão de 80 mLmin⁻¹ de He, permanecendo por 1h a 300°C. Os fragmentos monitorados nessa análise foram m/z = 2, 4, 15, 16, 18, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 39, 41, 43, 44, 45, 55, 58, 60 e 61.

3.3.7 Dessorção a temperatura programada de CO₂ (TPD de CO₂)

A basicidade dos materiais foi medida através da técnica de TPD de 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 vazão 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 sob vazão de 20 mLmin⁻¹. 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.

3.3.8 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 vazão de 40 mLmin⁻¹ de N₂. Em seguida, os sólidos foram reduzidos sob vazão 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 h sob vazão 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.

3.3.9 Cálculos termodinâmicos

Os cálculos termodinâmicos da reação de síntese do ácido acético a partir de etanol e água foram realizados no *software* Thermo-Calc, versão 2015, utilizando o banco de dados SSUB3.

3.3.10 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A composição superficial dos catalisadores 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 α ($h\nu = 1486,6$ eV). A energia do C1s (284,6 eV) foi usada como referência. As amostras foram pré-tratadas sob vazão de N₂ à 130°C por 30 min. Em seguida, foram reduzidas sob vazão de uma

mistura de 5% H₂/N₂ a 300°C por 2 h em uma pré-câmara HPC. Os dados obtidos foram analisados no *software* Casa XPS.

3.3.11 Espectroscopia de absorção de raios X na região próxima a borda (XANES)

Nos catalisadores estudados no item 4.2, foram realizadas análises de redução a temperatura programada (TPR) acompanhadas pela técnica de XANES na linha D06A-DXAS, situada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Um monocromador de Si(111) foi utilizado para selecionar o feixe de raios X da luz síncrotron produzido pelo anel de armazenamento de elétrons de 1,37 GeV, com corrente máxima de 200 mA. O espectro de absorção na borda do Cu foi obtido no modo de transmissão, em uma extensão de energia de fótons entre 8800 e 9200 eV, usando uma câmera CCD. Este espectrômetro é capaz de coletar espectros de absorção total através de um esquema de detecção paralela em uma faixa estendida de energias de fótons sem nenhum movimento mecânico. Esta configuração permite detectar sinais muito fracos com objetivo de rastrear reações químicas em relação ao tempo (CEZAR, 2010). As medições também foram realizadas em uma linha de luz dispersiva e sem a utilização de uma linha de luz XAS convencional. Os espectros XANES obtidos nessas condições mostram uma boa resolução por unidade de tempo. Foram adquiridos quatro espectros por minuto. As amostras foram diluídas em nitreto de boro e colocadas em um reator capilar onde foram reduzidas sob vazão de uma mistura de 5% H₂/He (10 mL min⁻¹) em uma rampa de temperatura (10°C min⁻¹) de 25°C à 300°C. Ao fim desta etapa, as amostras permaneceram à 300°C por 30 min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados preliminares da influência de Cr e Mn suportados no catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ comercial e de novos catalisadores à base de Co e Zn.

Os resultados dos testes catalíticos preliminares dos catalisadores de Cr e Mn suportados em CZA, além dos catalisadores à base de Co e Zn, estão expostos na Tabela 2. A amostra CZA é um catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ comercial utilizado na síntese do metanol, cujo comportamento na síntese do ácido acético a partir de etanol e água foi relatado em trabalhos anteriores (GONZALEZ, 2017). Sua performance na síntese em questão é apresentada na Tabela 2.

A adição de Cr no CZA não melhorou o desempenho do catalisador comercial. Com a adição de 1% de Cr, o catalisador apresentou uma queda tanto na conversão de etanol, quanto na seletividade a ácido acético. Já no caso do catalisador de 10%CrCZA, não houve formação de ácido acético, sendo o principal produto o acetaldeído. Já o Mn no CZA gerou resultados interessantes. Tanto o 2,5%MnCZA quanto o 5%MnCZA converteram quase que totalmente o etanol. O catalisador com menor teor de Mn apresentou menor seletividade a ácido acético. Porém, a síntese de acetona foi favorecida. O catalisador com 5% de Mn, por sua vez, apresentou um valor de seletividade a ácido acético próximo ao obtido com o catalisador comercial. Além disso, também houve favorecimento da reação de geração de acetona. Cabe ressaltar que os dois catalisadores com Mn apresentaram baixa seletividade a acetaldeído.

A temperatura utilizada nos testes catalíticos dos catalisadores de cobalto foi mais elevada (425°C) que a utilizada nos testes com CZA (300°C). Essa mudança ocorreu devido à baixa atividade destes catalisadores. Nessas condições, os três catalisadores geraram majoritariamente acetona, acetaldeído e CO₂ (não mostrado). O CoZnAl converteu quase que totalmente o etanol, e apresentou 60% de seletividade a acetona. Os catalisadores CoZn 1:3 e CoZn 3:1 exibiram resultados semelhantes de conversão de etanol, porém, o catalisador CoZn 1:3 apresentou maior seletividade a acetona (44%) do que a acetaldeído (27%), enquanto o CoZn 3:1 apresentou comportamento contrário, com 43% de seletividade a acetaldeído e 28% a acetona. Não foi observada formação de ácido acético.

Tabela 2 – Resultados de testes catalíticos dos catalisadores de Cr, Co e Mn. Massa, vazão e composição de entrada de 100mg, 40 mLmin⁻¹, N₂:H₂O:C₂H₅OH = 89:10:1 % v/v, respectivamente.

catalisadores	Conversão de etanol (%)	seletividade (%)		
		ácido acético	acetaldeído	acetona
CZA	100	36	49	7
1%Cr/CZA ^a	93	30	69	1
10%Cr/CZA ^a	46	0	91	3
2,5%Mn/CZA ^a	99	18	43	26
5%Mn/CZA ^a	100	32	46	17
CoZn 3:1 ^b	68	0	43	28
CoZn 1:3 ^b	65	0	27	44
CoZnAl ^b	98	0	11	59

Legenda: ^a – T = 300°C

^b – T = 425°C

Fonte: O autor, 2021.

A partir dos resultados apresentados, pode-se inferir que a adição de Mn trouxe benefícios ao catalisador comercial CZA, pois houve a maior geração de ácido + acetona, mostrando maior capacidade de oxidação do acetaldeído.

Os catalisadores de Co geraram somente acetona, além de acetaldeído, e não foi observada formação de ácido, como citado na literatura (BUSCA, 2010; CHU, 2011). Outros autores também observaram a geração de acetona sobre catalisadores de Co (SONG, 2009). Por fim, os catalisadores de Cr não apresentaram melhorias ao sistema catalítico comercial.

4.2 Comportamento catalítico dos catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ (CuZnAl) e Cu/ZrO₂/Al₂O₃ (CuZrAl)

Conforme mostrado na revisão bibliográfica os catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ e Cu/ZrO₂/Al₂O₃ são promissores para a síntese de interesse. Assim, neste tópico, pretende-se

descrever em detalhes estes catalisadores e a forma como atuam na síntese do ácido acético a partir do etanol.

A Tabela 3 apresenta os resultados de área específica, área metálica de Cu^0 , e as concentrações mássicas de Cu, Zn, Zr e Al dos dois catalisadores preparados. Apesar dos diferentes valores de área específica, os dois catalisadores apresentaram a mesma área metálica de Cu^0 .

Tabela 3 – Resultados de área específica (S , $\text{m}^2\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), área metálica de Cu^0 (A_{Cu} , $\text{m}^2\text{Cu}_{\text{g}_{\text{cat}}^{-1}}$) e concentrações (%m/m) de Cu, Zn, Zr e Al.

Catalisador	S	A_{Cu}	Cu	Zn	Zr	Al	O
CuZnAl	105	14	46	22	-	8	24
CuZrAl	190	14	39	-	29	6	26

Fonte: O autor, 2021.

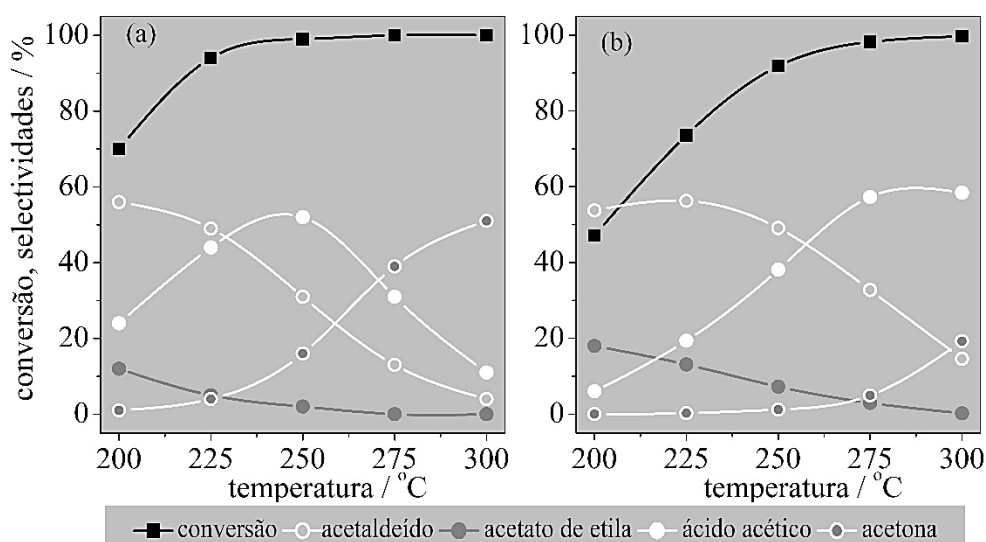
As Figuras 19a e 19b mostram os resultados dos testes catalíticos para os catalisadores CuZnAl e CuZrAl, respectivamente. Para o catalisador contendo Zn, é possível observar que a seletividade a acetaldeído diminui com o aumento da temperatura, enquanto a seletividade ao ácido acético aumenta. Dessa forma, o acetaldeído aparenta ser um intermediário na síntese do ácido acético. A conversão de etanol atingiu 100% a 250°C. Nessa mesma temperatura, a seletividade ao ácido passa por um máximo, 52%. Com o aumento da temperatura, a geração de acetona é favorecida.

Como visto na seção 1.1, Voss et al. (2011) sugeriram que o acetaldeído é oxidado gerando espécies acetato que são intermediárias da síntese do ácido acético. Silva-Calpa et al. (2017) e Lima et al. (2017), por sua vez, mostraram que as espécies acetato também são intermediários da geração de acetona a partir do etanol. Como visto na Figura 19a, em temperaturas mais altas, a seletividade à acetona é maior do que ao ácido acético. Portanto, pode-se inferir que a condensação das espécies acetato à acetona é mais rápida que a dessorção desses compostos em ácido acético em altas temperaturas. Dióxido de carbono, um subproduto da síntese da acetona, também foi observado durante os testes catalíticos. Em temperaturas mais baixas, também foi observada a formação de acetato de etila em baixa seletividade. Com o aumento da temperatura, a seletividade ao éster diminui ainda mais.

A partir da Figura 19b, é possível observar que os mesmos produtos gerados sobre o catalisador contendo Zn também são formados sobre o catalisador CuZrAl. Além disso, o

acetaldeído apresenta um comportamento bem semelhante ao descrito sobre o CuZnAl. O etanol é totalmente convertido à 275°C, e a seletividade ao ácido acético atinge 58%, valor este mais alto do que para o catalisador de Zn. A 300°C, estes valores permanecem os mesmos, enquanto a seletividade à acetona aumenta provavelmente devido ao consumo de acetaldeído, cuja seletividade cai com o aumento da temperatura. Ambos os catalisadores geraram acetato de etila, porém, este produto aparece em maior quantidade utilizando o CuZrAl. Com o aumento da temperatura, a seletividade deste éster diminui.

Figura 19 – Resultados de teste catalítico dos catalisadores (a) CuZnAl e (b) CuZrAl. Composição de entrada, massa e vazão iguais a $N_2:H_2O:C_2H_5OH = 89:10:1$ % v/v, 300mg, 40 mLmin⁻¹, respectivamente.



Fonte: O autor, 2021.

A Tabela 4 exibe o comportamento catalítico dos catalisadores CuZnAl e CuZrAl em isoconversão de 70%, a 225°C. Os produtos observados foram ácido acético, acetaldeído e acetato de etila. Comparando os valores de massa de catalisador utilizado, levando-se em consideração que a vazão utilizada nos dois testes foi a mesma, pode-se inferir que o catalisador de Zn é mais ativo que o catalisador de Zr, pois necessita de menor tempo de contato (menor massa de catalisador) para atingir 70% de conversão. Apesar disso, a seletividade ao ácido acético é maior com o catalisador CuZrAl. Esses resultados estão de acordo com os observados na Figura 19. Considerando que os dois catalisadores apresentam a mesma área metálica de Cu⁰, pode-se sugerir que os óxidos ZnO e ZrO₂ têm papel fundamental no comportamento catalítico dos catalisadores.

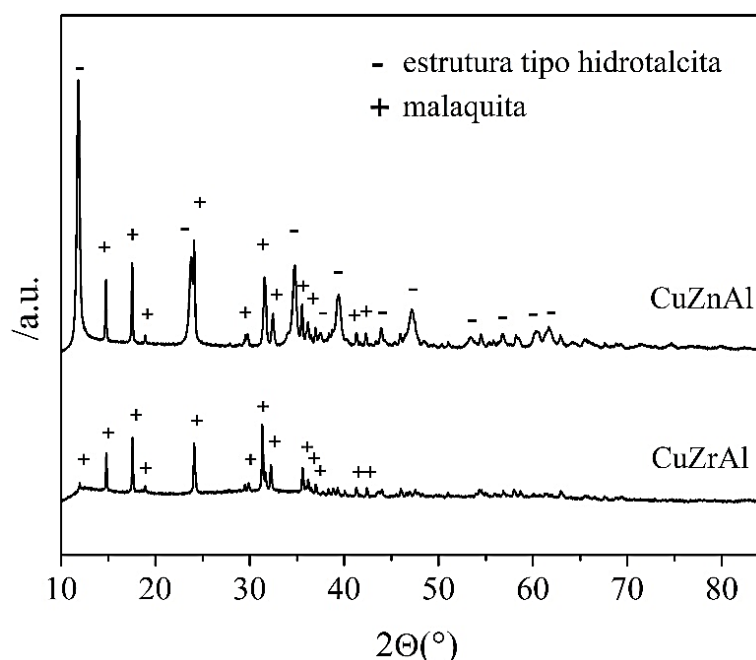
Tabela 4 – Resultados de seletividade a isoconversão de 70% a 225°C.
Composição de entrada da carga reacional: N₂:H₂O:C₂H₅OH = 89:10:1 % v/v.

Catalisador	Massa (g)	Seletividade (%)		
		ácido acético	acetaldeído	acetato de etila
CuZnAl	210	15	57	12
CuZrAl	300	19	54	18

Fonte: O autor, 2021.

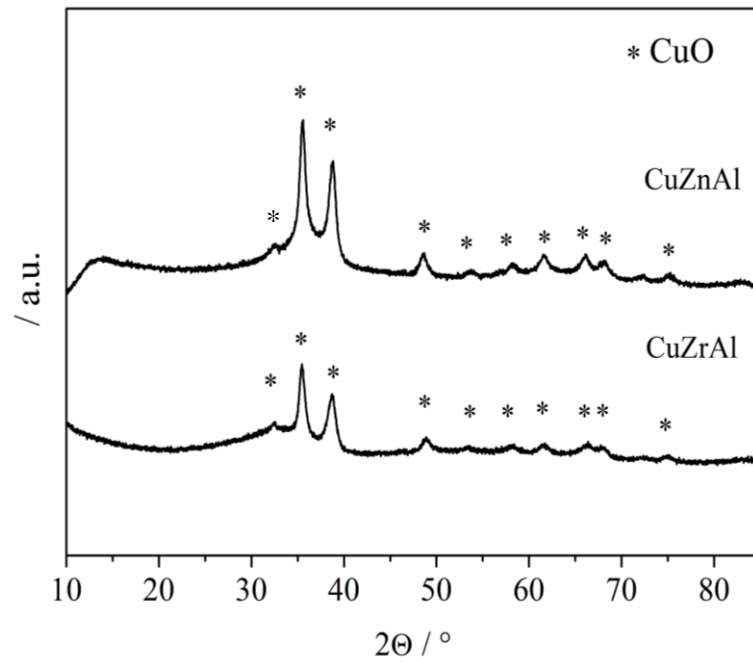
As Figuras 20, 21 e 22 apresentam os difratogramas dos precursores (amostras que não passaram pelo tratamento térmico de calcinação), catalisadores calcinados e reduzidos, respectivamente. A Tabela 5 descreve as fases observadas nesses difratogramas. O precursor do CuZrAl apresentou somente a fase de malaquita (Cu₂CO₃(OH)₂). Não foram observadas espécies cristalinas de Zr. Para o catalisador CuZnAl, além da malaquita, foi observada uma fase com estrutura do tipo hidrotalcita. Inclusive, em maior quantidade.

