

João Victor Schiavon

Catalisadores de cobre suportados em óxidos de zircônio hierarquicamente estruturados para a reação de desidrogenação do etanol.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Martins
Coorientador: Dr. Wellington Henrique Cassinelli

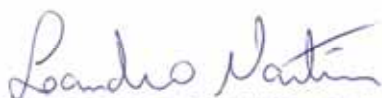
Araraquara
2014

JOÃO VICTOR SCHIAVON

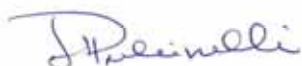
Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Química.

Araraquara, 18 de dezembro de 2014.

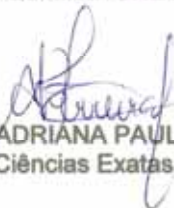
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. LEANDRO MARTINS - (Orientador)
Instituto de Química /UNESP/ Araraquara - SP



Profª. Drª. SANDRA HELENA PULCINELLI
Instituto de Química /UNESP/ Araraquara - SP



Profª. Drª. ADRIANA PAULA FERREIRA
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia /UFSCAR/ São Carlos – SP

DADOS CURRICULARES
DADOS PESSOAIS

Nome João Victor Schiavon

Filiação Angela Maria Joia Schiavon

Victor Tadao Takabayashi Schiavon

Nascimento 11/10/1990 – Araraquara/SP – Brasil

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2008 – 2012 Graduação em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.

Título: Relatório de Estágio Supervisionado Predilecta Alimentos Ltda – São Lourenço do Turvo – SP

Orientador: Leandro Martins

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERÍODICOS

1. dos SANTOS, M.V.; DOMINGUEZ C.T.; SCHIAVON, J.V.; BARUD, H.S.; de MELO, L.S.A.; RIBEIRO, S.J.L.; GOMES, A.S.L.; de ARAUJO, C.B.; Random laser action from flexible biocellulose-based device. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 8, p.1- 5, 2014.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHO EM CONGRESSOS

1 SCHIAVON, J. V.; CASSINELLI, W. H.; ROSA, M. A. A.; MARTINS, L.; Catalisador de cobre suportado em zircônia porosa para desidrogenação do etanol, 2013. Apresentação de trabalho como pôster no XVII Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul.

2 SCHIAVON, J. V.; CASSINELLI, W. H.; ROSA, M. A. A.; MARTINS, L.; Copper catalysts supported on porous ZrO₂ for ethanol dehydrogenation reaction, 2013. Apresentação de trabalho como pôster no XII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.

3 SCHIAVON, J. V.; CASSINELLI, W. H.; ROSA, M. A. A.; MARTINS, L.; Estudo da porosidade do suporte nos catalisadores de Cu/ZrO₂ investigados na reação de desidrogenação de etanol. Apresentação de trabalho como pôster no XI Encontro Regional de Catálise (Grupo Regional 3).

4 SCHIAVON, J. V.; CASSINELLI, W. H.; ROSA, M. A. A.; MARTINS, L.; Desidrogenação do etanol em catalisadores de cobre suportados sobre ZrO_2 meso-macroporosos obtidos pelo método sol-gel. Apresentação de trabalho como pôster no 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1 Participação do 24º Encontro Anual de Usuários do LNLS

ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS

1 XL Semana da Química do Instituto de Química-Unesp Araraquara

À minha família, Angela, Victor, João Paulo, pelo incentivo e confiança incondicionais.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador, Prof. Dr. Leandro Martins, coorientador, Dr. Wellington H. Cassinelli, Marinalva A. A. Rosa, pelos conselhos e apoio durante esta jornada.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa em Catálise, pelo companheirismo, apoio e sugestões durante a realização deste trabalho.

Ao Grupo de Físico-Química de Materiais, assim como aos colegas de grupo, na pessoa do Prof. Dr. Celso Valentim Santilli.

Aos servidores do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química e servidores técnicos do Instituto de Química de Araraquara pela paciência e compreensão durante as análises.

Aos meus grandes amigos e minha família que sempre me incentivaram e proporcionaram momentos de lazer, imprescindíveis ao bom andamento deste estudo. Em especial aos colegas das repúblicas Xurupitas, Masmorra e Espanha 1515.

A CNPq, Capes e Fapesp pelo apoio financeiro durante o período.

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas”. (Carl Sagan)

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a atividade e seletividade de catalisadores de cobre suportados em óxido de zircônio, obtidos por diferentes métodos de preparação, na reação de desidrogenação do etanol. A partir do etanol, o maior interesse foi a produção seletiva de acetato de etila e de acetaldeído, pois, estes compostos apresentam um alto valor agregado e se destacam dentre as transformações de álcoois que ocorrem junto aos catalisadores de cobre suportados. Trabalhos da literatura envolvendo catalisadores de cobre e óxido de zircônio têm demonstrado grande potencial para o aumento da seletividade para o produto acetato de etila. Este fato motiva a investigação de novas modificações no conjunto catalisador/suporte a fim de aprimorar cada vez mais a reação e elucidar o mecanismo proveniente da reação catalisada. O suporte, óxido de zircônio, foi sintetizado pela metodologia sol-gel a fim de se obter espumas cerâmicas com controle da porosidade utilizando-se tensoativos específicos. Posteriormente, foi realizada a preparação dos catalisadores de cobre por meio da impregnação úmida do suporte. Os suportes e os catalisadores foram caracterizados quanto a sua composição química, estrutural, morfologia e superfície pelo uso de técnicas experimentais, tais como: porosimetria de intrusão de mercúrio, fisissorção de nitrogênio, termogravimetria e difração de raios-X, as quais auxiliaram na compreensão e avaliação do desempenho dos catalisadores na reação de desidrogenação do etanol. Os resultados demonstram que o óxido de zircônio poroso beneficia a dispersão do catalisador de cobre aprimorando a difusão de reagentes e produtos na conversão de etanol, melhorando a cinética da reação. É importante que se tenha atenção para a temperatura de calcinação do óxido de zircônio para a retirada de grupos sulfato da estrutura porosa, já que esses grupos geram sítios ácidos e esses sítios interferem na reação de desidrogenação do etanol pela sua predileção a reações de desidratação.

Palavras-chaves: cobre, óxido de zircônio, catálise, etanol, processo sol-gel.

ABSTRACT

In this work, we investigated the activity and selectivity of copper catalysts supported on zirconium oxide, obtained by different preparation methods, in the ethanol dehydrogenation reaction. From the ethanol, the most important products are ethyl acetate and acetaldehyde, because they have high valuable and are in the spotlight in the alcohol transformations that takes place in the supported copper catalysts. Papers from literature about copper catalysts and zirconium oxide have shown great potential in the increase of selectivity to ethyl acetate. This fact motivates the investigation of new modifications in the catalyst/support system in order to improve the reaction and get more information about the mechanism involved in the catalytic reaction. The supported zirconium oxide was made through the sol-gel methodology to achieve ceramic foam with controlled hierarchical porosity using specific surfactant. Posteriorly, copper catalysts were by wetness impregnation of the support. The supports and catalysts were characterized by their chemical composition, structure, morphology, surface and catalytic activity with the application of experimental technics of mercury porosimetry, nitrogen physisorption, thermogravimetry and X-rays diffraction that helped in the understanding and evaluation of the catalysts performance. The results demonstrated that the porous zirconium oxide benefits the dispersion of the copper catalyst improving the reagents and products diffusion on ethanol stream, making better the reaction kinetics. Is important to apply attention to the zirconium oxide calcination temperature in reason of the sulphate groups removal of the porous structure, once that those groups generate acid sites that interfere in the ethanol dehydrogenation reaction in theirs predilection for dehydration reactions.