Figura 20 – Difratogramas dos precursores de CuZnAl e CuZrAl



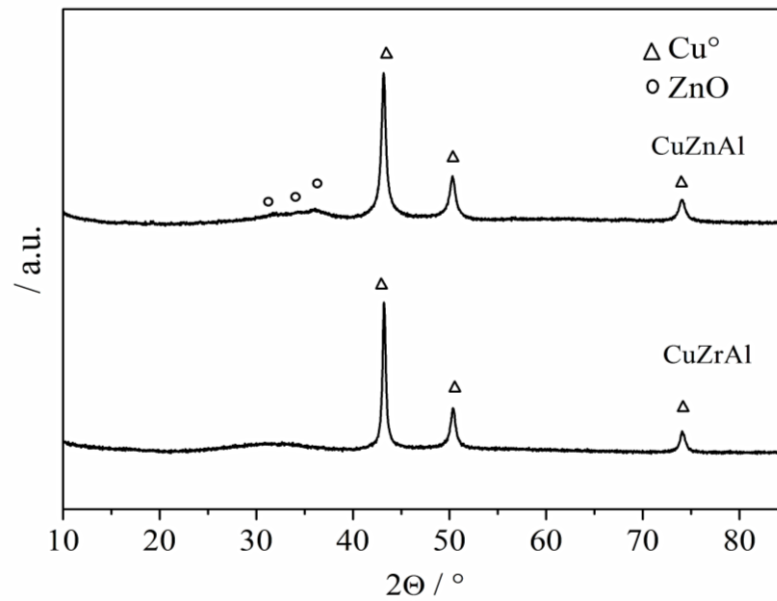
Fonte: O autor, 2021.

Figura 21 – Difratoogramas dos catalisadores calcinados



Fonte: O autor, 2021.

Figura 22 – Difratoogramas dos catalisadores reduzidos



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 5 – Distribuição de fases observadas através da análise de DRX, com quantificação realizada através do método de Rietveld.

Catalisador	precursor	calcinado	reduzido
CuZnAl	Estrutura do tipo hidrotalcita ^a (62%); malaquita ^b (38%)	CuO	Cu ⁰ ; ZnO
CuZrAl	malaquita	CuO	Cu ⁰

Legenda: ^a – $[(\text{Cu,Zn})^{+2}_{1-x} \text{Al}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{+x}(\text{CO}_3)^{-2}_{x/2} \cdot \text{mH}_2\text{O}$

^b – $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

Fonte: O autor, 2021.

Os dois catalisadores calcinados apresentam difratogramas muito semelhantes, onde só se observam picos associados à fase CuO. Não foram observados picos referentes a compostos Zn, Al ou Zr. Estes dados foram refinados pelo método de Rietveld, e os resultados estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros cristalográficos das amostras calcinadas CuZnAl e CuZrAl, determinados pelo refinamento dos dados, segundo o método de Rietveld.

Parâmetros cristalográficos		CuO referência	CuZnAl	CuZrAl
GOF**		1,33	1,41	1,45
Rp***		1,68	1,69	0,88
CuO – grupo espacial: C12/c1				
parâmetros de rede	a / Å	4,68135(25)	4,7175(13)	4,6840(11)
	b / Å	3,43035(24)	3,4169(14)	3,4405(12)
	c / Å	5,13071(30)	5,1263(13)	5,1272(13)
	β / °	99,4047(32)	99,620(15)	99,178(15)
volume da célula unitária	/Å ³	81,2848(91)	81,468(45)	81,567(39)
tamanho de cristalito	/ nm	24,83(28)	17,5(13)	10,09(25)

Legenda: *Números entre parênteses representam os erros de ajuste.

**GOF = qualidade do ajuste (goodness of fit).

*** Rp = fator residual.

Fonte: O autor, 2021.

Quando comparados com uma fase de CuO puro, as fases de CuO nos dois catalisadores apresentam distorções nos parâmetros de rede, aumento do volume da célula unitária e diminuição do tamanho de cristalito. Além disso, as variações dos valores de fator de ocupação do átomo de oxigênio sugerem a presença de defeitos estruturais. Esses resultados indicam a formação de óxidos mistos. Porém, não foi possível observar a presença de óxidos de Zr, Zn e Al, provavelmente devido aos limites de detecção da técnica de DRX. De fato, a presença de nanopartículas de Zn, não detectadas por esta técnica para o CuZnAl, é reportada na literatura, principalmente sobre catalisadores à base de Cu (BALTES, 2008; GAO 2015). Além disso, alguns autores sugerem que a partir do preparo via método de coprecipitação, é possível gerar fases de ZrO₂ amorfos (SŁOCZYNSKI, 2006; SATO, 2013; WITTOON, 2016).

Os resultados de DRX para os catalisadores reduzidos *in situ* mostraram a presença de Cu⁰ para os dois catalisadores. Além disso, para o catalisador CuZnAl, também foram observadas pequenas reflexões que podem ser associadas ao ZnO. A Tabela 7 apresenta parâmetros de rede, volume de célula e o tamanho dos cristais de Cu⁰ dos catalisadores reduzidos.

Tabela 7 - Parâmetros cristalográficos das amostras reduzidas CuZnAl e CuZrAl, determinados pelo refinamento dos dados, segundo o método de Rietveld.

Parâmetros cristalográficos		Cu ⁰ referência	CuZnAl		CuZrAl
GOF**		1,66	1,23		1,26
Rp***		2,09	1,98		1,95
		Cu ⁰ – grupo espacial: Fm-3m			
			Cu-a	Cu-b	
parâmetros de rede	a / Å	3,614895(32)	3,61491(28)	3,61634(84)	3,61419(30)
volume da célula unitária	/Å ³	47,2375(12)	47,238(11)	47,294(33)	47,210(12)
tamanho de cristalito	/ nm	71,2(15)	20,78(96)	4,419(57)	31,2(20)

Legenda: *Números entre parênteses representam os erros de ajuste.

**GOF = qualidade do ajuste (*goodness of fit*).

*** Rp = fator residual.

Fonte: O autor, 2021.

Estes resultados também foram obtidos a partir do refinamento dos dados resultantes da análise de DRX, pelo método de Rietveld. O valor de volume da célula unitária do catalisador de Zr mostrou uma leve diminuição quando comparado com o volume de célula de um padrão de Cu^0 . Já o catalisador CuZnAl apresentou duas fases distintas de Cu^0 , representadas como Cu-a e Cu-b. Os valores de parâmetros de rede da fase Cu-a são semelhantes aos observados no padrão Cu^0 de referência. Por outro lado, a fase Cu-b apresenta um aumento nos valores de parâmetros de rede e volume de célula quando comparados com o padrão. De acordo com Spencer et al. (1999) e Günter et al. (2001), os átomos de Zn podem substituir os átomos de Cu na estrutura do Cu^0 , formando ligas superficiais de CuZn a baixas temperaturas. Portanto, a fase Cu-b descrita na Tabela 7 pode estar relacionada à fase de Cu^0 com átomos de Zn inseridos em sua estrutura. Vale ressaltar que os resultados de DRX do catalisador CuZnAl reduzido apresentam picos que podem ser relacionados ao ZnO. Porém, esses picos são muito pequenos, sendo impossível analisá-los corretamente empregando o método de Rietveld.

A Tabela 8 exibe os valores de energia de ligação (BE) do $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Zn}2p_{3/2}$, $\text{Zr}3d_{5/2}$ e $\text{Al}2p$, e a energia cinética (KE) do Cu LMM, além de suas espécies associadas.

Tabela 8 - Resultados de XPS dos catalisadores reduzidos

	CuZnAl		CuZrAl	
	BE/KE	espécies	BE/KE	espécies
Cu $2p_{3/2}$	931.9 ^a	Cu^0/Cu^+	932.1 ^a	Cu^0/Cu^+
Cu LMM	919.3 ^b	Cu^0	918.9 ^b	Cu^0
Zn $2p_{3/2}$	1021.4 ^a	ZnO	-	-
	1017.9 ^a	Zn-Cu		
Zr $3d_{5/2}$	-	-	182.3 ^a	ZrO_2
Al $2p$	73.9 ^a	Al_2O_3	74.1 ^a	Al_2O_3

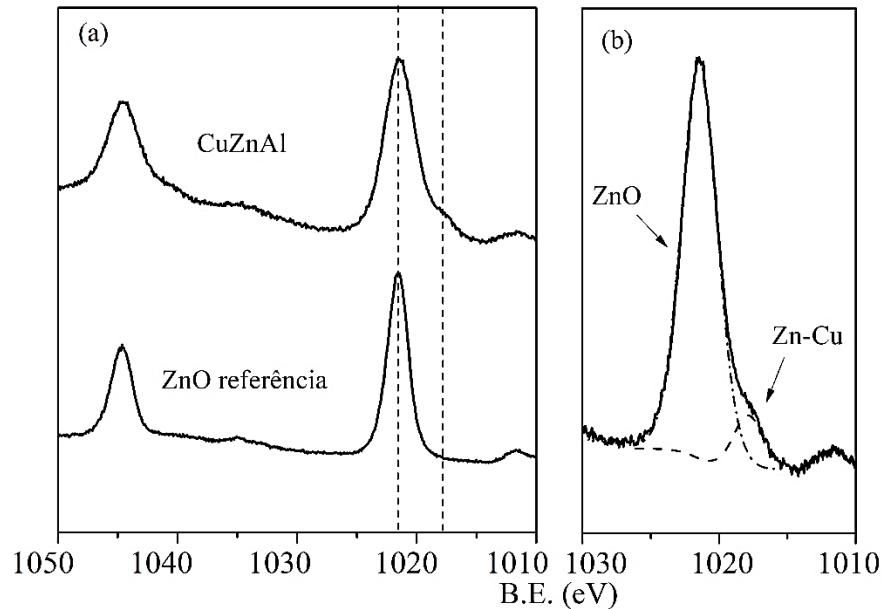
Legendas: ^a – energia de ligação (BE), em eV

^b – energia cinética (KE), em eV

Fonte: O autor, 2021.

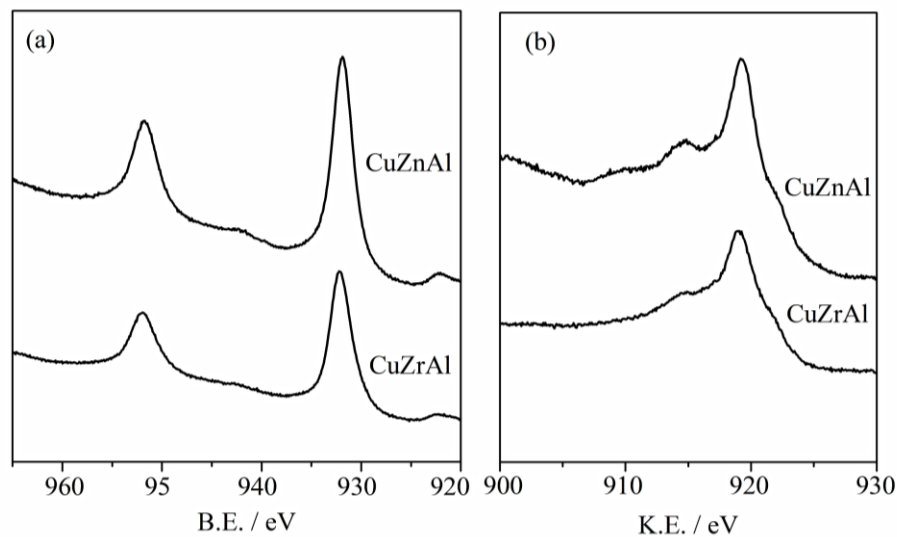
Estes dados são relativos aos resultados de XPS para os catalisadores reduzidos *in situ*. As Figuras 23 e 24 exibem os espectros $\text{Zn}2p_{3/2}$, $\text{Cu}2p_{3/2}$ e CuLMM, também das amostras reduzidas.

Figura 23 – (a) Espectro de Zn2p do catalisador CuZnAl e (b) espectro ampliado do Zn2p_{3/2}



Fonte: O autor, 2021.

Figura 24 – (a) Espectros de Cu2p e (b) CuLMM dos catalisadores CuZnAl e CuZrAl



Fonte: O autor, 2021.

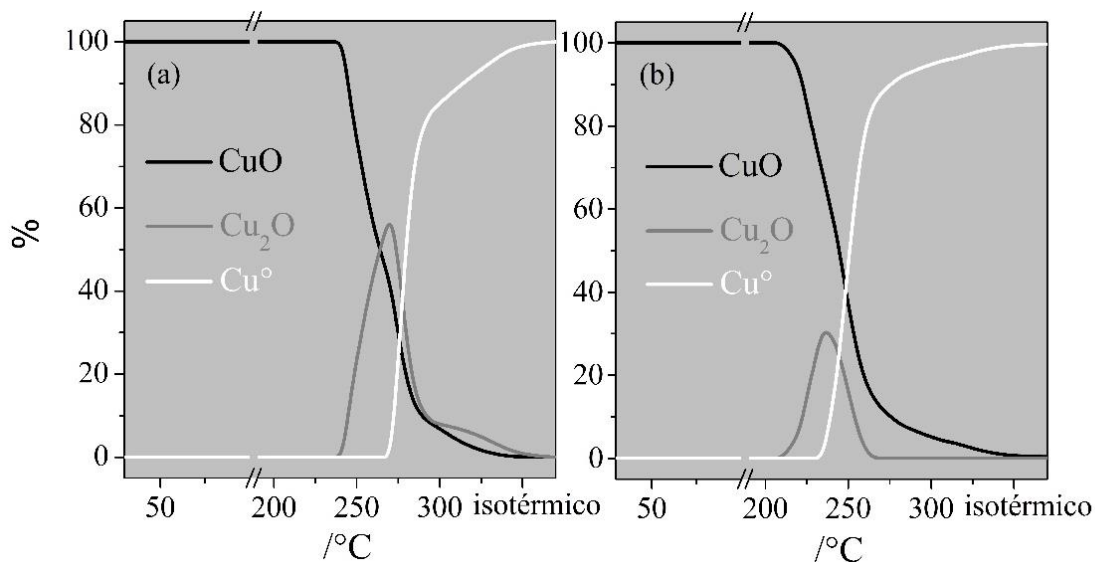
Os picos de energia de ligação do Cu2p_{3/2} podem ser associados tanto ao Cu⁰, quanto a Cu⁺ (VELU, 2002). Contudo, é possível diferenciar estas espécies através do parâmetro modificado de Auger, que é definido pela soma do valor da energia de ligação do Cu2p_{3/2} com o valor de energia cinética do CuLMM. Para o CuZnAl, o valor deste parâmetro é 1851,12 eV

e para o CuZrAl, 1851,00 eV. De acordo com a literatura, estes valores estão associados à presença predominante de Cu^0 (STROHMEIER, 1985; BIESINGER, 2010; THERMO SCIENTIFIC XPS, 2015). O espectro do Zr3d do catalisador CuZrAl reduzido pode ser associado ao ZrO_2 (WAGNER, 1979). O espectro do $\text{Zn}2p_{3/2}$ do CuZnAl reduzido (Fig. 23) apresenta um máximo em 1021,4 eV e um ombro em 1017,4 eV. O pico de maior energia de ligação pode ser associado ao ZnO (WAGNER, 1979) e o de menor energia de ligação ao Zn metálico (NAKAMURA, 1996). Este ombro também é observado no espectro de $\text{Zn}2p_{1/2}$ (Fig. 23). Estes resultados indicam a presença da liga superficial CuZn (SPENCER, 1999; GRUNWALDT, 2000; GÜNTER, 2001), assim como foi observado através dos resultados de DRX. As energias de ligação do Al2p podem ser associadas ao Al_2O_3 , nos dois catalisadores (WAGNER, 1979). Portanto, o catalisador CuZnAl reduzido apresenta em sua superfície nanopartículas de ZnO, Cu^0 , Al_2O_3 e a liga superficial de CuZn, enquanto a superfície do catalisador CuZrAl reduzido é composta por ZrO_2 , Cu^0 e Al_2O_3 . Comparando a razão atômica superficial de Cu/Zn para o catalisador oxidado (4,3) e reduzido (2,0), é possível inferir que houve uma migração de partículas de Zn (possivelmente na forma de ZnO) para a superfície do catalisador durante o processo de redução. Como visto anteriormente, este comportamento, também conhecido como SMSI (GRUNWALDT, 2000; BEHRENS, 2012; KULD, 2014), é bem descrito na literatura. Possivelmente, este efeito tem papel determinante na formação da liga superficial de CuZn (NAKAMURA, 1996; SPENCER, 1999; GRUNWALDT, 2000). Este tipo de comportamento também foi observado para o catalisador de Zr. Como só foi possível observar ZrO_2 não há indicação de formação de liga.