Keywords: copper, zirconium oxide, catalysis, ethanol, sol-gel process.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Óxido de zircônio como suporte de catalisadores	22
2.2	O catalisador Cu/ZrO₂	26
3	DESENVOLVIMENTO	29
3.1	Materiais e Métodos	29
3.1.1	Síntese de suportes	29
3.1.2	Gelatinização, envelhecimento e tratamento térmico.	31
3.1.3	Preparação dos catalisadores de Cu/ZrO ₂	32
3.2	Caracterização de suportes e catalisadores	34
3.2.1	Termogravimetria	34
3.2.2	Difração de Raios-X	34
3.2.2	Fisissorção de Nitrogênio	35
3.2.3	Porosimetria intrusão de Mercúrio	36
3.2.4	Avaliação catalítica	36
3.2.5	Processamento de dados	38
3.3	Resultados e Discussão	39
3.3.1	Termogravimetria (TG)	39
3.3.2	Difração de Raios X	44
3.3.3	Fisissorção de Nitrogênio	49
3.3.4	Porosimetria de intrusão de Mercúrio	55
3.3.5	Testes catalíticos	59
4	CONCLUSÃO	74
	Perspectivas de trabalho futuro	76
	REFERÊNCIAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: transformação de fase cristalina da ZrO_2	23
Figura 2: ilustração da estrutura do Pluronic F127	29
Figura 3: ilustração da estrutura dodecil sulfato de sódio	30
Figura 4: esquema representativo do preparo do catalisador	33
Figura 5: esquema da linha de reação utilizada nos estudos catalíticos	37
Figura 6: termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos suportes ZrO_2 antes da calcinação.	40
Figura 7: análise de gases por espectrometria de massas durante a calcinação do catalisador 10Cu/ZrO-3 calcinado a 600 °C. Experimento realizado após impregnação de Cu e antes de secagem.	42
Figura 8: curva termogravimétrica, análise térmica diferencial e DTG do catalisador 10Cu/ ZrO_2 Pluronic e calcinado a 800 °C, após impregnação.	42
Figura 9: DRX de suportes calcinados a 600 °C. (●) m- ZrO_2 , (◆) t- ZrO_2 .	44
Figura 10: DRX de suportes calcinados a 800 °C. (●) m- ZrO_2 , (◆) t- ZrO_2 .	45
Figura 11: DRX de catalisadores com os suportes calcinados a 600 °C.(●) m- ZrO_2 , (◆) t- ZrO_2 .	45
Figura 12: DRX de catalisadores com os suportes calcinados a 800 °C(●) m- ZrO_2 , (◆) t- ZrO_2 .	46
Figura 13: isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos suportes	50
Figura 14: isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos catalisadores.	51
Figura 15: distribuição diferencial de tamanho de poros	55
Figura 16: porosimetria de intrusão de mercúrio dos suportes	56
Figura 17: porosimetria de intrusão de mercúrio dos catalisadores	57
Figura 18: rotas reacionais de formação de compostos a partir do etanol	59

Figura 19: representação do equilíbrio ceto-enólico entre acetona e 2-propenol	61
Figura 20: conversão de etanol em função da temperatura para a amostra CuZrO-1B	62
Figura 21: conversão de etanol em função da temperatura para a amostra CuZrO-2B	63
Figura 22: conversão de etanol em função da temperatura para a amostra CuZrO-3B	65
Figura 23: conversão de etanol em função da temperatura para a amostra CuZrO-4B	66
Figura 24: conversão de etanol em função da temperatura para a amostra CuZrO-1A	67
Figura 25: conversão de etanol em função da temperatura para amostra CuZrO-2A	69
Figura 26: conversão de etanol em função da temperatura para amostra CuZrO-3A	70
Figura 27: conversão de etanol em função da temperatura para amostra CuZrO-4A	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: tratamento térmico	32
Tabela 2: porcentagem de fase cristalina tetragonal dos suportes e catalisadores.	48
Tabela 3: tamanho médio de cristalitos calculados pela equação de Scherrer	49
Tabela 4: valores de área específica (S_{BET}), volume total de poros (V_P) e diâmetro de poros (D_P) para suportes e catalisadores calcinados à 600°C.	53
Tabela 5: valores de área específica (S_{BET}), volume total de poros (V_P) e tamanho médio de diâmetro de poros (D_P) para amostras calcinadas à 800°C.	54
Tabela 6: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-1B na reação de desidrogenação do etanol	62
Tabela 7: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-2B na reação de desidrogenação do etanol	64
Tabela 8: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-3B na reação de desidrogenação do etanol	65
Tabela 9: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-4B na reação de desidrogenação do etanol	66
Tabela 10: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-1A na reação de desidrogenação do etanol	68
Tabela 11: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-2A na reação de desidrogenação do etanol	69
Tabela 12: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-3A na reação de desidrogenação do etanol	71
Tabela 13: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-4A na reação de desidrogenação do etanol	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEC: metil-etil-cetona.

MIBC: metil-isobutil-cetona.

ZrO-1: óxido de zircônio comercial.

ZrO-2: óxido de zircônio sintetizado por processo sol-gel sem aditivos.

ZrO-3: óxido de zircônio sintetizado por processo sol-gel com Pluronic.

ZrO-4: óxido de zircônio sintetizado por processo sol-gel com Pluronic e SDS.

CuZrO-1: catalisador de 10% (m/m) de cobre em ZrO-1.

CuZrO-2: catalisador de 10% (m/m) de cobre em ZrO-2.

CuZrO-3: catalisador de 10% (m/m) de cobre em ZrO-3.

CuZrO-4: catalisador de 10% (m/m) de cobre em ZrO-4.

SDS: dodecil sulfato de sódio.

DRX: difração de raios X.

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

BET: método Brunauer, Emmett e Teller.

BJH: método Barret, Joyner e Halenda.

W/F: tempo de residência de reagentes no catalisador.

TG: termogravimetria.

DTG: derivada da termogravimetria.

DTA: análise térmica diferencial.

AcH: acetaldeído.

AcOEt: acetato de etila.

ACT: acetona.

ETE: eteno.

DEE: éter dietílico.

BAL: butanal.

CROT: crotonaldeído.

BOL: butanol.

X%: porcentagem de conversão de etanol.

1. INTRODUÇÃO

Os atuais avanços na produção de etanol de primeira geração¹, e as perspectivas de aumento na produção de etanol por meio do processo de segunda geração² e de terceira geração³, faz do etanol uma matéria-prima promissora na geração de energia renovável. Além disso, o etanol apresenta resultados promissores na produção de hidrogênio por meio das reações de reforma.

Com o objetivo de utilizar a alta disponibilidade de etanol, os estudos referentes ao uso desta matéria-prima vêm aumentando significativamente, principalmente visando tornar o etanol um importante precursor de vários produtos químicos de interesse industrial, tais como: acetato de etila, acetaldeído, hidrogênio, n-butanol e outros.

A desidrogenação do etanol é uma das possibilidades para a obtenção de novos produtos. A utilização de cobre como catalisador para a transformação de etanol a acetaldeído já é conhecida, contudo, catalisadores baseados em cobre estão sendo empregados para a conversão seletiva de acetato de etila a partir da desidrogenação do etanol em uma única etapa [1]. Na desidrogenação direta do etanol a acetato de etila, também é produzido hidrogênio, um importante produto utilizado em processos integrados de hidrogenação em uma planta industrial. No setor energético, o hidrogênio representa um potencial substituinte aos combustíveis fósseis para sua

¹ Etanol obtido a partir da fermentação da alta quantidade de sacarose do caldo de cana-de-açúcar e posterior destilação do mesmo.

² Etanol obtido pela sacarose resultante da hidrólise enzimática da palha e bagaço de cana-de-açúcar ou por qualquer outro tipo de bio celulose.

³ Etanol gerado pelo consumo do gás carbônico gerado tanto da fermentação do etanol de primeira geração por microalgas, que tanto pelo gás de síntese gerado pelo bagaço da fermentação.

utilização em motores de combustão e ou célula de combustível eletroquímica, em ambos os casos, seu produto de reação serão energia e água. Desta forma, o hidrogênio é uma tecnologia promissora de produção de energia limpa e renovável para o futuro.

Além das condições de operação de reação, os catalisadores desempenham um papel crucial nas reações de transformação do etanol [2]. A seleção de um suporte adequado e o método de preparo do catalisador afetam significativamente o seu desempenho catalítico. A utilização de um suporte que auxilie na obtenção de um catalisador com número de sítios ativos superior ao de um catalisador não suportado e que ainda influencie de forma positiva nos resultados reacionais através de interações com o catalisador se revelou uma estratégia importante. Os óxidos metálicos podem dispersar de forma eficiente os sítios ativos metálicos em sua superfície e interagir de diversas maneiras com eles e, desta forma, a interação metal-suporte pode atuar como regulador da eficiência global do processo. Estudos pela procura de um suporte hábil a melhorar o desempenho de cobre para reações de desidrogenação do etanol para a formação de acetato de etila foram mais promissores para os seguintes suportes: ZrO_2 , SiO_2 , ZnO , TiO_2 e Al_2O_3 [3, 4]. O óxido de zircônio se destaca entre os demais e apresenta melhor seletividade para a produção de acetato de etila, acetaldeído e maior conversão do etanol. Pretendendo aprimorar ainda mais a dispersão de cobre, foram realizados estudos com óxido de zircônio poroso no sentido de aprimorar alguns fatores, tais como: a área de superfície do suporte, a dispersão e a interação dos sítios ativos com o suporte.

Na área de ciência e engenharia de materiais, os materiais cerâmicos porosos foram desenvolvidos pela motivação encontrada na observação de

estruturas porosas naturais [5]. No corpo humano, por exemplo, encontramos a estrutura porosa do osso esponjoso presente no fêmur e na coluna espinhal, que agrega as particularidades de ser leve, ter alta área específica e alta permeabilidade, tornando-o ideal para atividades metabólicas, como troca de íons e nutrientes [6].

Alguns processos já são utilizados para a obtenção de zircônia porosa, entre eles, o método de co-precipitação [7] e hidrólise com refluxo [8]. Nesta dissertação foi utilizado o processo sol-gel para sintetizar óxido de zircônio poroso, por ser um método mais simples, aplicação de temperaturas mais brandas durante a síntese e precursor de óxido de zircônio relativamente mais barato que os demais sais comercializados.

Como mencionado anteriormente, o tema central deste estudo foi o desenvolvimento e entendimento das etapas controladoras da eficiência de catalisadores heterogêneos de cobre suportados em óxidos de zircônio porosos na conversão de etanol. O objetivo foi averiguar as mudanças nas etapas de transformação do etanol acarretadas pelo uso de suportes porosos e de dispersão singular do sítio ativo metálico e se a modificação estrutural poderia auxiliar na diminuição das restrições difusionais dos reagentes e produtos pelos poros do catalisador. Os suportes foram sintetizados utilizando-se o processo sol-gel, possibilitando o controle do tamanho dos poros e formação de uma rede de poros hierarquicamente organizada.

Mesmo com o número considerável de trabalhos referentes à desidrogenação direta de etanol para acetato de etila por catalisadores de cobre suportados em ZrO_2 [1, 2, 3, 4,9], ainda não há completo entendimento dos papéis do cobre e do óxido de zircônio durante a reação, da interação da

interface do catalisador com os reagentes, do mecanismo de reação e da natureza dos sítios ativos. Estes aspectos são igualmente importantes, no entanto o enfoque desta dissertação foi no efeito da porosidade do suporte.

Objetivos

O objetivo geral desta dissertação foi o de estudar de forma sistemática os suportes ZrO_2 com poros hierarquicamente estruturados, baseando-se na metodologia desenvolvida por Alves-Rosa [10], por meio da adição de precursores de cobre para realizar a desidrogenação de etanol.

Como parte deste objetivo, sintetizou-se o suporte ZrO_2 com diferentes estruturas de poros hierárquicas, composta por meso e macroporos, por meio do processo sol-gel e utilizando-se diferentes tensoativos e direcionadores orgânicos de estrutura. Foram comparados os suportes sintetizados avaliando-se qual composição e estrutura foram mais adequadas para a reação de desidrogenação do etanol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conceito de sustentabilidade vem da união do enfoque de objetivos sociais com o manejo de recursos naturais finitos e adoção de novas práticas que permitam a perpetuação de determinado modo de vida sem deteriorar o meio-ambiente e outras formas de vida [11]. Entre essas novas práticas se enumeram o tratamento de resíduos, preservação da flora e fauna, redução de poluentes emitidos, reciclagem e reaproveitamento de lixo e adoção de práticas de produção menos nocivas ao meio-ambiente, entre outros.

Neste contexto, o acetato de etila, um éster simples que pode ser produzido a partir do etanol, possui alta aplicação industrial. Relativamente pouco volátil, é um solvente oxigenado que possui calor de combustão ($\Delta H_c^0 = -2235 \text{ KJ/mol}$) [12] muito próximo ao butanol ($\Delta H_c^0 = -2670 \text{ KJ/mol}$) [13]. O fato de não ser higroscópico o torna vantajoso em relação ao etanol com a finalidade de ser utilizado como aditivo oxigenado para gasolina e óleo diesel. Por volta de 60% da produção de acetato de etila está voltada para a indústria de tintas, vernizes, adesivos e recobrimento. Apesar das restrições no uso de compostos orgânicos voláteis, o acetato de etila pode substituir os solventes cetônicos, como o metil-etil-cetona (MEC) e a metil-isobutil-cetona (MIBC), e solventes aromáticos, como o xileno e o tolueno, que são potencialmente mais tóxicos e mais agressivos ao meio ambiente do que o acetato de etila. O vapor de acetato de etila, após sua utilização como solvente é facilmente decomposto pela radiação ultravioleta da atmosfera em CO_2 e água.

Diversos tipos de catalisadores têm sido alvo de pesquisa para a desidrogenação do etanol, passando desde peneiras moleculares [14] e zeólitas [15] até catalisadores mais complexos de sílica pilarizada com adição

de diferentes metais na estrutura [16]. Entretanto, pela tendência de não romper ligações C-C [17], os catalisadores à base de cobre têm alta seletividade e atividade na desidrogenação do etanol a um custo relativamente mais baixo, e menores tendências à formação de coque. Como exemplo, o níquel é um metal largamente empregado como catalisador para as reações de obtenção de hidrogênio através da reforma de metano, mas é aproximadamente 150 % mais caro que o cobre.

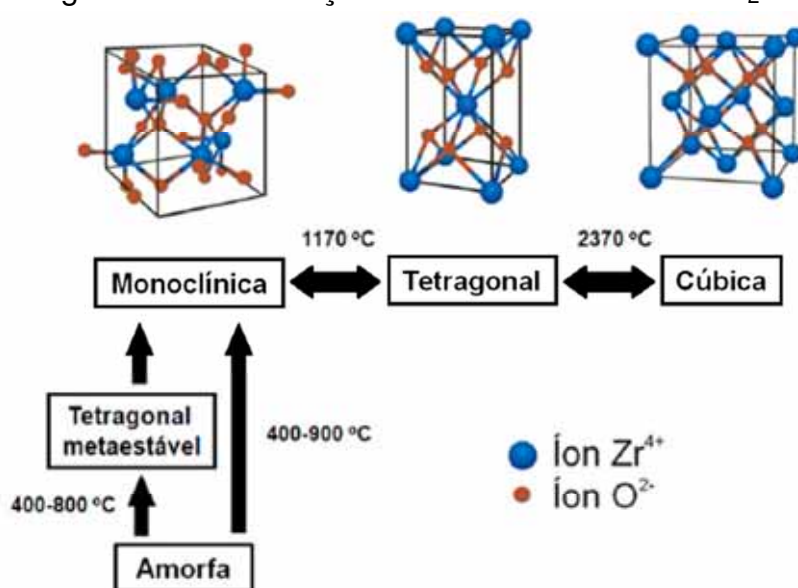
Contudo, a aplicação de catalisadores de cobre está limitada por uma desativação devido à aglomeração das partículas do cobre. Uma das origens da desativação de catalisadores impregnados à base de cobre resulta da perda no número de sítios ativos devido ao decréscimo na área metálica [18]. Portanto, um suporte adequado é particularmente necessário para distribuir as partículas de cobre de modo a evitar ou retardar a ocorrência dessa sinterização. O óxido de zircônio tem sido descrito como elemento preventivo na sinterização de cristalitos de cobre em condições reacionais, e por isso, pode ser considerado um promotor estrutural, por ajudar a melhorar a conversão e seletividade do cobre através de melhorias estruturais ao realizar papel de suporte [3,19].

2.1 Óxido de zircônio como suporte de catalisadores

O óxido de zircônio apresenta características químicas e físicas interessantes, tais como: alta estabilidade térmica, resistência à corrosão e resistência a sofrer redução em meios redutores [20]. Além disso, o óxido de zircônio é um suporte bifuncional que apresenta sítios ácidos e básicos, fazendo possível prever a sua aplicação em reações catalíticas [21,22].

O óxido de zircônio possui um alto ponto de fusão (2670°C) e alta estabilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e baixa condutividade elétrica [23,24]. Essas características do óxido de zircônio associadas à versatilidade do processo sol-gel permitem a utilização deste material como base para a produção de cerâmicas porosas com propriedades isolantes para aplicações em elevadas temperaturas.

Figura 1: transformações de fase cristalina do ZrO_2 .



Fonte: Sato, 2012 [25]

Jaenicke e colaboradores [26] descreve o óxido de zircônio como sendo um suporte que apresenta fases distintas relacionadas com a sua temperatura de calcinação. A fase monoclínica (m-ZrO_2) é a mais estável para temperaturas abaixo de 1000°C, a fase tetragonal (t-ZrO_2) se mostra predominante acima de 1170°C e por fim, fase cúbica (c-ZrO_2) para temperaturas superiores a 2370°C. Existe também a estrutura amorfa (am-ZrO_2) que cristaliza por volta de 440°C, formando uma fase tetragonal metaestável. Um aumento de temperatura

resultaria na transformação da fase metaestável tetragonal do óxido de zircônio para a fase monoclinica.

As propriedades do óxido de zircônio estão fortemente ligadas às suas fases cristalográficas [5]. Mesmo que o óxido de zircônio monoclinico ($m\text{-ZrO}_2$) seja termodinamicamente estável a temperatura e pressão ambientes, os outros polimorfos ($t\text{-ZrO}_2$ e $c\text{-ZrO}_2$), alcançados a altas temperaturas são fases desejáveis para aplicações funcionais devido as suas excelentes propriedades. A diferença em desempenho catalítico pelas diferentes fases cristalográficas pode ocorrer, pois o zircônio e o oxigênio possuem ambientes de coordenação diferentes para cada polimorfo. Na fase tetragonal, o cátion Zr^{4+} é octacoordenado e o ânion O^{2-} é tetracoordenado. Já na fase monoclinica, o cátion Zr^{4+} é heptacoordenado e o ânion O^{2-} é tri- ou tetracoordenado [27].