Os resultados das análises de TPR acompanhado pela técnica de XANES na borda K do Cu estão expostos nas Figuras 25 e 26. Estes gráficos apresentam a concentração das fases de cobre durante a redução dos catalisadores. Os dois catalisadores exibem perfis semelhantes, sendo o Cu_2O um intermediário da redução do CuO. Para o catalisador de Zr, a redução começa a 210°C, enquanto para o catalisador de Zn, a redução começa a 245°C. Além disso, o pico relativo à formação de Cu_2O é maior para o CuZnAl do que para o CuZrAl. Dessa forma, os dois catalisadores apresentaram comportamentos distintos durante o processo de redução, indicando que a redutibilidade do CuO é afetada pela presença dos óxidos ZnO e ZrO_2 . Possivelmente, a pequena dificuldade de redução do catalisador CuZnAl pode estar associada à migração das nanopartículas de ZnO para a superfície do catalisador e à formação da liga superficial CuZn. Apesar disso, vale ressaltar que o CuO é completamente reduzido ao final da análise, para os dois catalisadores. Estes resultados estão de acordo com

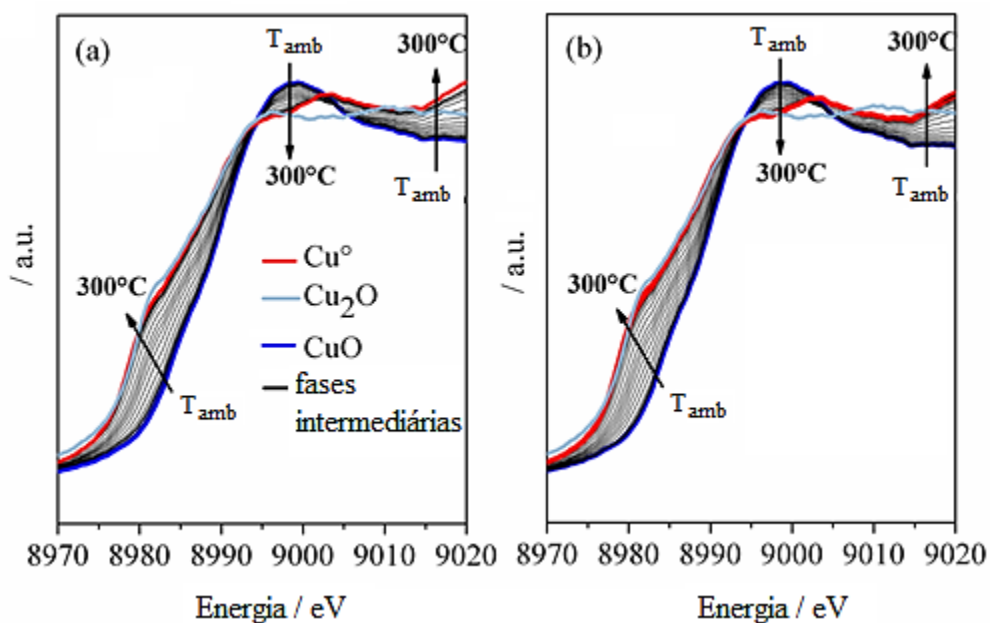
os resultados obtidos pelas técnicas de DRX e XPS. Os espectros de XANES estão expostos na Figura 26.

Figura 25 – Concentração das fases de cobre durante a redução dos catalisadores (a) CuZnAl e (b) CuZrAl



Fonte: O autor, 2021.

Figura 26 – Evolução dos espectros de XANES dos catalisadores (a) CuZnAl e (b) CuZrAl com a temperatura.



Fonte: O autor, 2021.

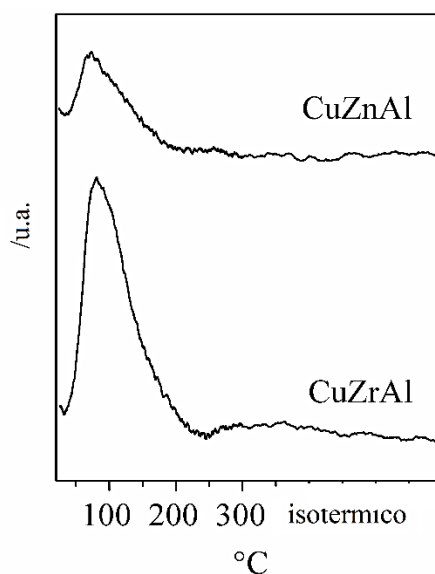
O número de sítios ácidos e básicos obtidos através das técnicas de TPD de NH_3 e CO_2 , respectivamente, estão expostos na Tabela 9. Os perfis são apresentados nas Figuras 27 e 28. O catalisador CuZrAl apresenta não só um maior número de sítios ácidos, mas também um maior número de sítios básicos que o CuZnAl. Isto acontece possivelmente devido às propriedades anfóteras do ZrO_2 (SATO, 2013).

Tabela 9 – Quantidade de H_2 gerado durante a TPD de H_2O (A , μmolg^{-1}), número de sítios ácidos (N_A , μmolg^{-1}) e número de sítios básicos (N_B , μmolg^{-1})

Catalisador	A	N_A	N_B
CuZnAl	61	157	23
CuZrAl	7	348	160

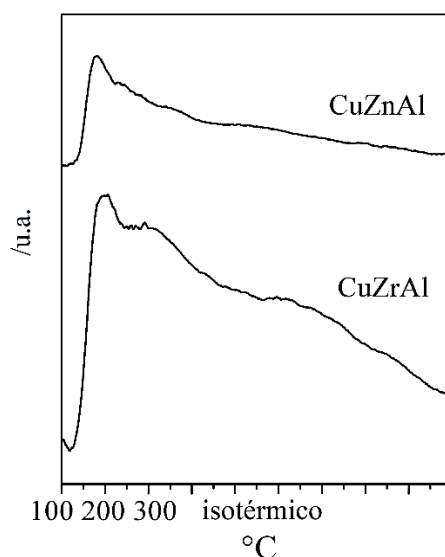
Fonte: O autor, 2021.

Figura 27 – Resultados de TPD de CO_2 dos catalisadores CuZnAl e CuZrAl



Fonte: O autor, 2021.

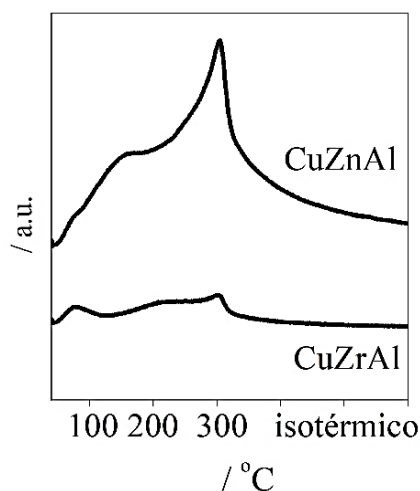
Figura 28 – Resultados de TPD de NH_3 dos catalisadores CuZnAl e CuZrAl



Fonte: O autor, 2021.

A Figura 29 apresenta os resultados de TPD de H_2O para os dois catalisadores. Os gráficos mostram os espectros de H_2 gerados durante a análise, enquanto a Tabela 9 exibe os valores de quantidade de H_2 gerado. A partir desses dados, é possível observar que o CuZnAl é capaz de gerar maior quantidade de H_2 durante esta análise do que o catalisador de Zr. Como discutido anteriormente, alguns autores sugerem que o Cu^0 é o sítio ativo para a dissociação da água (PHATAK, 2009; VOSS, 2011; TSAI, 2016). Contudo, os dois catalisadores apresentam a mesma área metálica de Cu^0 . Logo, pode-se inferir que outros fatores afetam o desempenho do catalisador para esta reação. Na seção 1.2.2, foram apresentados trabalhos da literatura que mostraram a importância das vacâncias de oxigênio para a dissociação da água. Além disso, alguns autores observaram a formação de vacâncias de oxigênio em nanopartículas de ZnO e também em catalisadores de Cu/ZnO/ Al_2O_3 (NOEI, 2008; BEHRENS, 2012; BEHRENS, 2016; GOGATE, 2019). Portanto, tendo em vista as informações apresentadas, pode-se inferir que, possivelmente, as vacâncias de oxigênio presentes nas nanopartículas de ZnO do catalisador CuZnAl promovem a dissociação da água. Apesar disso, não se pode desconsiderar um possível papel da liga superficial de CuZn nesta reação.

Figura 29 – H₂ gerado durante a análise de TPD de H₂O



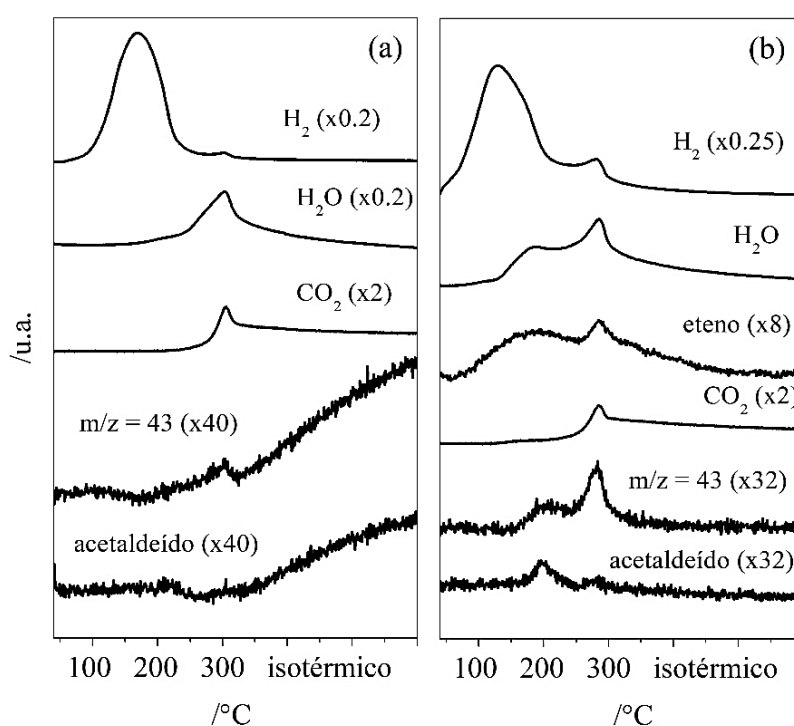
Fonte: O autor, 2021.

A Figura 30a apresenta os espectros de TPD de etanol para o catalisador de CuZrAl. Foram observados picos de H₂, H₂O, CO₂ e um pequeno pico referente ao fragmento $m/z = 43$, que pode ser associado ao ácido acético, à acetona e ao acetato de etila. O uso de fragmentos secundários não permitiu distinguir os compostos citados. O H₂ é dessorvido a baixa temperatura, 171°C, e pode ser associado à reação de desidrogenação do etanol, gerando acetaldeído. Considerando que não foram observados picos de dessorção deste aldeído ou de seus derivados, é possível que o acetaldeído esteja envolvido em outras reações. Inui et al. (2004) propuseram uma série de reações de condensação a partir do etanol e acetaldeído. Estas reações gerariam produtos mais pesados que ficariam depositados na superfície do catalisador, impedindo que as reações de interesse ocorressem. Ainda segundo estes autores, H₂, H₂O e CO₂ seriam coprodutos de reações de condensação. Sendo assim, os resultados expostos na Figura 30a sugerem que o catalisador CuZrAl foi afetado pela presença destes produtos pesados nas condições da análise, impedindo a formação de ácido acético. Esta análise é realizada em condições diferentes das utilizadas nos testes catalíticos. Logo, é possível que essas reações sejam inibidas em presença de água, utilizada em excesso nos testes catalíticos.

A Figura 30b exhibe os espectros do TPD de etanol do CuZnAl. A baixas temperaturas, cerca de 130°C, pode-se observar um pico de dessorção de H₂, que também pode ser associado à desidrogenação do etanol a acetaldeído. Considerando que esta reação ocorre a uma temperatura menor para o CuZrAl, sugere-se que o catalisador de Zn é mais ativo na

desidrogenação do etanol que o de Zr, o que é coerente com os dados mostrados na Figura 19. Além disso, como os dois catalisadores possuem a mesma área metálica de Cu, esta diferença de atividade pode estar associada à presença da liga superficial de CuZn no CuZnAl, ou com a maior quantidade de vacâncias de oxigênio presentes neste catalisador. De fato, segundo Chagas et al. (2019), as vacâncias de oxigênio são capazes de funcionar como bases de Brönsted e abstrair H de espécies etóxido, gerando acetaldeído. Os resultados de TPD de etanol mostraram também a dessorção de picos de eteno e água. Estas bandas estão associadas a reação de desidratação do etanol. Não foi observada a formação de eteno durante os testes catalíticos (Figura 19). Porém, mais uma vez, vale ressaltar que as condições destas análises são diferentes. Os picos referentes a eteno e água aparecem nas mesmas temperaturas que o fragmento $m/z = 43$ (189°C e 289°C), e na mesma temperatura que os fragmentos referentes à CO_2 e H_2 (289°C). Na temperatura mais baixa, o fragmento $m/z = 43$ pode ser associado ao ácido acético ou ao acetato de etila. Por sua vez, à 289°C , o pico do fragmento $m/z = 43$ pode ser associado principalmente à acetona, pois é acompanhado por picos de dessorção de CO_2 e H_2 , coprodutos da cetonização a partir de etanol e água, discutida na seção 1.2.3 (RODRIGUES, 2013; LIMA, 2017; RODRIGUES, 2017; SILVA-CALPA, 2017).