Pelo fato do óxido de zircônio apresentar uma alta estabilidade térmica e química, ele teve que ser submetido a elevadas temperaturas para que se obtenham as fases desejadas, logo, isso se torna uma limitação devido à possibilidade de quebra da estrutura. É comum que durante o processo de resfriamento ocorram fraturas na estrutura do óxido de zircônio, devido ao aumento de volume decorrente da transição de $t\text{-ZrO}_2$ para $m\text{-ZrO}_2$, levando a sua perda. Neste caso, tratamentos a temperaturas elevadas se tornam muito inapropriados para se tratar com as fases da zircônia, mas essas fases de óxido de zircônio de altas temperaturas podem ser estabilizadas na temperatura ambiente de outras formas. A fase tetragonal pode ser estabilizada à temperatura ambiente pela dopagem com CaO , MgO , Y_2O_3 e CeO_2 [28, 29,30]. Alguns métodos de síntese também são utilizados para a obtenção dessa fase metaestável, como co-precipitação [31] e processo sol-gel [32]. O

método sol-gel é cada vez mais utilizado devido a sua versatilidade e acessibilidade que possibilitam composições precisas e controle estrutural, homogeneidade química e pureza após calcinação.

Diferentes explicações para essa metaestabilidade da t-ZrO₂ já foram propostas, uma delas atribui a metaestabilidade à diferença de energia superficial [33]. Por exemplo, foi proposto que a estabilidade da zircônia tetragonal é relacionada com a baixa energia superficial da fase tetragonal em comparação com a fase monoclinica [34], por isso a rota de preparação e o tamanho do cristalito do precursor foram controlados com a finalidade de estabilizar a fase tetragonal a baixa temperatura. Pós nanocristalinos com tamanho inferior a um tamanho crítico (entre 20 e 50 nm) permanecem na fase tetragonal de forma metaestável em temperatura ambiente [35]. Outra proposta relaciona a metaestabilidade com efeitos químicos ou cinéticos na superfície do polimorfo tetragonal. No caso citado, a adsorção de oxigênio em sítios superficiais deficientes em oxigênio é a suposta fonte de nucleação para transformação tetragonal-monoclinica a baixa temperatura [36]. É conhecido que a presença de pequenas quantidades de complexos aniônicos de sulfato protege a superfície da adsorção de oxigênio, e assim inibindo a transformação tetragonal-monoclinica [36].

Nesta dissertação, os óxidos de zircônio porosos foram obtidos via a transição sol-gel. No início deste método os precursores se encontram na forma de dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estáveis em um fluido. Essa dispersão é enrijecida pela formação de uma rede tridimensional de cadeias ou partículas que aprisionam a fase líquida em seus interstícios. Esse processo viabiliza a produção de materiais como pós finos,

corpos monolíticos cerâmicos ou vítreos e fibras [37,38]. Surfactantes também podem ser adicionados à síntese, pois possuem papéis importantes na preparação de espumas em consequência da sua habilidade de estabilizar as interfaces de ar/líquido nos modelos de espuma líquida e por consequência, de definir a estrutura porosa do material cerâmico poroso final [39]. Com a utilização de surfactantes na formação do *template* no método sol-gel, obtém-se mesoporos de forma controlada nos óxidos metálicos, mas têm-se também a possibilidade de formar micelas expandidas com a incorporação de ar, dando origem a macroporos (poros > 50 nm). A utilização de *templates* flexíveis para o processo sol-gel permite a gelatinização e aprisionamento, prevenindo o colapso da estrutura porosa durante a secagem e calcinação.

Em uma aplicação catalítica específica, espera-se que a estrutura meso/macroporosa do óxido de zircônio facilite a difusão dos reagentes até os sítios ativos com um aumento na conversão destes reagentes e no rendimento dos produtos de interesse. Adicionalmente, são esperadas propriedades singulares únicas com o uso destes suportes modificados, tal como mudanças na (1) interação metal-suporte, (2) tamanho e dispersão das partículas metálicas em poros confinados, (3) recobrimento dos sítios ácido-base indesejáveis do suporte e (4) diferente número de coordenação dos átomos de cobre.

2.2 O catalisador Cu/ZrO₂

Duran [4] realizou um estudo com alguns catalisadores e verificou que as amostras de Cu/ZrO₂ se mostraram mais seletivas para o acetato de etila. Com o incremento da quantidade de cobre depositado no suporte aumenta a

quantidade de sítios ativos de cobre e a seletividade do catalisador para acetato de etila, entretanto, a partir de certa quantidade de cobre houve a diminuição da área específica de cobre no catalisador final. Neste caso, este efeito deve estar relacionado às interações eletrônicas metal-suporte, já que os catalisadores continham partículas de cobre de tamanho pequeno e distribuídas uniformemente no óxido de zircônio, com o incremento da quantidade de cobre, são formados aglomerados de cobre com disponibilidade de sítios ativos de cobre menor. Desta maneira, pode ocorrer que o cobre suportado tenha sua densidade eletrônica transferida para o suporte.

Segundo A.G. Sato e colaboradores [1] os melhores resultados para a conversão de etanol a acetato de etila foi obtida para catalisadores de cobre suportados por óxido de zircônio tetragonal. Esses catalisadores apresentam, como sítio ativo para a adsorção do etanol e do aldeído, superfícies mistas de óxido-metal e não apenas a superfície recoberta com cobre metálico. A coexistência de espécies Cu^0 e Cu^{1+} sobre o catalisador induz uma interação maior do que a soma das influências das espécies de forma separada para a conversão de etanol a acetato de etila [40]. A presença de espécies Cu^+ sobre o catalisador Cu/ZrO_2 é de fundamental importância para a seletividade a acetato de etila. Inui e colaboradores [9] estudaram catalisadores suportados sobre ZrO_2 , Al_2O_3 e ZnO e demonstraram a importância do óxido de zircônio na seletividade e rendimento na reação de etanol a acetato de etila, por vez que os outros suportes tinham funções secundárias para auxiliar na seletividade para acetato de etila e não uma influência direta como o óxido de zircônio.

A seletividade do catalisador Cu/ZrO_2 para o acetato de etila é relacionada com a existência de sítios moderadamente ácidos e de sítios

fortemente básicos. Estes últimos promovem preferencialmente a desidrogenação do etanol, enquanto os sítios fortemente ácidos promovem preferencialmente a desidratação do etanol. O óxido de zircônio tem caráter anfótero, possuindo tanto sítios ácidos quanto básicos, mas a impregnação com cobre pode recobrir os sítios mais ácidos, resultando em sítios moderadamente ácidos e sítios fortemente básicos. Além disso, o óxido de zircônio atua como promotor estrutural prevenindo a sinterização das partículas de cobre. A predominância de sítios ácidos ou básicos está atrelada aos polimorfos do óxido de zircônio e a quantidade de grupos sulfato incorporados ao suporte. Foi demonstrado que am-ZrO₂ possui sítios ácidos fortes de Lewis, m-ZrO₂ possui sítios ácidos fortes de Brønsted, e que para t-ZrO₂ ocorre a predominância de sítios básicos.

Estudando a rota de desidrogenação, Inui e colaboradores [41] sugeriram que o etanol é inicialmente desidrogenado, com a formação de acetaldeído. Em seguida, acetaldeído reage com uma espécie etóxi para formar a espécie hemiacetal. Esta espécie apresenta uma nova desidrogenação, resultando em acetato de etila. Os autores sugerem que acetaldeído é adsorvido em sítios ácidos, onde ocorrerá maior disposição para reação, ao passo que a espécie etóxi é gerada em um sítio básico.

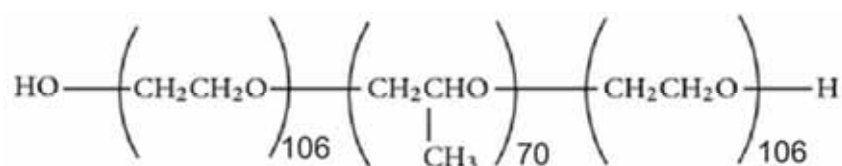
3 DESENVOLVIMENTO

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Síntese dos suportes

Como um dos objetivos do trabalho foi realizar uma comparação dos suportes de óxido de zircônio com poros hierarquicamente estruturados que apresentam diferentes tamanhos, foram utilizados diferentes conjuntos de tensoativos para gerar essa variação de tamanhos de poros, distribuído da seguinte forma: (1) óxido de zircônio comercial (Sigma-Aldrich) como fonte comparativa, (2) óxido de zircônio obtido pelo processo sol-gel sem adição de tensoativos, (3) óxido de zircônio obtido pelo processo sol-gel com adição de Pluronic F127 (Poloxamer 407, Figura 2) para a produção de mesoporos e (4) óxido de zircônio obtido pelo processo sol-gel com adição de Pluronic F127 e dodecil sulfato de sódio (SDS, Figura 3) como agente emulsificante para a produção de mesoporos e macroporos, respectivamente.

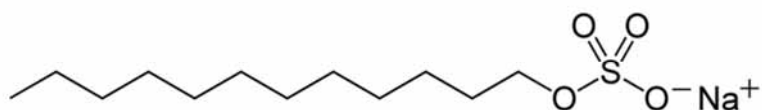
Figura 2: ilustração da estrutura do Pluronic F127



Fonte: o autor

Pluronic F127 é o nome comercial do surfactante não iônico hidrofílico de uma classe mais geral de copolímeros de três blocos chamados de poloxameros, com massa molecular de aproximadamente 12600 g/mol.

Figura 3: ilustração da estrutura do dodecil sulfato de sódio (SDS)



Fonte: o autor.

O dodecil sulfato de sódio tem fórmula molecular $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ e massa molecular de 288,4 g/mol. Quando aquecido se decompõe na temperatura de aproximadamente 380°C em monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxidos de enxofre.

O óxido de zircônio (ZrO_2) foi utilizado como suporte para a obtenção dos catalisadores de Cu/ZrO_2 . O ZrO_2 foi sintetizado utilizando-se uma metodologia baseada em suspensões coloidais de sulfato básico de zircônio, inicialmente proposta por Chiavacci e colaboradores [42]. A preparação constitui-se da adição de uma solução $1,5 \text{ molL}^{-1}$ de oxicloreto de zircônio em uma solução $1,5 \text{ molL}^{-1}$ de ácido sulfúrico a 80°C até atingir a proporção $\text{ZrOCl}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ de 15:1. Nesta proporção ocorre a formação de sóis termoestáveis. Após resfriamento à temperatura ambiente, a suspensão foi colocada dentro de uma membrana semipermeável e a membrana foi submersa em água destilada na proporção 1:10 ($V_{\text{susp}}/V_{\text{água}}$) por 24 h, para que os íons cloreto fossem retirados da suspensão através de diálise e não interferissem na síntese. Em seguida a suspensão foi concentrada em um evaporador rotativo a 55°C , atingindo uma concentração de óxido de zircônio de $3,5 \text{ molL}^{-1}$. A partir desta etapa foram obtidas três amostras diferentes: 1) não se adicionou nenhum tensoativo; 2) adicionou 10% em massa de Pluronic F127 e; 3) adicionou 7% em massa de Pluronic F127 e 3% em massa de

dodecil sulfato de sódio. O passo seguinte da síntese foi a adição de ácido sulfúrico concentrado à suspensão coloidal de óxido de zircônio sulfatado. Imediatamente após a adição do ácido, a mistura foi mantida em agitação vigorosa por 1 minuto com o objetivo de dissolver completamente os tensoativos, quando presentes, e de inserir gases na estrutura do óxido de zircônio em processo de gelatinização.

3.1.2 Gelatinização, envelhecimento e tratamento térmico.

Seguindo o procedimento descrito detalhadamente na tese de doutorado de Marinalva A. Alves Rosa [10], as amostras foram gelatinizadas pela adição de ácido sulfúrico até atingir a razão $\text{Zr}^{4+}/\text{SO}_4^{2-}$ de 3,5:1 como já calculado previamente. Esta etapa promove a transformação do sol em gel. As amostras de óxido de zircônio sintetizados pelo processo sol-gel foram envelhecidas em recipientes fechados por 9 dias dentro de uma capela a temperatura ambiente, para que a rede porosa do óxido de zircônio pudesse ser melhor formada e estabilizada. No próximo passo, as amostras de óxido de zircônio sintetizadas pelo processo sol-gel, presentes em um recipiente aberto, foram secas na capela por 48 h a temperatura ambiente. As amostras de óxido de zircônio sintetizadas pelo processo sol-gel foram então colocadas com o recipiente aberto em uma estufa a 55°C, para a retirada de água adsorvida ao óxido de zircônio. Posteriormente, os suportes foram submetidos a tratamento térmico em mufla, cada série de suportes foi calcinada utilizando as etapas 1, 2 e 3; e com os passos 1, 2, 3 e 4.

Tabela 1: tratamento térmico

Passos	T _i (°C)	T _f (°C)	Razão de aquecimento	Tempo de permanência
1	25	90	2°C/min	120 min
2	90	200	2°C/min	120 min
3	200	600	2°C/min	120 min
4	600	800	2°C/min	120 min

Fonte: o autor.

Com o intuito de simplificar as citações das amostras, foi seguida a seguinte codificação de amostras: para suportes ZrO-XY e catalisadores CuZrO-XY, onde X será 1, 2, 3 ou 4, e fará referência a origem do óxido de zircônio; e Y será A ou B, e fará referência às duas temperaturas de calcinação do suporte (A-600 °C e B-800 °C).

ZrO-1: amostra comercial de óxido de zircônio.

ZrO-2: amostra sintetizada pelo processo sol-gel de óxido de zircônio sem adição de nenhum tensoativo.

ZrO-3: amostra sintetizada pelo processo sol-gel de óxido de zircônio com adição de 10% em massa de Pluronic F-127.

ZrO-4: amostra sintetizada pelo processo sol-gel de óxido de zircônio com adição de 7% em massa de Pluronic F-127 e 3% de dodecil sulfato de sódio.

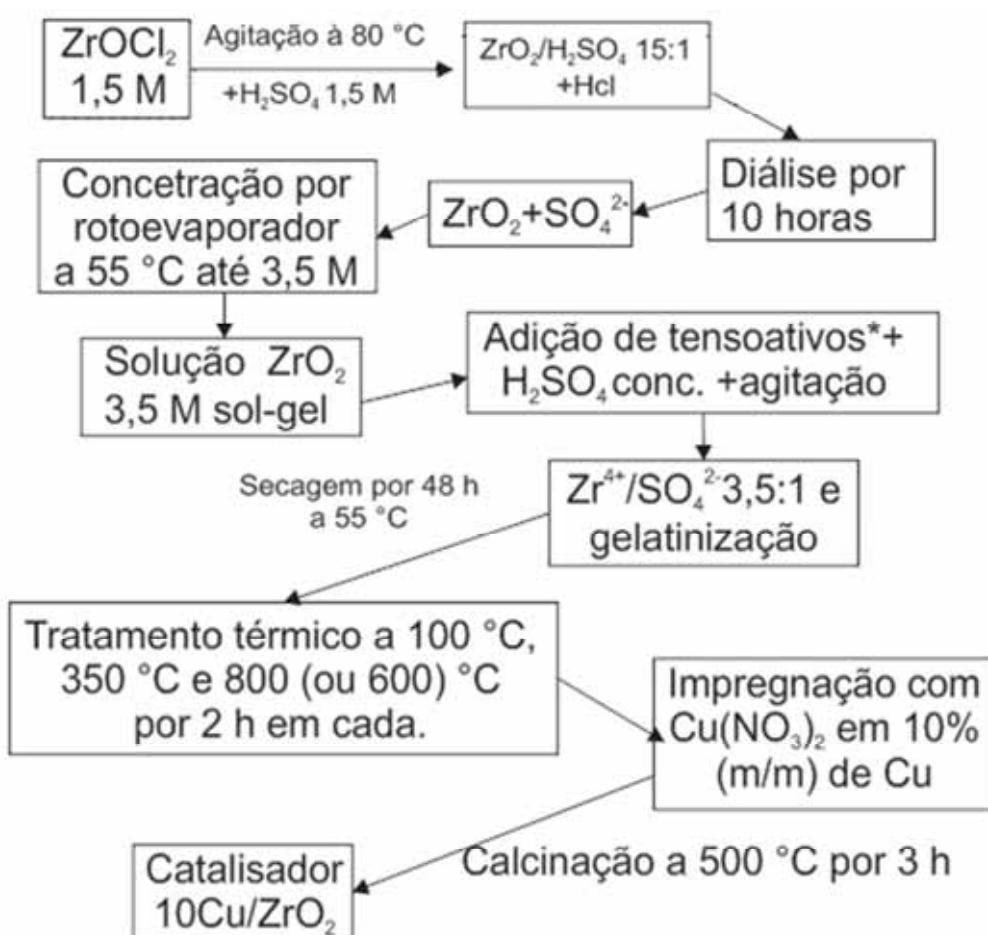
3.1.3 Preparação dos catalisadores de Cu/ZrO₂

Os catalisadores de Cu/ZrO₂ foram preparados pelo método de impregnação úmida, utilizando-se uma solução de nitrato de cobre hidratado, Cu(NO₃)₂.3H₂O, (Sigma-Aldrich 98%) dissolvido em água. A impregnação foi realizada utilizando-se um roto-evaporador e agitação

constante por 30 min. Após a impregnação, água em excesso foi extraída pela aplicação de vácuo no sistema a temperatura de 40 °C.