Figura 30 – Resultados de TPD de etanol dos catalisadores (a) CuZrAl e (b) CuZnAl

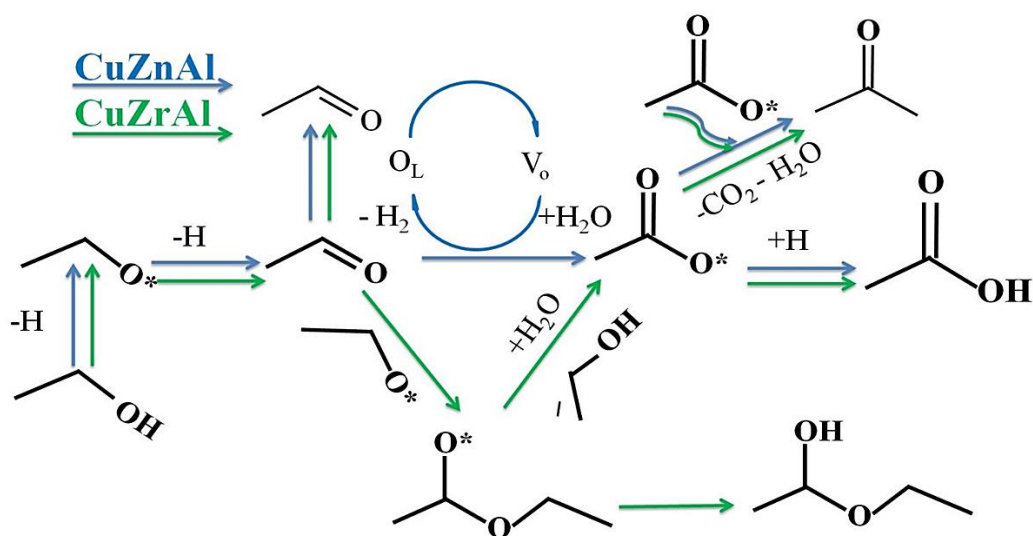


Fonte: O autor, 2021.

Ainda sobre os resultados de TPD de etanol do CuZnAl, a desidratação de etanol a eteno pode ocorrer via um mecanismo que depende de pares de sítios ácidos e básicos (DI COSIMO, 2000). Tendo em vista que o catalisador CuZnAl está reduzido antes do início desta análise, as moléculas de água geradas no sistema seriam prontamente dissociadas sobre as vacâncias de oxigênio do ZnO. Como visto nos resultados da análise de TPD de H₂O, o CuZnAl é capaz de dissociar a água à temperatura em que ela é gerada durante a TPD de etanol. O oxigênio resultante desta reação ocupa as vacâncias do ZnO. Em seguida, o acetaldeído é oxidado às espécies acetato pelo oxigênio da rede do ZnO através do mecanismo de Mars-Van Krevlen (LIMA, 2017; SILVA-CALPA, 2017; MATHEUS, 2018). Estas espécies de acetato podem desorver como ácido acético (picos a 189°C) ou como acetona (picos a 289°C). Considerando que este catalisador seja capaz de gerar acetato de etila à baixas temperaturas (vide os resultados de teste catalítico), não se pode excluir a possibilidade da presença deste composto dentro do espectro do fragmento $m/z = 43$ a baixas temperaturas. Apesar disso, a síntese da acetona a partir de etanol e água observada durante a análise ocorre via um mecanismo de oxirredução, mostrando assim a importância das vacâncias de oxigênio para que a reação ocorra por este caminho.

Levando em consideração os resultados apresentados, foi possível diferenciar os mecanismos pelos quais a reação ocorre para ambos os catalisadores, como é mostrado na Figura 31. Para o CuZnAl, a reação acontece da seguinte forma: primeiramente, etanol é desidrogenado a acetaldeído sobre o Cu⁰, sobre a liga superficial CuZn ou sobre as vacâncias de oxigênio; ao mesmo tempo, moléculas de água são dissociadas sobre as vacâncias de oxigênio do ZnO, ocupando as mesmas com oxigênio; em seguida, o acetaldeído é oxidado pelo O da rede do ZnO, gerando a espécie intermediária acetato; por fim, esta espécie acetato desorve como ácido acético. Duas moléculas deste intermediário podem ainda se condensar, gerando acetona, CO₂ e H₂. Para o catalisador CuZrAl, a reação ocorre da seguinte maneira: primeiramente, etanol é desidrogenado a acetaldeído sobre o Cu⁰; posteriormente, esse aldeído se condensa com uma molécula de etanol, gerando o intermediário hemiacetal, que prontamente se transforma em acetato de etila; finalmente, este éster é hidrolisado a ácido acético. Tendo em vista que o CuZrAl também é capaz de dissociar a água, mesmo que com menor eficiência, e o CuZnAl também é capaz de formar acetato de etila a partir de etanol, é possível que a reação ocorra pelos dois mecanismos simultaneamente nos dois catalisadores.

Figura 31 – Mecanismos da síntese de ácido acético a partir de etanol e água para os catalisadores CuZnAl e CuZrAl.

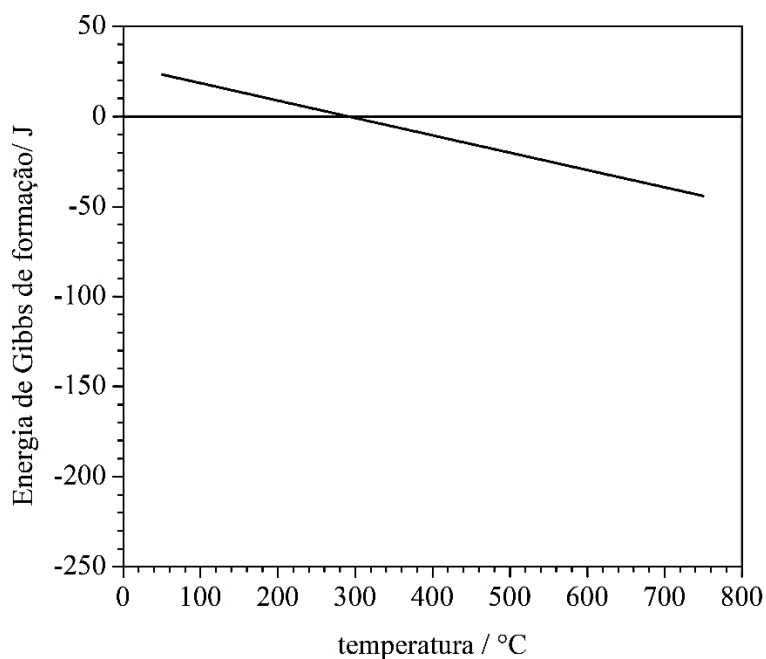


Fonte: O autor, 2021.

Os valores de TOF obtidos a 225°C (condições diferenciais) foram $7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ para o CuZnAl e $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ para o CuZrAl. Esses dados são relativos à primeira etapa desta reação, ou seja, a desidrogenação do etanol a acetaldeído. Dessa forma, pode-se confirmar que o catalisador de Zn é mais ativo que o catalisador de Zr. Estes resultados estão de acordo com os observados na TPD de etanol e com os testes catalíticos em isoconversão.

A Figura 32 apresenta a energia de Gibbs de formação para a síntese de ácido acético a partir de etanol e água. Seu valor é positivo em temperaturas inferiores a 290°C. Contudo, foi observado através dos testes catalíticos que esta reação ocorre, inclusive em temperaturas menores que 290°C. Testes preliminares com uma menor concentração de H₂O na carga da reação apresentaram uma menor conversão de etanol. Portanto, é possível que o equilíbrio da reação seja deslocado na direção da formação do ácido acético devido à alta concentração de H₂O durante os testes catalíticos (etanol/água = 1/10).

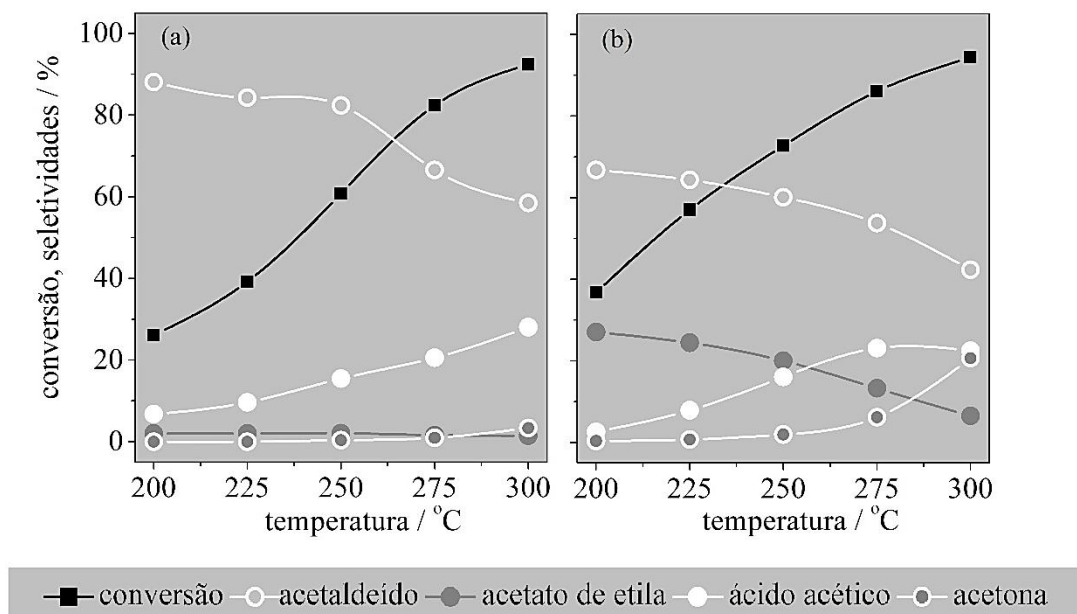
Figura 32 – Energia de Gibbs de formação de ácido acético a partir de etanol e água



Fonte: O autor, 2021.

Na seção 1.1, discutiu-se a importância da utilização da H_2O como reagente para a síntese do ácido acético a partir do etanol, como alternativa à utilização de O_2 . A mistura etanol/ O_2 é explosiva e essas limitações podem aumentar os custos do processo final. Por isso, os dois catalisadores foram testados com maior concentração de etanol, com valores acima dos limites de explosividade, utilizando H_2O como reagente. Os resultados destes testes estão expostos na Figura 33. Observa-se que as seletividades a ácido acético são menores do que as obtidas nos testes anteriores, com menor concentração de etanol como mostra a Tabela 10. Possivelmente, a alteração da proporção entre etanol e água (de 1/10 para 1/2) tenha influenciado o desempenho dos catalisadores. Como discutido anteriormente, a diminuição da concentração de água na carga reacional apresentou uma diminuição na conversão de etanol. Apesar disso, estes resultados mostram que reações com maiores concentrações de etanol são possíveis, utilizando água como reagente. Sem dúvida, podem ser feitas ainda alterações na formulação dos catalisadores, visando melhorar o desempenho dos mesmos.

Figura 33 – Resultados de teste catalítico dos catalisadores (a) CuZnAl e (b) CuZrAl. Composição de entrada, massa e vazão iguais a $N_2:H_2O:C_2H_5OH = 85:10:5$ % v/v, 300mg, 40 mLmin⁻¹, respectivamente



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 10 – Comparação da seletividade à ácido acético em relação a temperatura entre os resultados de testes catalíticos de maior e menor concentração de etanol.

catalisadores	razão etanol:água	seletividade à ácido acético em relação a temperatura /%				
		200°C	225°C	250°C	275°C	300°C
CuZnAl	1:10	24	44	52	31	11
	1:2	7	10	15	21	28
CuZrAl	1:10	6	19	38	57	58
	1:2	2	8	16	23	23

Fonte: O autor, 2021.

A partir dos resultados obtidos, pode se afirmar que o catalisador CuZnAl se mostrou mais ativo para a conversão de etanol. Já o catalisador CuZrAl se mostrou mais seletivo a ácido acético. O comportamento catalítico e o mecanismo pelo qual a reação ocorre são diretamente afetados pelas propriedades físico-químicas dos catalisadores. O mecanismo oxidativo está associado à presença das nanopartículas de ZnO, que promovem não só a dissociação da H₂O, mas também a oxidação do acetaldeído, gerando ácido acético, devido a labilidade do O da rede das nanopartículas de ZnO. Levando-se em consideração a literatura

apresentada em seções anteriores, acredita-se que essas reações ocorram na interface entre Cu e ZnO e da liga superficial de CuZn com ZnO. O mecanismo via acetato de etila é promovido pelos sítios ácidos e básicos do catalisador CuZrAl. O papel do Cu⁰ nesta reação é favorecer a desidrogenação do etanol a acetaldeído. Neste contexto, acredita-se que a presença da liga superficial CuZn e a maior presença de vacâncias de oxigênio no catalisador CuZnAl promova ainda mais essa reação, fazendo este catalisador mais ativo para esta primeira etapa da síntese do ácido acético. Sendo assim, os dados obtidos através desses resultados podem contribuir para a formulação de novos catalisadores, focando em um mecanismo específico, com o objetivo de preparar catalisadores mais ativos e seletivos para a síntese de ácido acético a partir de etanol e água.

4.3 Comportamento catalítico dos catalisadores oriundos da auricalcita

Foram preparados dois catalisadores à base de Cu e Zn, segundo o método de Fujitani e Nakamura (1998) visando obtenção da fase precursora auricalcita, que quando calcinada é capaz de gerar catalisadores com maior interação entre Cu e Zn (itens 1.2.2 e 1.2.5). As proporções esperadas (teores nominais) e o resultado da análise química por FRX para ambos os catalisadores após calcinação, estão expostos na Tabela 11. Estes resultados mostram que as proporções atingidas são muito próximas das nominais.

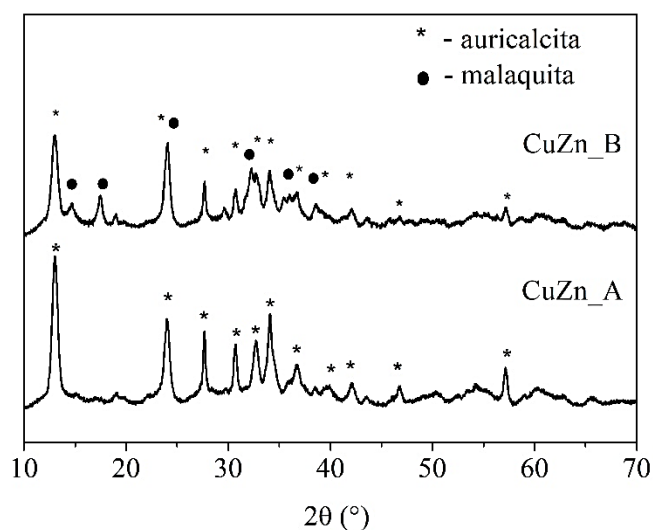
Tabela 11 – Catalisadores preparados a partir da auricalcita

Catalisador	Teor em massa % (nominal)		Teor em massa % (FRX)		Razão atômica (FRX)
	CuO	ZnO	CuO	ZnO	Cu/Zn
CuZn_A	50	50	52	48	1,1
CuZn_B	60	40	60	40	1,5

Fonte: O autor, 2021.

Os precursores desses materiais foram analisados por DRX, e os resultados podem ser observados na Figura 34.

Figura 34 – Difratomogramas dos precursores (*) auricalcita e (●) malaquita.



Fonte: O autor, 2021.

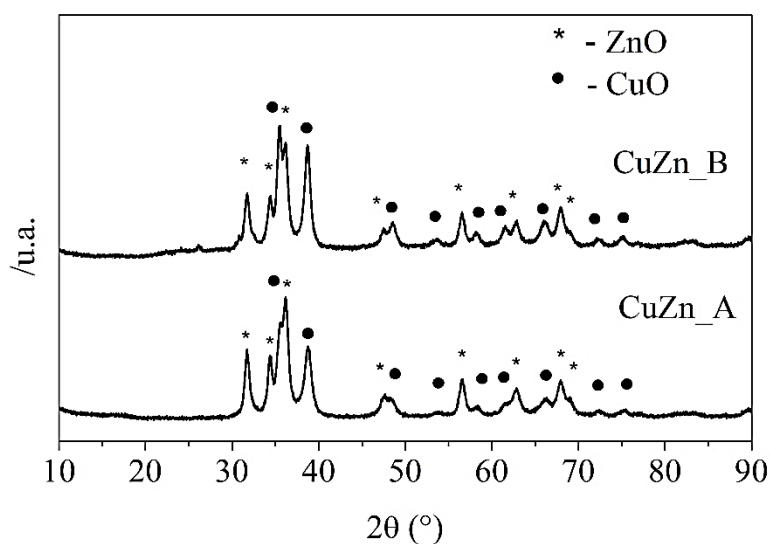
O precursor do catalisador CuZn_A apresentou somente a fase de auricalcita, um hidroxicarbonato de Cu e Zn, $((\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2)$. Já o precursor do CuZn_B apresentou não somente a fase de auricalcita, mas também a fase malaquita, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. A partir desses resultados, pode-se observar que quando a razão atômica Cu/Zn aumenta, a formação da fase malaquita é favorecida, resultando em uma mistura de fases. Esta observação está de acordo com outros resultados expostos na literatura (FUJITANI, 1998; MILLAR, 1998).