O sólido impregnado foi seco em estufa a 100 °C por 10 h, em seguida foi realizada a calcinação em uma mufla, entre 25 °C e 500 °C, razão de aquecimento de 5 °C/min e permanência na temperatura final por 2 h. O percentual teórico de cobre nos catalisadores foi de 10% em massa para cada um dos suportes de óxido de zircônio utilizados. Um esquema da preparação dos suportes e catalisadores está representado abaixo.

Figura 4: esquema representativo do preparo do catalisador



Fonte: o autor.

3.2 Caracterização dos suportes e catalisadores

3.2.1 Termogravimetria

Antes de realizar a calcinação dos suportes, realizou-se tratamento térmico das amostras e acompanhou a perda de massa por termogravimetria. Os experimentos foram realizados utilizando-se uma termobalança TG-STA 409C/CD, NETZSCH. As amostras foram acondicionadas em um cadinho de alumina e aquecidas entre 30 e 800°C, razão de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de ar sintético de 100 mL/min.

3.2.2 Difração de Raios X

Os suportes e catalisadores na forma de pó foram caracterizados por difração de raios X (DRX). Esta técnica foi utilizada com o objetivo de obter informações sobre a estrutura cristalina dos suportes e dos catalisadores. As análises foram realizadas em um difratômetro Siemens, modelo D5000, utilizando radiação Cu K α , operando com passo de 0,05 ° na faixa de 2 θ entre 5-80°. Os difratogramas das amostras foram analisados e comparados com a base de dados das fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Os dados de difração de Raios X foram utilizados para estimar a porcentagem de fase tetragonal do óxido de zircônio sintetizado a partir da equação 1 [43, 5].

$$\%Tetragonal = \left[\frac{I_{T(2\theta=30,2)}}{I_{T(2\theta=30,2)} + (I_{M(2\theta=28,2)} + I_{M(2\theta=31,4)})/2} \right] \times 100 \quad (\text{eq. 1})$$

Nesta equação, I_T é a intensidade integrada da fase tetragonal em 2θ $30,2^\circ$ t-ZrO₂ (011) e I_M é a intensidade integrada da fase monoclinica em 2θ $28,2^\circ$ m-ZrO₂ (111) e 2θ $31,4^\circ$ m-ZrO₂ (111).

O tamanho de cristalito foi calculado para a reflexão (011) 2θ $30,2^\circ$; da fase tetragonal, usando a equação de Scherrer representada na equação 2 [44].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{eq. 2})$$

Nesta equação, k é a fator adimensional de forma do cristalito (utilizou-se o valor 0,9, referente ao modelo de uma esfera), λ é o comprimento de onda dos Raios X (nm), β é a largura do pico a meia altura (rad) e θ é o ângulo de Bragg.

3.2.2 Fisissorção de Nitrogênio

Medidas de fisissorção de nitrogênio foram realizadas com objetivo obter informações sobre a textura dos suportes e catalisadores. As amostras foram previamente submetidas a vácuo inferior a 1×10^{-5} Pa a temperatura de 100°C , durante 12 h, com o intuito de remover água ou gases adsorvidos. A adsorção-dessorção de nitrogênio foi realizada a temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) e pressão relativa entre 0,002 e 0,998, utilizando-se o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010. Os valores de área específica foram obtidos de acordo com o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando-se pressão parcial $P/P_0 = 0,3$ [45]. Já os valores de distribuição de tamanho de poros foram obtidos utilizando-se o método de BJH.

3.2.3 Porosimetria de intrusão de Mercúrio

A distribuição do tamanho de poros e a porosidade das amostras foram determinadas a partir da porosimetria por intrusão de mercúrio, utilizando-se o aparelho Autopore III, Micromeritics Instrument Corp. Utilizou-se um porta amostras (penetrômetro) para pós com volume de 3,1473 mL e constante capacitiva de 10,79 μ L/pF. Antes das análises, as amostras foram mantidas em estufa a 60°C por 24h. A pressão aplicada durante o ensaio foi controlada entre 0,5 e 40.000 psi.

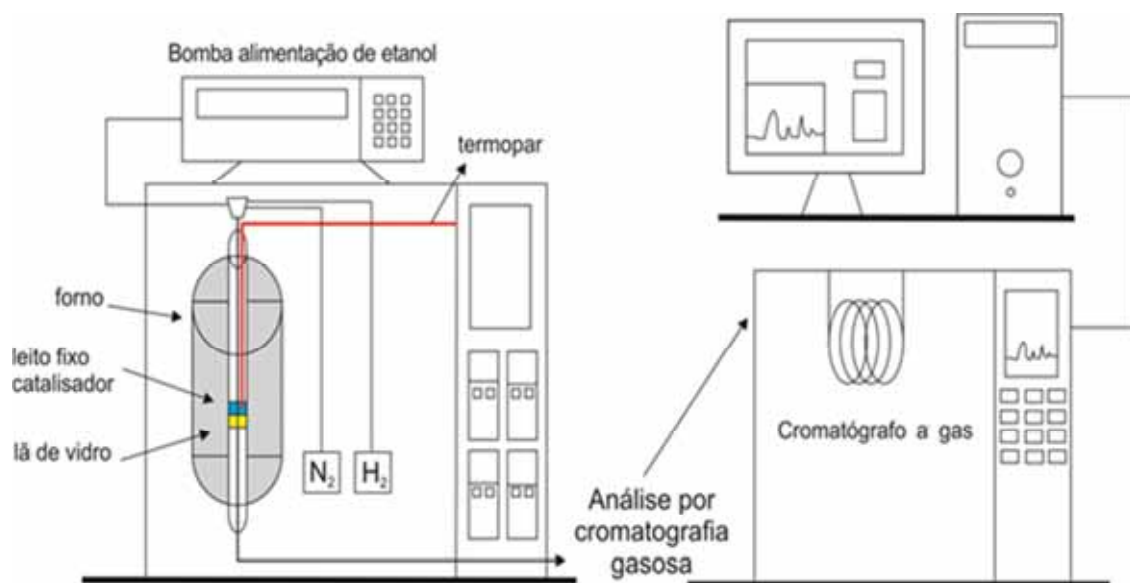
A equação de Washburn [46] que relaciona o raio de poros com a pressão necessária para um líquido de tensão superficial γ , fazendo um ângulo de contato com a amostra maior que 90°, penetre em um poro cilíndrico de raio r foi usada na determinação do tamanho de poros da equação 3.

$$P = - (2\gamma\cos\theta)/r \quad (\text{eq.3})$$

3.2.4 Avaliação catalítica

As medidas de conversão do etanol e seletividade aos produtos na reação de desidrogenação do etanol foram realizadas no sistema PID Eng & Tech (vide Figura 5) em um reator de vidro tubular de leito fixo com temperatura de reação de 200, 250, 300, 350 e 400°C com alimentação de etanol anidro (Quemis 99,5%) em fase gasosa arrastado por gás nitrogênio a pressão atmosférica. O etanol foi alimentado através de bomba de injeção da Gilson, modelo Pump 307.

Figura 5: esquema da linha de reação utilizada nos estudos catalíticos.



Fonte: o autor.

Após colocar o reator contendo 150 mg de catalisador iniciou-se o fluxo de gases com 30 mL/min de gás hidrogênio e 20 mL/min de gás nitrogênio, que foram misturados antes da entrada no reator. Aqueceu-se o reator, partindo-se da temperatura ambiente até 250 °C, a qual foi mantida por 30 min para todas as amostras para que ocorresse a redução do catalisador de cobre. Em seguida a temperatura do reator foi resfriada até 200 °C e iniciou-se a injeção de etanol a uma vazão de 0,1 mL/min com gás de arraste de nitrogênio a 50 mL/min resultando em um $W/F = 1,5 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, onde W é a massa de catalisador (g) e F a vazão de etanol ($\text{mol}_{\text{EtOH}} \cdot \text{h}^{-1}$). Foram feitas seis injeções cromatográficas em cada temperatura, com um tempo de análise a cada 15 min, em um tempo total de 90 min por temperatura. Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia a gás (Shimadzu GC-2014), utilizando-se uma coluna (Rtx-1,30 m, 0,32 mm, 1 μm). A conversão e seletividade aos diferentes produtos foram determinadas utilizando-se os compostos injetados e quantificados separadamente.