As Figuras 35 e 36 exibem os resultados de DRX dos catalisadores calcinados e reduzidos. A Tabela 12 apresenta um resumo qualitativo dos resultados de DRX. Os materiais calcinados apresentaram as fases de CuO e ZnO. Já os catalisadores reduzidos *in situ* apresentaram as fases de Cu^0 e ZnO.

Estes dados obtidos para os catalisadores reduzidos foram refinados pelo método de Rietveld e os resultados estão expostos na Tabela 13. Os dois catalisadores apresentaram alterações significativas nos parâmetros de rede do Cu^0 , quando comparados com um padrão de Cu^0 puro. O aumento do volume da célula do Cu^0 indica a inserção de átomos de Zn na estrutura cristalina deste metal. Assim, como discutido em relação aos resultados da seção 4.2, outros autores também observaram este comportamento, que foi atribuído à formação da liga superficial de CuZn (FUJITANI, 1998; SPENCER, 1999; GÜNTNER, 2001). Além disso, observou-se uma diminuição no tamanho dos cristais de Cu^0 , também para os dois catalisadores. É possível ainda observar a expansão da célula unitária do ZnO. Levando-se em consideração que o raio iônico do Cu^{2+} é menor do que o do Zn^{2+} , esperava-se que a célula

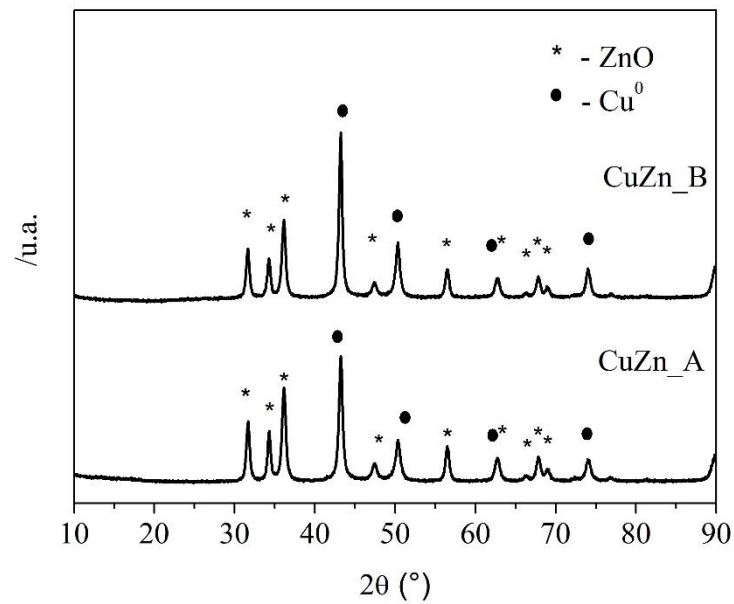
unitária do ZnO diminuísse (CULLITY, 1978; HAMMAD, 2013). Porém, alguns íons podem sofrer distorções significativas em seu raio quando substituídos na estrutura de outro sólido (SHANNON, 1976). Portanto, é possível que a inserção do Cu na estrutura do ZnO seja responsável pela expansão da célula. Estes resultados estão de acordo com a literatura, pois o preparo por coprecipitação favorece a formação de óxidos mistos (MCFARALAND, 2013), como já discutido anteriormente. Comparando estes resultados com os discutidos na seção 4.2, pode-se afirmar que a formação da fase precursora auricalcita favorece a inserção de Zn na estrutura do Cu, ou seja, a formação da liga superficial CuZn, já que a variação dos parâmetros de rede da fase do Cu⁰ dos catalisadores estudados em relação ao Cu⁰ padrão é maior para os catalisadores CuZn_A e CuZn_B do que para o CuZnAl.

Figura 35 – Difratomogramas dos catalisadores calcinados (*) ZnO e (●) CuO.



Fonte: O autor, 2021.

Figura 36 – Difratoogramas dos catalisadores reduzidos
 (*) ZnO e (●) Cu⁰



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 12 – Fases observadas nos resultados de DRX

Catalisador	precursor	calcinado	reduzido
CuZn_A	auricalcita	CuO; ZnO	Cu ⁰ ; ZnO
CuZn_B	auricalcita; malaquita	CuO; ZnO	Cu ⁰ ; ZnO

Legendas: ^a – [(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆]

^b – Cu₂CO₃(OH)₂

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 13 – Parâmetros cristalográficos dos catalisadores reduzidos, determinados pelo método de Rietveld.

Parâmetros cristalográficos		Cu referência	ZnO referência	CuZn_A	CuZn_B
GOF**		1,66	2,18	1,52	1,45
Rp***		2,09	5,74	2,60	2,44
Cu ⁰ – grupo espacial: Fm-3m					
Parâmetros de rede	a / Å	3,61480(3)	-	3,61741(16)	3,61731(15)
Volume da célula	/Å ³	47,2375(12)	-	47,3362(61)	47,3322(57)
Tamanho do cristalito (Cu ⁰)	/ nm	71,2(15)	-	12,295(68)	15,51(14)
ZnO – grupo espacial: P63mc					
Parâmetros de rede	a / Å	-	3,24915(12)	3,25200(18)	3,25182(18)
	c / Å	-	5,20921(21)	5,21360(32)	5,21306(34)
Volume da célula	/Å ³	-	47,6259(39)	47,7497(60)	47,7394(61)
Tamanho de cristalito (ZnO)	/ nm	-	15,99(21)	15,35(14)	15,36(17)

*Números entre parênteses representam os erros de ajuste.

**GOF = qualidade do ajuste (goodness of fit).

*** Rp = fator residual.

Fonte: O autor, 2021.

A partir desses dados, é possível quantificar a inserção de Zn na estrutura do Cu⁰. A lei de Vegard propõe que a relação entre os parâmetros de rede de uma solução sólida (por exemplo, uma liga metálica) e a concentração dos elementos envolvidos é linear (BOLLE, 1999; SIDOT, 2005; ZHANG, 2014), como mostra a equação [5], já adaptada aos materiais de interesse:

$$a_{Cu-Zn} = a_{Cu} + k_{Cu-Zn} * x_{Zn} \quad [5]$$

onde $a_{\text{Cu-Zn}}$ é o parâmetro de rede da solução sólida de Cu-Zn (liga metálica), a_{Cu} é o parâmetro de rede do metal puro, $k_{\text{Cu-Zn}}$ é um parâmetro característico da solução sólida Cu-Zn de valor 0.2265 \AA , e x_{Zn} é o teor de soluto, neste caso o Zn (BOLLE, 1999; SIDOT, 2005). De forma geral, a lei de Vegard apresenta desvios importantes. Sendo assim, muitos autores sugeriram alterações inserindo outros parâmetros, como por exemplo a densidade eletrônica dos elementos estudados. Apesar do exposto, a lei de Vegard é comumente utilizada como uma aproximação (ZHANG, 2014). Vale destacar que, neste caso específico, onde a estrutura cúbica α -(Cu-Zn) é termodinamicamente estável com grande quantidade de Zn como soluto (38%) a lei de Vegard descreve esta mistura de maneira satisfatória (SIDOT, 2005). Em relação à entrada do Cu no ZnO, por este sólido se afastar de um modelo de solução sólida ideal (já que o ZnO está disposto em uma estrutura hexagonal e não cúbica, como o Cu^0), além de trazer desvios importantes aos resultados, a complexidade dos cálculos fugiria do escopo deste trabalho. Porém, vale ressaltar que de fato foi observada a inserção de Cu na estrutura do ZnO.

Dessa forma, aplicando os resultados obtidos após o refinamento dos dados de DRX das fases de Cu^0 dos dois catalisadores e do padrão de Cu^0 , obtém-se os valores de teor de Zn na estrutura do Cu^0 , que é de aproximadamente 1% para os dois catalisadores. Tendo em vista a semelhança dos resultados e considerando o erro embutido nos cálculos de refinamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld, é possível afirmar que o Zn está distribuído de forma equivalente na estrutura do Cu^0 . Avaliando de forma mais concreta, pode-se dizer que qualitativamente, os sítios de Cu^0 são muito parecidos para ambos os catalisadores.

A Figura 37 apresenta os espectros de massa para $m/z = 2$, ou seja, relativo ao H_2 , gerados durante a TPD de H_2O . A Tabela 13 exibe a quantidade de H_2 gerada na mesma análise. Pode-se observar que os espectros de desorção de hidrogênio são similares. Porém, o espectro de massa do H_2 referente ao CuZn_A é mais intenso. Este catalisador gera praticamente o dobro de H_2 que o observado para o CuZn_B durante esta análise. Como visto anteriormente, a técnica de TPD de H_2O pode ser diretamente relacionada à capacidade do catalisador em dissociar a molécula de água. Portanto, estes resultados mostram que o CuZn_A apresenta um melhor desempenho para a reação de dissociação da água comparado ao CuZn_B. Como citado no item 1.2.2, tanto sítios metálicos quanto vacâncias de oxigênio são capazes de dissociar a molécula de água. Porém, como discutido nos resultados apresentados em 4.2, a contribuição das vacâncias para essa reação se mostra muito superior a do Cu metálico. Dessa forma, pode-se afirmar que o CuZn_A possui mais vacâncias de oxigênio que o CuZn_B. Como visto anteriormente, as vacâncias são associadas à presença de

ZnO na superfície e levando-se em consideração o efeito SMSI, comumente observado para catalisadores contendo Cu e Zn (GOGATE, 2019), é possível que a formação de maior quantidade de auricalcita no CuZn_A tenha intensificado este efeito. Portanto, além de possuir maior quantidade de ZnO em sua composição, o CuZn_A apresentaria também maior quantidade de ZnO na superfície do que os catalisadores CuZn_B e CuZnAl.

Os resultados de área metálica de Cu, obtidos pelo método de van der Grift (1991) estão expostos na Tabela 14. Apesar dos dois catalisadores possuírem quantidades diferentes de Cu na sua composição, ambos apresentam valores de área de Cu⁰ muito semelhantes.

A partir destes resultados, é possível fazer algumas considerações. Como visto anteriormente, Kuld et al. (2014) sugeriram que a técnica de titulação de N₂O apresentaria resultados superestimados de área metálica de Cu de catalisadores que contivessem óxidos com maior mobilidade de rede, ou seja, que formassem facilmente vacâncias de oxigênio, pois essa contribuição estaria indiretamente inserida nos cálculos em questão. Portanto, para calcular corretamente os valores de área de Cu⁰, é preciso calcular a quantidade de vacâncias de oxigênio para que esta seja subtraída dos valores superestimados obtidos pelo método de van der Grift (1991).

Logo, foram calculadas as quantidades das vacâncias de oxigênio para os dois catalisadores a partir dos dados de TPD de H₂O, como descrito no item 3.3.5, baseado na relação equimolar do H₂ gerado e a quantidade de vacâncias, como mostra a equação (19). Assim, descontando os valores de quantidade de vacâncias de oxigênio nos cálculos propostos por van der Grift (1991), detalhados no item 3.3.3, são obtidos valores corrigidos de área de Cu⁰, também expostos na Tabela 14.



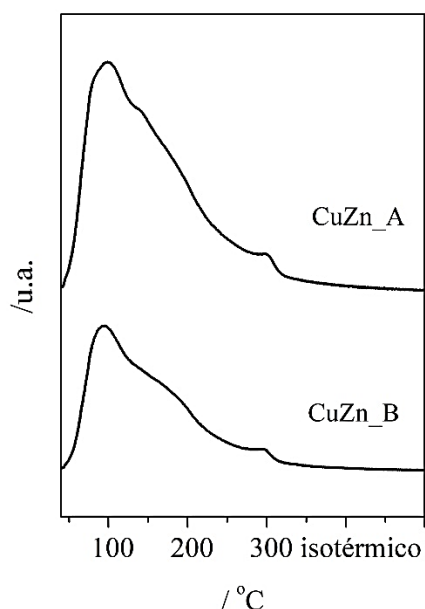
Observou-se que, mesmo após as correções, os dois catalisadores apresentaram valores de área metálica de Cu muito semelhantes. Isso indica que a quantidade de Cu⁰ na superfície não está diretamente ligada à quantidade de Cu no sistema como um todo, tendo em vista que os catalisadores possuem teores diferentes de Cu na sua composição. Dessa forma, é possível que a formação de uma fase precursora possuindo somente auricalcita seja capaz de gerar um catalisador com maior área metálica de Cu⁰, como visto na literatura (FUJITANI, 1998; BEHRENS, 2012).

Tabela 14 – Área metálica de Cu obtida pelo método de Van der Grift (1991), área metálica de Cu corrigida e quantidade de H₂ gerado durante a TPD de H₂O.

Catalisador	Área metálica de Cu ⁰ (van der Grift) (m ² Cu _{gcat} ⁻¹)	Área metálica de Cu ⁰ corrigida (m ² Cu _{gcat} ⁻¹)	H ₂ gerado (μmol _{gcat} ⁻¹)
CuZn_A	43	34	120
CuZn_B	40	34	62

Fonte: O autor, 2021.

Figura 37 – H₂ gerado durante a TPD de H₂O



Fonte: O autor, 2021.

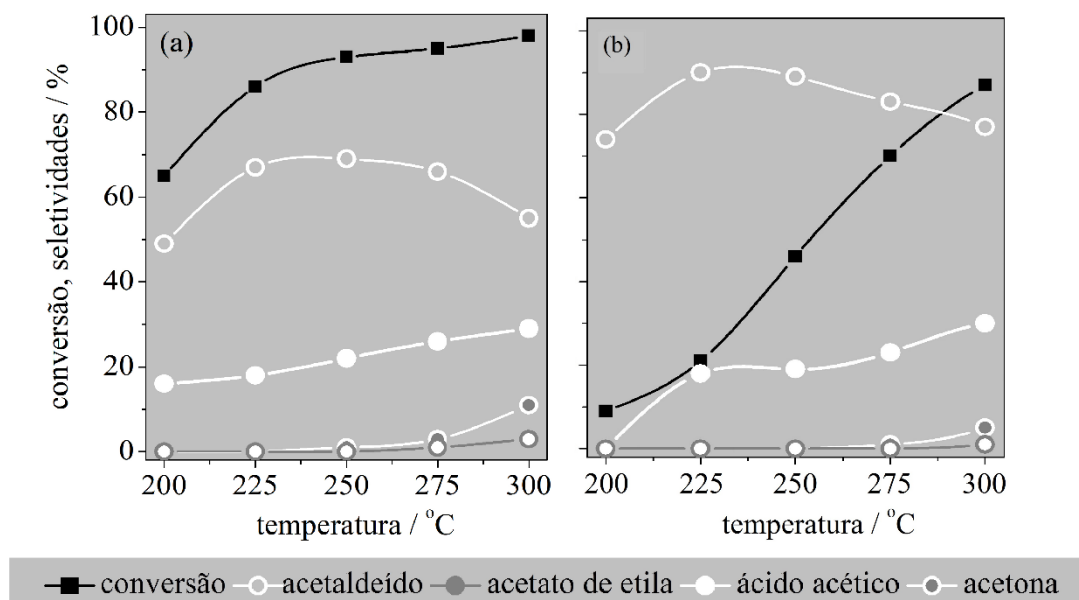
Comparando os resultados de DRX, área de Cu⁰ e TPD de água destes catalisadores com os estudados na seção 4.2, observa-se que os catalisadores oriundos da auricalcita apresentam uma liga superficial de CuZn com maior quantidade de Zn em sua composição, já que a expansão da célula unitária de Cu é mais pronunciada para CuZn_A e CuZn_B, do que para o CuZnAl. Vale destacar que os catalisadores estudados neste tópico apresentaram maior área metálica de Cu comparado aos 14 m²Cu_{gcat}⁻¹ obtidos para os catalisadores CuZnAl e CuZrAl, e um melhor desempenho para a reação de dissociação da água, conseqüentemente, maior quantidade de vacâncias de oxigênio. Cabe ressaltar que os perfis de geração de H₂ a partir de água dos catalisadores descritos nas seções 4.2 e 4.3 são diferentes. Analisando

estes espectros, pode-se inferir que os catalisadores oriundos da auricalcita são mais ativos para a dissociação da água, pois esta reação ocorre em temperaturas mais baixas. Neste caso, é possível que a entrada de Cu na estrutura do ZnO para os catalisadores CuZn_A e CuZn_B tenha sido fundamental na formação das vacâncias de oxigênio, tendo em vista que a substituição de átomos dentro de uma estrutura cristalina causa distorções importantes, gerando defeitos (SHANNON, 1976; MCFARLAND, 2013). Estes resultados são interessantes pois mostram que a formação da fase auricalcita é fundamental para promover as propriedades em questão.

A Figura 38 apresenta os resultados dos testes catalíticos dos catalisadores CuZn_A e CuZn_B. A conversão de etanol sobre o CuZn_A é maior em toda a faixa de temperatura do que sobre o CuZn_B, mostrando que o catalisador da série A é mais ativo do que o catalisador B. O acetaldeído é o principal produto da reação, para os dois catalisadores. Em ambos os casos, a seletividade ao aldeído aumenta com o aumento de temperatura de 200°C para 225°C. Para o CuZn_A, a seletividade ao acetaldeído permanece relativamente a mesma até cair quando a temperatura atinge 300°C. Já para o CuZn_B, a partir de 250°C, a seletividade deste aldeído diminui com o aumento da temperatura. A partir de 200°C já é possível observar a formação de ácido acético. Com o aumento da temperatura, a seletividade a esse composto aumenta, atingindo valores próximos a 30%, para ambos os catalisadores. Vale ressaltar que a diminuição da seletividade ao acetaldeído pode estar associada ao consumo deste intermediário, gerando tanto ácido acético como acetona, como discutido anteriormente. A formação desta cetona é observada para os dois catalisadores a 300°C, porém em maior quantidade para o CuZn_A.

Realizando uma análise mais detalhada desses desempenhos, a conversão estaria inicialmente associada à primeira etapa da reação, que seria a desidrogenação do etanol a acetaldeído. Como visto no item 1.2.1, um dos sítios ativos para esta reação seria o sítio metálico, sendo o Cu^0 , ou até mesmo a liga CuZn. Porém, considerando que os dois catalisadores apresentam a mesma área metálica de Cu e a mesma proporção de Zn inserido na estrutura do Cu^0 , ou seja, a mesma liga de CuZn em relação à qualidade do sítio, esperava-se que o desempenho na reação de desidrogenação de etanol a acetaldeído fosse semelhante para ambos os catalisadores, o que não acontece. Como visto também no item 1.2.1 e segundo Dai e Ren (2003), a conversão de equilíbrio desta reação ficaria em torno de 20% a 200°C (Figura 9). Entretanto, para o CuZn_A, o valor de conversão de etanol atinge 60% a 200°C. Assim, é possível afirmar que outra reação seria predominante, como por exemplo a desidrogenação oxidativa de etanol.

Figura 38 – Resultados de conversão de etanol e seletividade de produtos em função da temperatura sobre os catalisadores (a) CuZn_A, (b) CuZn_B. Composição de entrada, massa e vazão são iguais a $N_2:H_2O:C_2H_5OH = 89:10:1$ % vol, 300 mg, 40 mLmin⁻¹, respectivamente.



Fonte: O autor, 2021.

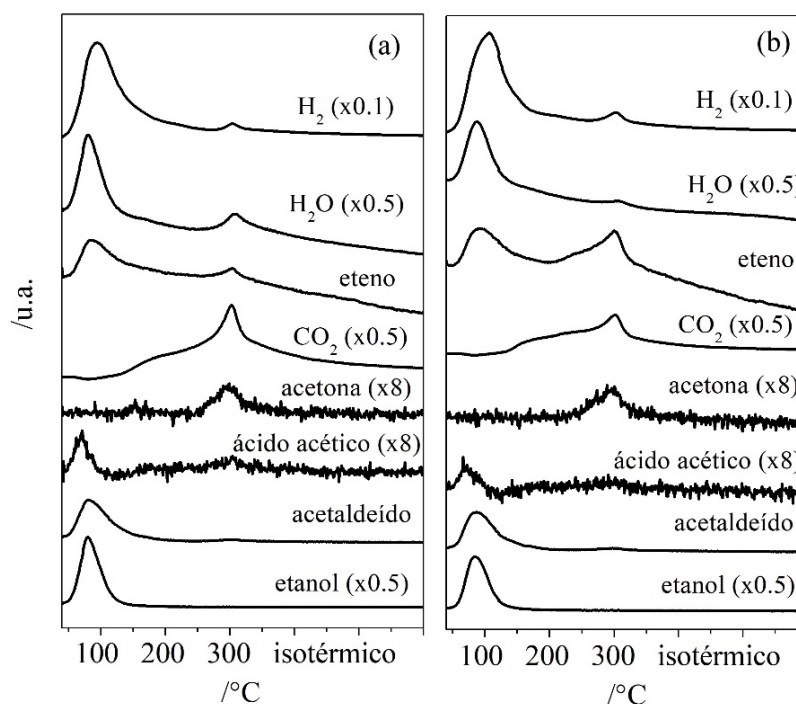
Segundo Lima et al. (2021), o mecanismo da desidrogenação oxidativa do etanol é descrito da seguinte forma: primeiramente, o etóxido é formado a partir da abstração do H da OH da molécula de etanol; posteriormente, o acetaldeído é formado a partir da abstração do α -H por sítios básicos fortes, sendo esta a etapa limitante da reação; por fim, a H_2O é desorvida, formando uma vacância de oxigênio. De acordo com a literatura (DI COSIMO, 1998; GANDUGLIA-PIROVANO, 2015) sítios básicos são sítios ativos para a desidrogenação oxidativa, e de fato, vacâncias de oxigênio são sítios básicos fortes (METIU, 2012). Chagas et al. (2019) sugeriram que as vacâncias de oxigênio atuam como sítios básicos de Brønsted na reação de desidrogenação oxidativa do etanol. Dessa forma, as vacâncias são não somente produto desta reação, mas também são sítios muito relevantes para que esta reação ocorra.

Então, comparando os testes dos catalisadores oriundos da auricalcita, é possível inferir que as vacâncias de oxigênio interferem na atividade desses catalisadores. O catalisador CuZn_A possui mais vacâncias do que o catalisador CuZn_B, o que

provavelmente promove a reação de desidrogenação oxidativa do etanol, deixando-o mais ativo principalmente em temperaturas mais baixas.

Os espectros de massa obtidos durante a TPD de etanol dos catalisadores CuZn_A e CuZn_B estão expostos na Figura 39. Os dois catalisadores apresentam perfis de dessorção muito semelhantes. Observa-se um pico de dessorção de H₂ a baixas temperaturas, que pode ser associado à desidrogenação do etanol a acetaldeído. Vale ressaltar que durante a adsorção de etanol, a 40°C, já foram observados picos de dessorção de H₂, indicando que a geração de acetaldeído ocorre rapidamente para estes catalisadores. A dessorção deste aldeído também é observada a baixas temperaturas, juntamente com um pico de dessorção de etanol não consumido. É possível observar a temperaturas abaixo de 100°C e, posteriormente, em 300°C, a formação de eteno e água, que pode ser associada à reação de desidratação do etanol. Cabe ressaltar que, assim como discutido no item 4.2, esta análise possui condições diferentes dos testes catalíticos, podendo então ser observada a formação de produtos diferentes. Também são observados picos de dessorção de ácido acético para os dois catalisadores, sendo um pico bem definido a temperaturas próximas a 80°C, e uma inflexão a 300°C. Também em temperaturas próximas a 300°C, observa-se a formação de acetona, juntamente com a dessorção de coprodutos da reação de cetonização a partir de etanol e água, ou seja, CO₂ e H₂ (RODRIGUES, 2013). Estes resultados apresentam semelhanças importantes aos observados para o catalisador CuZnAl, discutidos na seção 4.2. Nas temperaturas em que ocorre a reação de desidratação do etanol, os dois catalisadores são capazes de dissociar a molécula de água. Dessa forma, baseando-se no modelo proposto ao final da seção 4.2, é possível que o oxigênio gerado nessa reação seja responsável pela oxidação de acetaldeído ainda adsorvido, gerando ácido acético e acetona. Esses dados, assim como os observados a partir da análise de TPD de H₂O, indicam que a reação de síntese do ácido acético a partir de etanol e água ocorre através do mecanismo oxidativo sobre os catalisadores CuZn_A e CuZn_B. Cabe destacar, também, que tanto H₂ e H₂O podem ser gerados por caminhos diferentes. Como discutido anteriormente, a desidrogenação do etanol a acetaldeído pode ocorrer sobre o Cu⁰, ou a liga CuZn, mas também sobre a vacância de oxigênio, gerando também H₂. Além disso, o H₂ pode ser formado também a partir da dissociação da água, gerada a partir reação de desidratação do etanol. Levando em consideração que a vacância estaria ocupada após da dissociação da água, moléculas de etanol ainda adsorvidas podem ser transformadas em acetaldeído através da desidrogenação oxidativa, gerando também H₂O.

Figura 39 – Resultados de TPD de etanol dos catalisadores (a) CuZn_A e (b) CuZn_B



Fonte: O autor, 2021.

Os resultados obtidos com catalisadores oriundos da auricalcita apresentam contrastes interessantes quando relacionados aos resultados da seção 4.2. Como visto anteriormente, os catalisadores CuZn_A e CuZn_B apresentam maior área metálica de Cu, maior formação da liga superficial CuZn, maior quantidade de vacâncias de oxigênio que o catalisador CuZnAl e melhor desempenho na reação de dissociação da água. Dessa forma, esperava-se que a atividade dos catalisadores oriundos da auricalcita fosse maior do que a observada para o CuZnAl. Além disso, como visto nos resultados de TPD de etanol, nota-se que a formação de ácido acético nos catalisadores A e B ocorre em temperaturas mais baixas do que as observadas para o catalisador CuZnAl, indicando que a formação do ácido seria mais favorecida sobre os catalisadores oriundos da auricalcita. No entanto, os resultados dos testes catalíticos mostraram que o CuZnAl é ligeiramente mais ativo e seletivo ao ácido acético do que os catalisadores CuZn_A e CuZn_B. Sendo assim, tendo em vista que estes catalisadores apresentam propriedades físico-químicas que promoveriam as etapas de desidrogenação do etanol e oxidação do acetaldeído, é possível que estas não sejam as etapas limitantes dessa reação.

Voss et al. (2011) sugerem que a dissociação da água é uma etapa importante para a síntese de ácido acético a partir de etanol e água. Porém, segundo os autores, a etapa limitante

seria a oxidação do acetaldeído (VOSS, 2011). Isso porque este aldeído se desorve muito rapidamente após a sua formação (INUI, 2004; VOSS, 2011), sendo provável que a desorção ocorra mais rapidamente que sua oxidação (VOSS, 2011). No entanto, Inui et al. (2004) sugeriram que o acetaldeído se adsorve sobre sítios ácidos. Neste contexto, é possível que o catalisador CuZnAl possua mais sítios ácidos do que os catalisadores CuZn_A e CuZn_B, e por isso seja capaz de manter o acetaldeído adsorvido para que a reação de oxidação a ácido acético ocorra. Mesmo apresentando menor área metálica de Cu e menor quantidade de vacâncias, a capacidade do CuZnAl de manter o aldeído adsorvido pode promover a síntese de ácido acético. A presença de sítios ácidos neste catalisador pode estar associada a presença do Al_2O_3 (DI COSIMO, 2000).

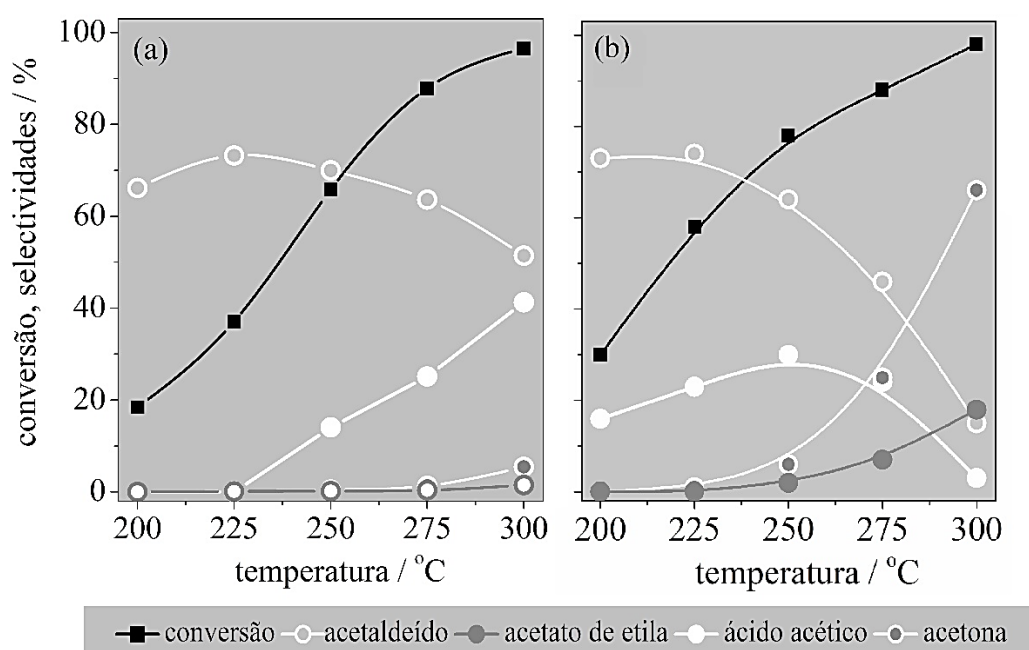
Visando verificar se o aumento da quantidade de sítios ácidos de CuZn_A influenciaria no desempenho deste catalisador na síntese de ácido acético, foram preparados dois novos catalisadores seguindo o mesmo procedimento de preparo do CuZn_A. Adicionaram-se $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ na solução contendo os sais precursores, de forma a se obter um total de 3% m/m de Al_2O_3 ou 3% m/m de ZrO_2 nos novos catalisadores que foram denominados CuZnAl_A e CuZnZr_A, respectivamente.

Os resultados de teste catalítico dos catalisadores CuZnAl_A e CuZnZr_A estão expostos na Figura 40. Observa-se que, nos dois casos, a conversão de etanol aumenta com a temperatura, alcançando 100% a 300°C. O catalisador contendo Zr é mais ativo que o catalisador de Al. Mais uma vez, o acetaldeído aparece como o principal produto desta reação em quase toda a faixa de temperatura, para ambos os catalisadores. Com o aumento da temperatura, a seletividade deste aldeído diminui, indicando que ele está sendo consumido. No catalisador CuZnAl_A, o ácido acético é formado a partir de 250°C, alcançando a seletividade de 44% à 300°C. Já para o CuZnZr_A, o ácido acético é formado em temperaturas mais baixas, a partir de 200°C. Com o aumento da temperatura, a seletividade a este ácido aumenta até um máximo em 250°C e em seguida diminui. A partir desta temperatura, a síntese da acetona é favorecida, sendo este o produto de maior seletividade à 300°C, superando o acetaldeído.

Comparando estes resultados com os obtidos para os catalisadores CuZn_A e CuZn_B, observa-se que a conversão de etanol apresentou valores intermediários para o CuZnAl_A e CuZnZr_A em relação aos demais, ou seja, são menores que a conversão obtida sobre o CuZn_A e maiores do que a obtida sobre o CuZn_B. Em relação à seletividade a ácido acético, o catalisador contendo Al se mostrou mais promissor. Apesar disso, este produto só é formado em temperaturas mais altas do que às observadas nos demais

catalisadores. O catalisador CuZnZr_A, por sua vez, apresentou um comportamento diferente dos demais, já que a síntese da acetona foi mais favorecida sobre este catalisador. Isto pode estar associado às propriedades básicas do ZrO_2 , que são características determinantes na etapa de condensação dos intermediários acetato gerando acetona (RODRIGUES, 2013). Neste contexto, cabe ressaltar a análise desses últimos catalisadores se referem a testes preliminares e que na ausência de técnicas de caracterização neste momento, é impossível aprofundar a discussão sobre esses materiais.