3.2.5 Processamento de dados

Os resultados dos experimentos de atividade catalítica foram expressos em termos das seguintes variáveis:

a) Número de mols

O número de mols de cada componente da mistura gasosa foi obtido usando-se a equação 4.

$$\text{Mols}_i = A_i / \text{FIR}_i \quad (\text{eq. 4})$$

No qual:

Mols_i = números de moles da espécie i ;

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

FIR_i = fatores de integração relativa da espécie .

b) Conversão do etanol

O grau de conversão do etanol nos k produtos foi calculado mediante a relação da equação 5.

$$X_{\text{EtOH}} = (\text{Mols}_e - \text{Mols}_s) / \text{Mols}_e \quad (\text{eq. 5})$$

No qual:

X_{EtOH} = grau de conversão do etanol;

e = refere-se ao número de mols de etanol na entrada;

s = refere-se ao número de mols de etanol na saída;

c) Seletividade para os diferentes produtos

A seletividade da reação para os diferentes produto (S_k) foi determinada pela equação 6.

$$S_k = v_k * \text{Mols}_k / \sum_j (v_k * \text{Mols}_k) \quad (\text{eq. 6})$$

Em que:

S_k = seletividade da reação para o produto k .

k = refere-se ao número de todos os produtos da reação, excluído o etanol;

i = refere-se a todas as espécies presentes na corrente de saída;

ν_k = n° de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie k ;

ν_i = n° de mols de etanol necessários para a formação de um mol da espécie i .

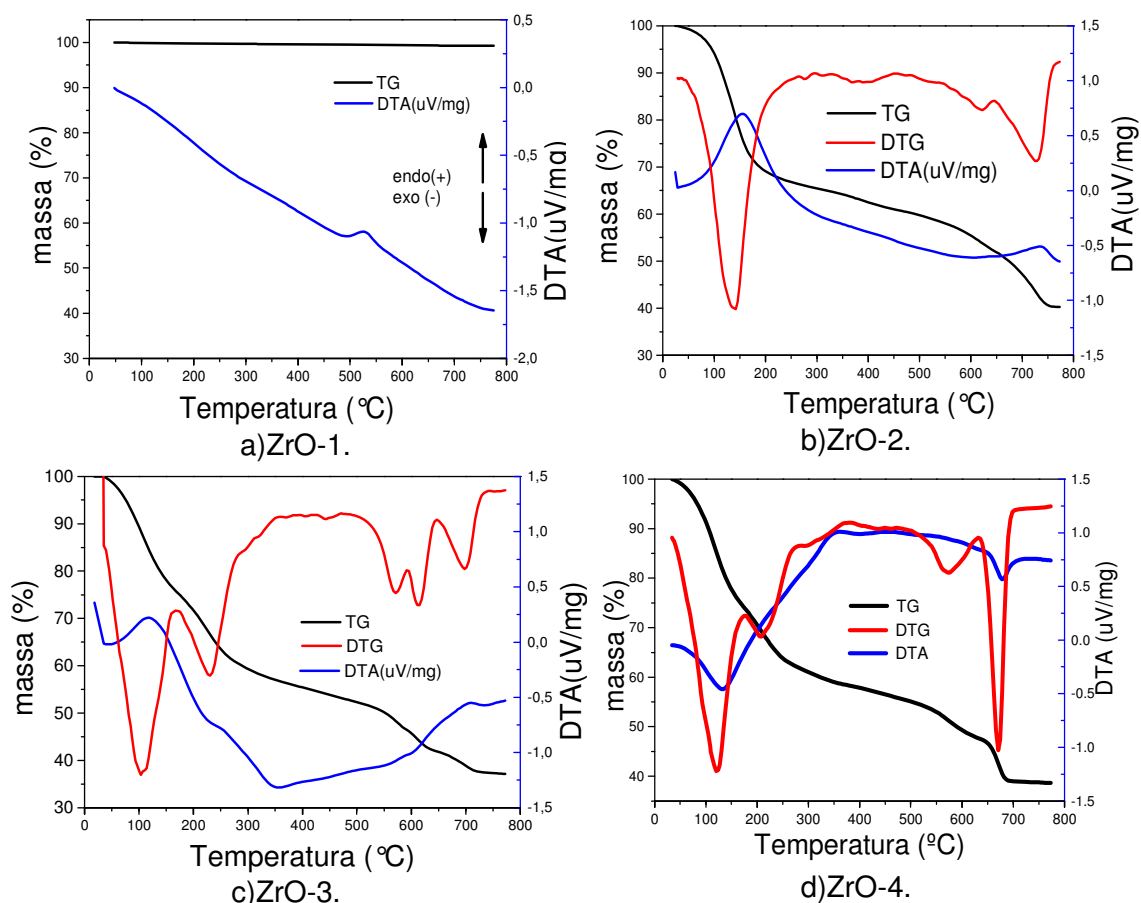
3.3 Resultados e Discussão

Nesta sessão serão apresentados os resultados das caracterizações textural e estrutural, assim como testes catalíticos na reação de desidrogenação do etanol. Um estudo sistemático do efeito da porosidade do suporte na estrutura superficial dos catalisadores de Cu/ZrO₂ frente a reação de desidrogenação do etanol foi realizado.

3.3.1 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas dos suportes antes do processo de calcinação estão apresentadas na Figura 6. Em seguidas, foram apresentadas algumas informações das substâncias químicas liberadas durante as calcinações em diferentes temperaturas e como isso pode influenciar os catalisadores durante os testes catalíticos nas Figuras 7 e 8.

Figura 6: termogravimetria (TG), derivada da termogravimetria (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) dos suportes ZrO_2 antes da calcinação.



Fonte: o autor.

O suporte ZrO_2 comercial não apresentou picos referentes a perdas de massa durante a o tratamento térmico entre 25 e 800°C. No DTA foi observado uma pequeno pico endotérmico na região de temperatura entre 500 e 550°C que indica uma mudança de fase. Yamaguchi e colaboradores [47] propuseram que este pico seja devido a uma transição de uma fase metaestável para uma fase estável. Nesta temperatura, a fase monoclinica é a termodinamicamente mais estável.

Na Figura 7 estão representados os resultados de uma calcinação realizada com o auxílio de um espectrômetro de massas acoplado ao reator

para a análise dos gases de saída. Os suportes sintetizados pelo método sol-gel apresentaram perdas de massas em regiões semelhantes durante o tratamento térmico. A perda de massa próxima a temperatura de 100°C correspondente a retirada de água adsorvida durante a síntese. A zircônia sulfatada incorpora uma fração de sulfatos livres em sua estrutura quando aquecida a 600°C, gerando uma superfície ácida [43]. Esses sulfatos são oriundos do ácido sulfúrico utilizado na síntese como agente da gelatinização da suspensão para formação das estruturas porosas em rede. Os sulfatos incorporados na estrutura do óxido de zircônio somente começaram a ser eliminados a partir de 700°C, na forma de SO_3 e/ou SO_2/SO , juntamente com excesso de O_2 (Figura 7). A partir da temperatura de eliminação dos compostos de enxofre dos óxidos de zircônio sulfatados, definiram-se as temperaturas de calcinação dos suportes em 600 e 800°C (Figura 8), para avaliar quais os efeitos resultantes pela presença de sulfato nos suportes para a desidrogenação de etanol.

Os suportes ZrO-3 e ZrO-4, contendo Pluronic e Pluronic+SDS, apresentaram duas temperaturas de perda de massa adicionais, uma entre 200 e 250°C referente à eliminação das estruturas orgânicas adsorvidas, e outra na região entre 550 e 650°C referente à eliminação de resíduos carbônicos oriundos das estruturas orgânicas utilizadas como modificadores de estrutura (SDS e Pluronic F-127) [36]. O suporte ZrO-4 promoveu um aumento na perda de massa na região de compostos de enxofre devido aos sulfatos presentes na estrutura do dodecil sulfato de sódio.

Para ZrO-2, não há a presença de aditivos e a gelatinização é auxiliada pela adição de sulfato ao sol precursor, um pico exotérmico estreito do DTA

próximo a 420°C é observado e relacionado com a cristalização da fase tetragonal metaestável [7]. Todavia, esta fase não foi observada, indicando que a mudança de fase cristalina esta ocorrendo de forma mais lenta.

Figura 7: análise de gases por espectrometria de massas durante a calcinação do catalisador 10Cu/ZrO-3 calcinado a 600°C. Experimento realizado após impregnação de cobre e antes da secagem.