Figura 40 – Resultados de conversão de etanol e seletividade de produtos em função da temperatura sobre os catalisadores (a) CuZnAl_A e (b) CuZnZr_A. Composição de entrada, massa e vazão são iguais a $N_2:H_2O:C_2H_5OH = 89:10:1$ % vol, 300mg, 40 mLmin⁻¹, respectivamente.

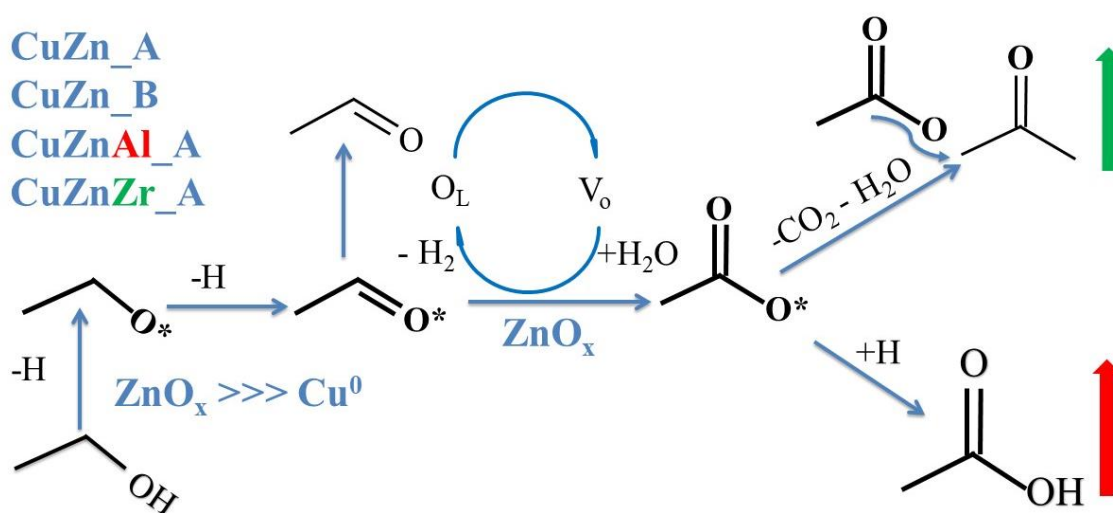


Fonte: O autor, 2021.

Em resumo, os catalisadores CuZn_A e CuZn_B foram sintetizados a partir da formação da auricalcita com o intuito de preparar catalisadores mais ativos e seletivos à síntese do ácido acético a partir de etanol e água, via o mecanismo oxidativo, como mostra a Figura 41. De fato, estes materiais possuem as propriedades físico-químicas necessárias para que o mecanismo de oxidação ocorra. Contudo, aparentemente, a velocidade de dessorção do acetaldeído é maior que velocidade da oxidação do mesmo, devido à baixa quantidade de sítios ácidos desses catalisadores. Dessa forma, a inserção de óxidos com características

ácidas, como Al_2O_3 e ZrO_2 faz com que o acetaldeído permaneça adsorvido, promovendo assim sua oxidação. No caso do catalisador CuZnAl_A , a inserção de Al se traduziu diretamente no aumento da seletividade a ácido acético. Em relação ao CuZnZr_A , a inserção de ZrO_2 introduziu não só sítios ácidos, mas também sítios básicos à superfície, promovendo então a síntese da acetona ao invés da síntese do ácido acético.

Figura 41 – Síntese do ácido acético a partir de etanol e água sobre os catalisadores oriundos da auricalcita.



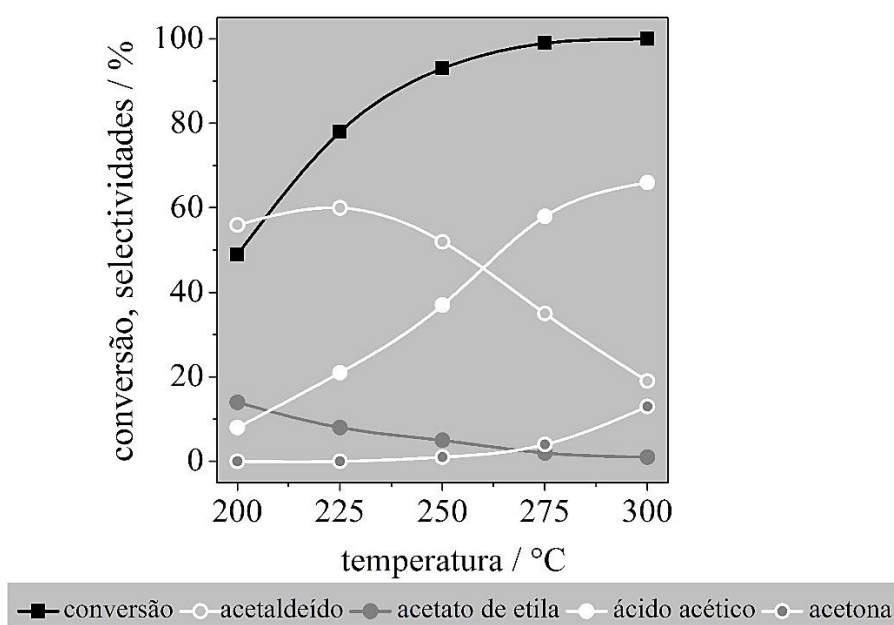
Fonte: O autor, 2021.

4.4 Comportamento catalítico do catalisador CuZnZrAl

Para finalizar, ainda de forma exploratória, foi realizado o teste catalítico de transformação do etanol em presença de água utilizando o catalisador CuZnZrAl de composição igual a $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 48:10:30:12$, como mostra a Figura 42. Assim como outros catalisadores estudados nas seções anteriores, a conversão de etanol aumenta com a temperatura. Além disso, o acetaldeído é o principal produto desta reação a baixas temperaturas, mas é consumido com o aumento da temperatura. Os valores de seletividade a ácido acético aumentaram com a temperatura, atingindo 66% a 300°C . Vale ressaltar que são observados também acetato de etila e acetona como subprodutos desta reação. Este catalisador se mostra muito promissor, pois apresenta a maior seletividade a ácido acético dentre os catalisadores estudados neste trabalho. Além disso, a presença dos óxidos ZnO e ZrO_2 pode

promover os dois mecanismos identificados na seção 4.2, simultaneamente. Dessa forma, novos catalisadores de Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃, com composições diferentes podem ser preparados e estudados de forma a se entender qual característica confere esse melhor desempenho em relação aos demais.

Figura 42 – Resultados de conversão de etanol e seletividade de produtos em função da temperatura sobre o catalisador CuZnZrAl. Composição de entrada, massa e vazão são iguais a N₂:H₂O:C₂H₅OH = 89:10:1 % vol, 300mg, 40 mLmin⁻¹, respectivamente.



Fonte: O autor, 2019.

5 CONCLUSÕES

Os catalisadores CuZnAl e CuZrAl se mostraram ativos e seletivos na síntese de ácido acético a partir de etanol e água. A partir da determinação das propriedades físico-químicas destes catalisadores foi possível identificar dois mecanismos reacionais para esta síntese. Observou-se que a capacidade de dissociar a água, associada principalmente às vacâncias de oxigênio do ZnO, faz com que a reação de síntese do ácido acético ocorra através do mecanismo oxidativo do tipo MvK, sendo a água o agente oxidante. Por outro lado, a presença de sítios ácidos e básicos nos catalisadores à base de ZrO₂ promove reações de condensação que levam à síntese do ácido acético a partir da hidrólise do acetato de etila, intermediário da reação. O estudo de catalisadores oriundos da auricalcita mostrou uma forte interação entre Cu e ZnO, resultando numa alta concentração de vacâncias de oxigênio, bom desempenho na dissociação da água e na geração de acetaldeído. Além disso, verifica-se que a auricalcita promove um aumento na área metálica de cobre e na formação da liga superficial CuZn, quando comparada com sistemas oriundos de outros precursores, como a hidrotalcita, malaquita e hidrozincita. Os resultados relativos aos catalisadores de auricalcita mostraram ainda que a acidez do material tem um papel importante na etapa de oxidação do acetaldeído. Foi possível inferir que a etapa lenta do processo é a oxidação do acetaldeído e que a dessorção do aldeído é mais rápida que a sua oxidação. Dessa forma, a inserção do Al₂O₃ nos catalisadores de Cu/ZnO oriundos da auricalcita se mostrou uma alternativa promissora pois possibilita o aumento da seletividade ao ácido acético nesse sistema. Finalmente, cabe destacar que o catalisador contendo Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ é o mais seletivo a ácido acético dentre todos os catalisadores estudados, e é possível que, otimizando a sua composição e promovendo a interação Cu-ZnO, este catalisador se torne ainda mais promissor, devido à sua capacidade de fazer com que a reação ocorra através dos dois mecanismos simultaneamente. O estudo de catalisadores à base de Cu, Zn, Zr e Al contendo ou não aditivos e promotores deve gerar informações adicionais que permitam a descrição mais completa da reação em questão. Este conjunto de dados, possivelmente, complementarás as bases para o projeto de catalisadores ativos, seletivos e estáveis na reação de interesse.

REFERÊNCIAS

ABBAS, I.; KIM, H.; SHIN, C.-H.; YOON, C.; JUNG, K.-D. Differences in bifunctionality of ZnO and ZrO₂ in Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts in hydrogenation of carbon oxides for methanol synthesis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 258, p.117971, 2019.

AGÊNCIA BRASIL. Etanol deve alcançar recorde de produção com 33,14 bilhões de litros, 23 de abril de 2019. Disponível em <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2019-04/etanol-deve-alcancar-recorde-de-producao-com-3358-bilhoes-de-litros>>. Acesso em: 22 de nov. 2019.

ÁGUILA, G.; GUERRERO, S.; ARAYA, P. Influence of the crystalline structure of ZrO₂ on the activity of Cu/ZrO₂ catalysts on the water gas shift reaction, *Catalysis Communications*, v. 9, p. 2550–2554, 2008.

ANUÁRIO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA. São Paulo: Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM, 1967-2018.

ARANIFARD, S.; AMMAL, S. C.; 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. 52 f. 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.

BALTES, C.; VUKOJEVIC, S.; SCHÜTH, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis, *Journal of Catalysis*, v. 258, p. 334–344, 2008.

BEHRENS, M. Coprecipitation: An excellent tool for the synthesis of supported metal catalysts – From the understanding of the well-known recipes to new materials, *Catalysis Today*, v. 246, p. 46–54, 2015.

BEHRENS, M. Promoting the Synthesis of Methanol: Understanding the Requirements for an Industrial Catalyst for the Conversion of CO₂, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 55, p. 14906 – 14908, 2016.

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.

BIESINGER, M. C.; LAU, L. W. M.; GERSON, A. R.; SMART, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.*, v. 257, p. 887–898, 2010.

BLANCO, H.; LIMA, S. H.; RODRIGUES, V. O.; PALACIO, L. A.; FARO, A. C. Copper-manganese catalysts with high activity for methanol synthesis, *Applied Catalysis A, General*, v. 579, p. 65–74, 2019.

BOLLE, B.; TIDU, A.; HEIZMANN, J. J. X-ray diffraction study of concentration depth profiles of binary alloy coatings during thermal diffusion: application to brass coating, *J. Appl. Cryst.*, v. 32, p. 27-35, 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.

BUSCA, G.; COSTANTINO, U.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; RESINI, C.; SISANI, M. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 5356-5366, 2010.

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.

CARVALHO, M. C. N. A.; PASSOS, F. B.; SCHMAL, M. Quantification of metallic area of high dispersed copper on ZSM-5 catalyst by TPD of H₂, *Catalysis Communications*, v. 3, p. 503–509, 2002.

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

CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA E MATERIAIS, *Eletrificação de Veículos e o Futuro do Etanol Combustível no Brasil*, 2018.

CEZAR, J. C.; SOUZA-NETO, N. M.; PIAMONTEZE, C.; TAMURA, E.; GARCIA, F.; CARVALHO, E. J.; NEUESCHWANDER, R. T.; RAMOS, A. Y.; TOLENTINO, H. C. N.; CANEIRO, A.; MASSA, N. E.; MARTINEZ-LOPE, M. J.; ALONSO, J. A.; ITIÉ, J.-P. Energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy at LNLS: investigation on strongly correlated metal oxides, *J. Synchrotron Rad.*, v. 17, p. 93-102, 2010.

CHAGAS, L. H.; ZONETTI, P. C.; MATHEUS, C. R. V.; RABELLO, C. R. K; ALVES, O. C.; APPEL, L. G. The Role of the Oxygen Vacancies in the Synthesis of 1,3-Butadiene from Ethanol, *ChemCatChem*, v. 11, p. 1-9, 2019.

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.

CHEN, C.; RUAN, C.; ZHAN, Y.; LIN, X.; ZHENG, Q.; WEI, K. The significant role of oxygen vacancy in Cu/ZrO₂ catalyst for enhancing water gas-shift performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 317-324, 2014.

CHEN, D.; MAO, D.; WANG, G.; GUO, X.; YU, J. CO₂ hydrogenation to methanol over CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst prepared by polymeric precursor method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 89, p. 686–699, 2019.

CHU, X.; LIU, J.; SUN, B.; DAI, R.; PEI, Y.; QIAO, M.; FAN, K. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on Co/ZnO catalysts prepared by the coprecipitation method, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 335, p. 129–135, 2011.

COMEX STAT. *Dados de importação e exportação de ácido acético*. Disponível em <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 12 set. 2019.

CONESA, J. M.; MORALES, M.V.; LÓPEZ-OLMOS, C.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. Comparative study of Cu, Ag and Ag-Cu catalysts over graphite in the ethanol dehydrogenation reaction: Catalytic activity, deactivation and regeneration, *Applied Catalysis A, General*, v. 576, p. 54–64, 2019.

CULLITY, B. D. *Elements of x-ray diffraction*. 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

DAI, W.; REN, L. Dehydrogenation of alcohols, *Handbook of heterogeneous catalysis*, v.7, p.3256-3265, 2003.

DI COSIMO, J. I.; APESTEGUÍA, C. R.; GINÉS, M. J. L.; IGLESIA, E.; Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on Mg_yAlO_x catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 190, p. 261–275, 2000.

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

ELÉTRICO Chevrolet Bolt começa a ser vendido no Brasil em outubro por R\$ 175 mil. Disponível em <<https://g1.globo.com/carros/noticia/2019/05/24/eletrico-chevrolet-bolt-comeca-a-ser-vendido-no-brasil-em-outubro-por-r-175-mil.ghtml>>. Acesso em: 16 set. 2019.

ERDIWANSYAH; MAMAT, R.; SANI, M.S.M.; SUDHAKAR, K.; ASEP KADAROHMAN; SARDJONO, R.E. An overview of higher alcohol and biodiesel as alternative fuels in engines, *Energy Reports*, v. 5, p. 467–479, 2019.

ESTIGARRÍBIA, J. Confirma os carros elétricos que chegam ao Brasil em 2020, *Exame*, 2020. Disponível em: <<https://exame.com/negocios/confirma-os-carros-eletricos-que-chegam-ao-brasil-em-2020/>>. Acesso em: 31 ago. 2020.

FANG, X.; MEN, Y.; WU, F.; ZHAO, Q.; SINGH, R.; XIAO, P.; DUA, T.; WEBLEY, P. A. Improved methanol yield and selectivity from CO₂ hydrogenation using a novel Cu-ZnO-ZrO₂ catalyst supported on Mg-Al layered double hydroxide (LDH), *Journal of CO₂ Utilization*, v. 29, p. 57–64, 2019.

FICHTL, M. B.; SCHUMANN, J.; KASATKIN, I.; JACOBSEN, N.; BEHRENS, M.; SCHÖGL, R.; MUHLER, M.; HINRICHSEN, O. Counting of Oxygen Defects versus Metal

Surface Sites in Methanol Synthesis Catalysts by Different Probe Molecules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 53, p. 7043–7047, 2014.

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

FREITAS, I.; 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.

GANDUGLIA-PIROVANO, M. V., The non-innocent role of cerium oxide in heterogeneous catalysis: A theoretical perspective, *Catalysis Today*, v. 253, p. 20–32, 2015.

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.

GERRARD, P. Acetic Acid, Europe Chemical Profile, *ICIS Chemical Business*, 2020.

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.

GOGATE, M. R. Methanol synthesis revisited: The nature of the active site of Cu in industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst and Cu-Zn synergy, *Petroleum Science and Technology*, v. 37, p. 671–678, 2019.

GONZALEZ, G. G. *Ácido acético a partir de etanol na ausência de O₂ sobre catalisadores de Cu, ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃*. 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

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.

GÜNTER, M.M.; RESSLER, T.; BEMS, B.; BÜSCHER, C.; GENGER, T.; HINRICHSNB, O.; MUHLER, M.; SCHLÖGL, R. Implication of the microstructure of binary Cu/ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis, *Catalysis Letters*, v. 71, p. 37-44, 2001.

HAMMAD, T. M.; SALEM, J. K.; HARRISON, R. G.; HEMPELMANN R.; HEJAZY N. K. Optical and magnetic properties of Cu-doped ZnO nanoparticles, *J Mater Sci: Mater Electron* v. 24, p. 2846–2852, 2013.

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.; 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.

JØRGENSEN, B.; KRISTENSEN, S. B.; KUNOV-KRUSE, A. J.; FEHRMANN, R.; CHRISTENSEN, C. H.; RIISAGER, A. Gas-Phase Oxidation of Aqueous Ethanol by Nanoparticle Vanadia/Anatase Catalysts, *Topics in Catalysis*, v. 52, p. 253–257, 2009.

KATTEL, S.; RAMÍREZ, P. J.; CHEN, J. G.; RODRIGUEZ, J. A.; LIU, P. Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts, *Science*, v. 355, p. 1296–1299, 2017.

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

KO, J. B.; BAE, C. M.; JUNG, Y. S.; KIM, D. H. Cu–ZrO₂ catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures, *Catalysis Letters*, v. 105, p. 157–161, 2005.

KOWALIK, P.; ANTONIAK-JURAK, K.; BICKI, R.; PRÓCHNIAK, W.; WIERCIOCH, P.; MICHALSKA, K. The alcohol-modified CuZnAl hydroxycarbonate synthesis as a convenient preparation route of high activity Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for WGS, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, p. 913–922, 2019.

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.; CONRADSEN, C.; MOSES, P. G.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J. Quantification of Zinc Atoms in a Surface Alloy on Copper in an Industrial-Type Methanol Synthesis Catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 53, p. 5941–5945, 2014.

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.

KURTZ, M.; STRUNK, J.; HINRICHSEN, O.; MUHLER, M.; FINK, K.; MEYER, B.; WÖLL, C. Active Sites on Oxide Surfaces: ZnO-Catalyzed Synthesis of Methanol from CO and H₂, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 44, p. 2790–2794, 2005.

LEE, H. Acetic Acid, Asia Chemical Profile, *ICIS Chemical Business*, 2019.

LETICHEVSKY, S.; ZONETTI, P. C.; REIS, P. P. P.; CELNIK, J.; RABELLO, C. R. K.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. The role of m-ZrO₂ in the selective oxidation of ethanol to acetic acid employing PdO/m-ZrO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 410, p. 177-183, 2015.

LI, X.; IGLESIA, E. Selective Catalytic Oxidation of Ethanol to Acetic Acid on Dispersed Mo-V-Nb Mixed Oxides, *Chemistry European Journal*, v. 13, p. 9324 – 9330, 2007.

LIANG, C.; HU, X.; WEI, T.; JIA, P.; ZHANG, Z.; DONG, D.; ZHANG, S.; LIU, Q.; HU, G. Methanation of CO₂ over Ni/Al₂O₃ modified with alkaline earth metals: Impacts of oxygen vacancies on catalytic activity, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, p. 8197-8213, 2019.

LIMA, A. F. F.; ZONETTI, P. C.; RODRIGUES, C. P.; APPEL, L. G. The first step of the propylene generation from renewable raw material: Acetone from ethanol employing CeO₂ doped by Ag. *Catalysis Today*, v. 279, p. 252-259, 2017.

LOPES, D. P.; ZOTIN, F. M. Z.; PALACIO, L. A. Copper-nickel catalysts from hydrotalcite precursors: The performance in NO reduction by CO, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 237, p. 327–338, 2018.

MAHAPATRA, M.; GUTIÉRREZ, R. A.; KANG, J.; RUI, N.; HAMLYN, R.; LIU, Z.; OROZCO, I.; RAMÍREZ, P. J.; SENANAYAKE, S. D.; RODRIGUEZ, J. A. The behavior of inverse oxide/metal catalysts: CO oxidation and water-gas shift reactions over ZnO/Cu(111) surfaces, *Surface Science*, v. 681, p. 116–121, 2019.

MATHERNE, A. Acetic Acid, US Chemical Profile, *ICIS Chemical Business*, 2019.

MATHEUS, C.R. V.; CHAGAS, L. H.; GONZALEZ, G. G.; AGUIAR, E. F. S.; APPEL, L. G. Synthesis of Propene from Ethanol: A Mechanistic Study, *ACS Catalysis*, v. 8, p. 7667-7678, 2018.

MCFARLAND E. W.; METIU, H. Catalysis by Doped Oxides, *Chemical Reviews*, v. 113, p. 4391–4427, 2013.

MELIÁN-CABRERA, I.; GRANADOS, M. L.; FIERRO, J. L. G. 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.

METIU, H.; CHRÉTIEN, S.; HU, Z.; LI, B.; SUN, X. Chemistry of Lewis Acid–Base Pairs on Oxide Surfaces, *J. Phys. Chem. C*, v. 116, p. 10439–10450, 2012.

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.

MORALES, M.V.; ASEDEGBEGA-NIETO, E.; BACHILLER-BAEZA, B.; GUERRERO-RUIZ, A. Bioethanol dehydrogenation over copper supported on functionalized graphene materials and a high surface area graphite, *Carbon*, v. 102, p. 426-436, 2016.

MORDOR INTELLIGENCE. *Acetic acid Market: Growth, trends and forecast (2019 – 2024)*. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/acetic-acid-market>>. Acesso em: 16 set. 2019.

NAKAMURA, J.; FUJITANI, T.; KULD, S.; HELVEG, S.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J. Comment on “Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts”, *Science*, v. 357, eaan8074, 2017.

NAKAMURA, J.; UCHIJIMA, T.; KANAI, Y.; FUJITANI, T.; The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts, *Catalysis Today*, v. 28, p. 223–230, 1996.

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.; SCHIØTZ, J.; STOLTZE, P.; TOPSØE, H.; NØRSKOVY, J. K. Kinetic Implications of Dynamical Changes in Catalyst Morphology during Methanol Synthesis over Cu/ZnO Catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 168, p. 133–142, 1997.

PAIXÃO, A. *Elétrico Nissan Leaf é lançado no Brasil por R\$ 195 mil*. *G1*, Disponível: em <<https://g1.globo.com/carros/carros-eletricos-e-hibridos/noticia/2019/07/18/eletrico-nissan-leaf-e-lancado-no-brasil-por-r-195-mil.ghtml>>. Acesso em: 16 set. 2019.

PAL, D. B.; CHAND, R.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA P. K. Performance of water gas shift reaction catalysts: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 93, p. 549–565, 2018.

PAPAVASILIOU, J.; AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T. Combined steam reforming of methanol over Cu–Mn spinel oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 251, p. 7–20, 2007.

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.

POLARZ, S.; STRUNK, J.; ISCHENKO, V.; VAN DEN BERG, M. W. E.; HINRICHSEN, O.; MUHLER, M.; DRIESS, M. On the Role of Oxygen Defects in the Catalytic Performance of Zinc Oxide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 45, p. 2965 –2969, 2006.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATIONS. *Ethanol Industry Outlook*, 2019.

_____. *The RFS2: Then and now*, 2017.

RODRIGUES, C. P.; ZONETTI, P. C.; APPEL, L. G. Chemicals from ethanol: the acetone synthesis from ethanol employing $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, ZrO_2 and $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, *Chemistry Central Journal*, v. 11, p. 1-11, 2017.

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.

RORRER, J. E.; TOSTE, F. D.; BELL, A. T. Mechanism and Kinetics of Isobutene Formation from Ethanol and Acetone over $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$, *ACS Catalysis*, v. 9, p. 10588–10604, 2019.

ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Catalytic properties of Cu–Mg–Al hydrotalcites, their oxides and reduced phases for ethanol dehydrogenation, *Reac Kinet Mech Cat*, v. 123, p. 689–705, 2018.

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

SATO, A. G.; VOLANTI, D. P.; MEIRA, D. M.; DAMYANOVA, S.; LONGO, E.; BUENO, J. M. C. Effect of the ZrO_2 phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion, *Journal of Catalysis*, v. 307, p. 1–17, 2013.

SIDOT, E.; KAHN-HARARI, A.; CESARI, E.; ROBBIOL, L. The lattice parameter of α -bronzes as a function of solute content: application to archaeological materials, *Materials Science and Engineering A*, v. 393, p. 147–156, 2005.

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.

SILVA-CALPA, L. R.; ZONETTI, P. C.; OLIVEIRA, D. C.; AVILLES R. R.; APPEL, L. G. Acetone from ethanol employing $\text{Zn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-y}$, *Catalysis Today*, v. 289, p. 264-272, 2017.

SILVA-CALPA, L. R.; ZONETTI, P. C.; RODRIGUES, C. P.; ALVES, O. C.; APPEL, L. G.; AVILLES, R. R. The $\text{Zn}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ solid solution on m- ZrO_2 : Creating O vacancies and improving the m- ZrO_2 redox properties, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 425, p. 166–173, 2016.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* v. 32A, p.751-767, 1976.

SŁOCZYNSKI, J.; GRABOWSKI, R.; OLSZEWSKI, P.; KOZŁOWSKA, A.; STOCH, J.; LACHOWSKA, M.; SKRZYPEK, J. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO_2 catalysts in the synthesis of methanol from CO_2 and H_2 , *Appl. Catal. A Gen.*, v. 310 p. 127–137, 2006.

SONG, H.; OZKAN, U. S. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility, *Journal of Catalysis*, v. 261, p. 66–74, 2009.

SPENCER, M. S.; The role of surface oxygen on copper metal in catalysts for the synthesis of methanol, *Catalysis Letters*, v. 60, p. 45–49, 1999.

STROHMEIER, B.R.; LEYDEN, D.E.; FIELD, R.S.; HERCULES, D.M. Surface spectroscopic characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts, *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 514–530, 1985.

STAVITSKAYA, S. S.; PODDUBNAYA, O. I.; TSYBA, N. N.; PUZIY A. M. Catalytic properties of phosphorus-containing charcoals in ethyl acetate hydrolysis, *Theoretical and Experimental Chemistry*, v. 50, p. 187-190, 2014.

TABAKOVA, T.; IDAKIEV, V.; AVGOUROPOULOS, G.; PAPAVALIIOU, J.; MANZOLI, M.; BOCCUZZI, F.; IOANNIDES, T. Highly active copper catalyst for low-temperature water-gas shift reaction prepared via a Cu-Mn spinel oxide precursor, *Applied Catalysis A: General*, v. 451, p. 184– 191, 2013.

TANAKA, Y.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; TAKEGUCHI, T.; SASAKI, K.; EGUCHI, K. Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide, *Journal of Catalysis*, v. 215, p. 271–278, 2003.

TEIXEIRA, C. O. P.; MONTANI, S. S.; PALACIO, L. A.; ZOTIN, F. M. Z. The effect of preparation methods on the thermal and chemical reducibility of Cu in Cu–Al oxides, *Dalton Transactions*, v. 47, p. 10989–11001, 2018.

THERMO SCIENTIFIC XPS. *XPS Interpretation of Copper*, 2015. Disponível em: <<https://xpssimplified.com/elements/copper.php#appnotes>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

TOYOTA Corolla híbrido flex tem dados de potência revelados. Disponível em <<https://g1.globo.com/carros/carros-eletricos-e-hibridos/noticia/2019/07/29/toyota-corolla-hibrido-flex-tem-dados-de-potencia-revelados.ghtml>>. Acesso em: 16 set. 2019.

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.; MONTROYA, 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-AÇUCAR. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/>>. Acesso em: 10 mar. 2021.

VAN DER GRIFT, C. J. G.; WIELERS, A. F. H.; JOGHI, B. P. J.; VAN BEIJNUM, J.; DE BOER, M.; VERSLUIJS-HELDER, M.; GEUS, J. W. 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.S.; YOSHIDA, H.; HATTORI, T. XPS, XANES and EXAFS investigations of CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ mixed oxide catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 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, 2011.

WAGNER, C. D.; RIGGS, W. W.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. [S.l.]: Perkin-Elmer Corporation, 1979.

WEI, P.; BIERINGER, M.; CRANSWICK, L. M. D.; PETRIC, A. In situ high-temperature X-ray and neutron diffraction of Cu–Mn oxide phases, *J Mater Sci*, v. 45, p. 1056–1064, 2010.

WITTOON, 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.

YAO, K.; WANG, S.-S.; GU, X.-K.; SU, H.-Y.; LI, W.-X. First-principles study of water activation on Cu-ZnO catalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 34, p. 1705-1711, 2013.

YONG, S.T.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. The roles of Cu, Zn and Mn in Cu_{0.5}Zn_{0.5}Mn₂O₄ spinel-lattice catalyst for methanol decomposition, *Catalysis Today*, v. 131, p. 188–196, 2008.

ZHANG L.; SHICHUN L. Empirical atom model of Vegard's law, *Physica B*, v. 434, p. 38–43, 2014.

ZHANG, Y.; CHEN, C.; LIN, X.; LI, D.; CHEN, X.; ZHAN, Y.; ZHENG, Q. CuO/ZrO₂ catalysts for water gas shift reaction: Nature of catalytically active copper species, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 3746-3754, 2014.

ZONETTI, P. C.; BRIDI, V. L.; GONZALEZ, G. G.; MOREIRA, C. R.; ALVES, O. C.; AVILLEZ, R. R.; APPEL, L. G. Isobutene from Ethanol: Describing the Synergy between In₂O₃ and m-ZrO₂, *ChemCatChem*, v. 11, p. 4011-4020, 2019.

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.

APÊNDICE – Produto da tese

Os resultados obtidos durante o período de conclusão do Doutorado e apresentados no item 4.2 foram publicados na revista internacional *Journal of Catalysis*, no dia 25 de outubro de 2019, com o título “Two mechanisms for acetic acid synthesis from ethanol and water”. O artigo pode ser acessado através do link <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.031>.

Figura 43 – Artigo publicado como produto da Tese.

Journal of Catalysis 380 (2019) 343–351



ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Catalysis


journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcat



Two mechanisms for acetic acid synthesis from ethanol and water

Guilherme G. Gonzalez ^{a,b}, Priscila C. Zonetti ^a, Erika B. Silveira ^a, Fabiana M.T. Mendes ^a,
 Roberto R. de Avillez ^c, Carlos R.K. Rabello ^d, Fatima M.Z. Zotin ^b, Lucia G. Appel ^{a,*}

^a Divisão de Catálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, Av Venezuela 82, 518, 20081-312 Rio de Janeiro, RJ, Brazil
^b Laboratório de Catálise, Petróleo e Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Av. São Francisco Xavier, 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, Maracanã, 20550-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil
^c Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea, 22451-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil
^d CENPES/Petrobras, Ilha do Fundão, Quadra 7, Cidade Universitária, 21949-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil



Fonte: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.031>>.