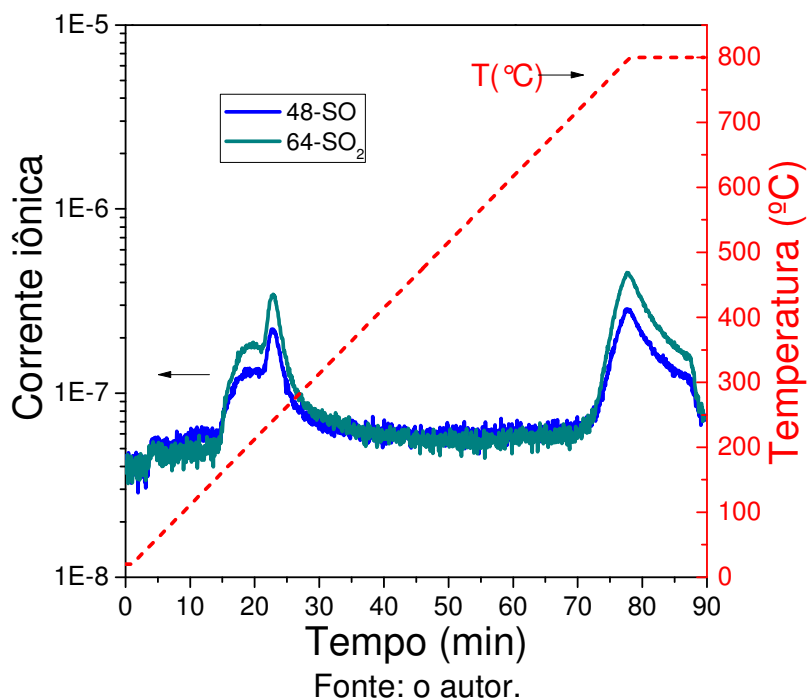
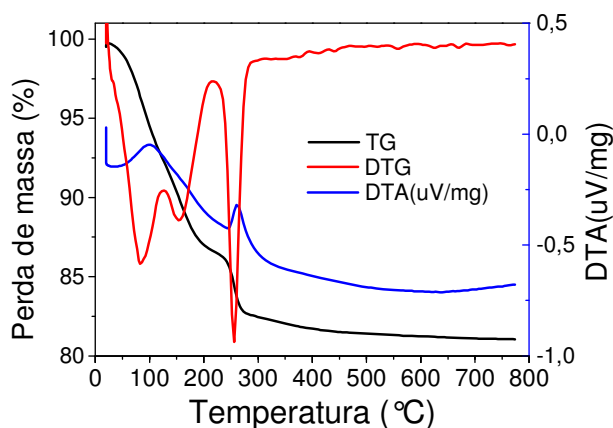


Figura 8: curva termogravimétrica, análise térmica diferencial e DTG do catalisador 10Cu/ZrO₂ Pluronic e calcinado a 800°C, após impregnação.



Na Figura 8, os suportes recém-impregnados com cobre mostraram novamente a perda de massa referente à água adsorvida, localizada próxima a 100°C, tal fato se deve pela reintrodução de água quando o catalisador é impregnado por via úmida. Foi verificada também uma fase de perda de massa próxima a 250°C referente à eliminação de grupos NO_x, em decorrência da presença de nitrato na solução de cobre utilizada na impregnação.

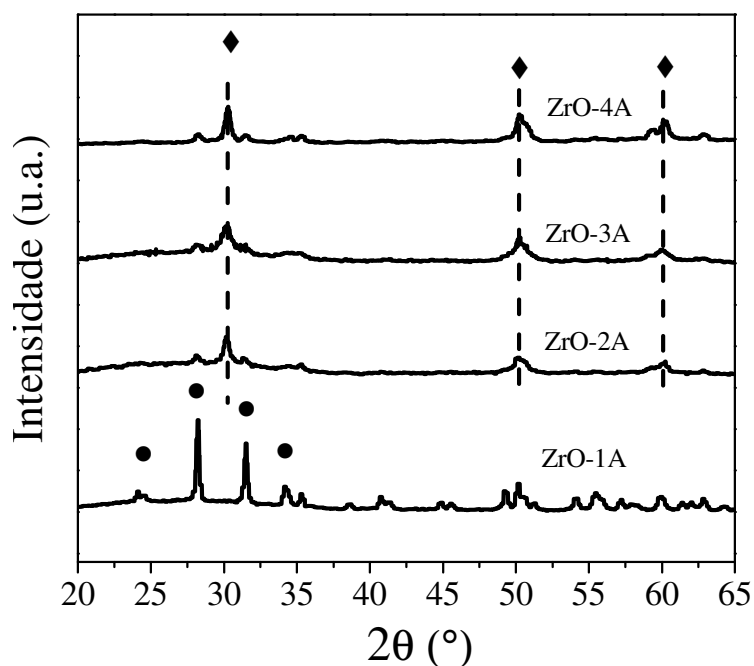
Quando o catalisador calcinado a 600°C atinge a temperatura de 700°C fica evidente a liberação de enxofre na forma de dióxido de enxofre e monóxido de enxofre com o aumento da corrente no espectrômetro de massas para 64 e 48, esses valores são referentes a SO e SO₂, respectivamente. A eliminação de enxofre permanece por cerca de 15 minutos após ter atingido a temperatura de 800°C. Essa quantidade de enxofre são resquícios retidos na estrutura do óxido de zircônio e uma quantidade de sulfato é incorporada a estrutura por interação com a rede, e pela interação com os átomos de oxigênio da superfície. Esses sulfatos não são removidos pela calcinação a 600°C. Para que eles sejam retirados é necessária uma calcinação com uma temperatura superior. Fica evidente então, a necessidade de uma calcinação com temperatura superior a 700°C para que ocorra a remoção dos resíduos de sulfato na superfície do catalisador e dos sulfatos que estão inseridos na estrutura química do óxido de zircônio pela interação com oxigênio na superfície. Embora a incorporação de sulfatos na estrutura do óxido de zircônio melhore a estabilidade térmica da estrutura amorfa da zircônia, e leve assim a um aumento da área específica devido a modificações da estrutura cristalina (proporção de fase tetragonal/monoclínica) [43], a presença do sulfato implica numa quantidade de sítios ácidos no catalisador e os sítios ácidos possibilitam

a reação paralela de desidratação do etanol em competição com a reação de desidrogenação.

3.3.2 Difração de Raios X

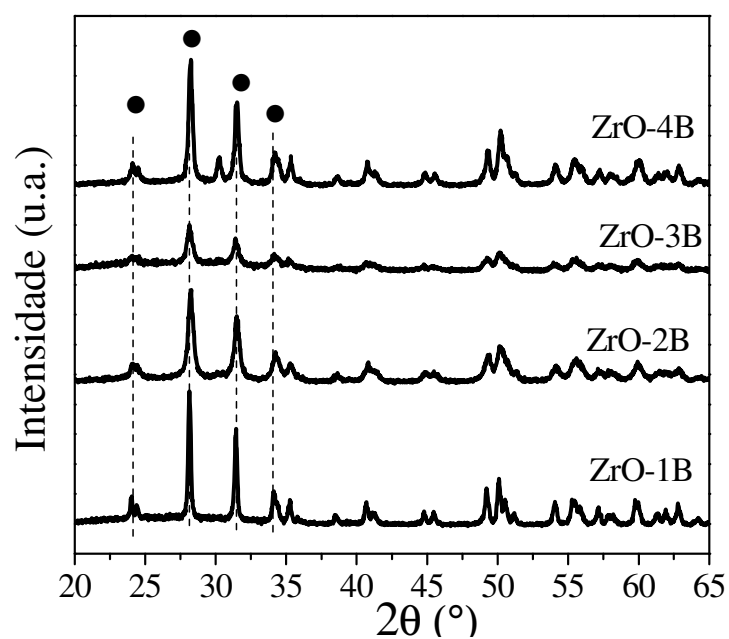
Os difratogramas de raios X (DRX) dos suportes ZrO_2 calcinados à 600°C e 800°C estão apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. Os difratogramas de raios X (DRX) dos catalisadores obtidos a partir dos suportes calcinados à 600°C e 800°C estão apresentados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

Figura 9: DRX de suportes calcinados a 600°C . (•) m- ZrO_2 , (♦) t- ZrO_2 .



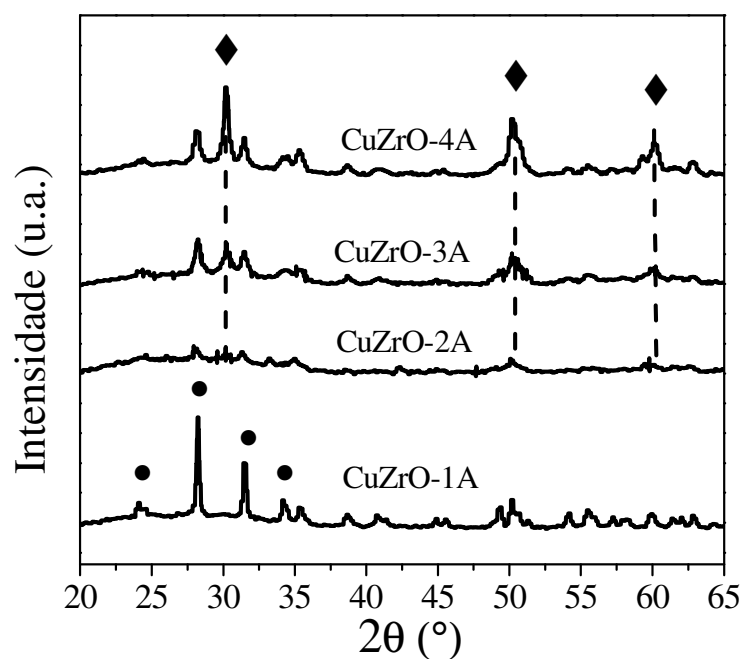
Fonte: o autor.

Figura 10: DRX de suportes calcinados a 800 °C. (●) m-ZrO₂, (♦) t-ZrO₂.



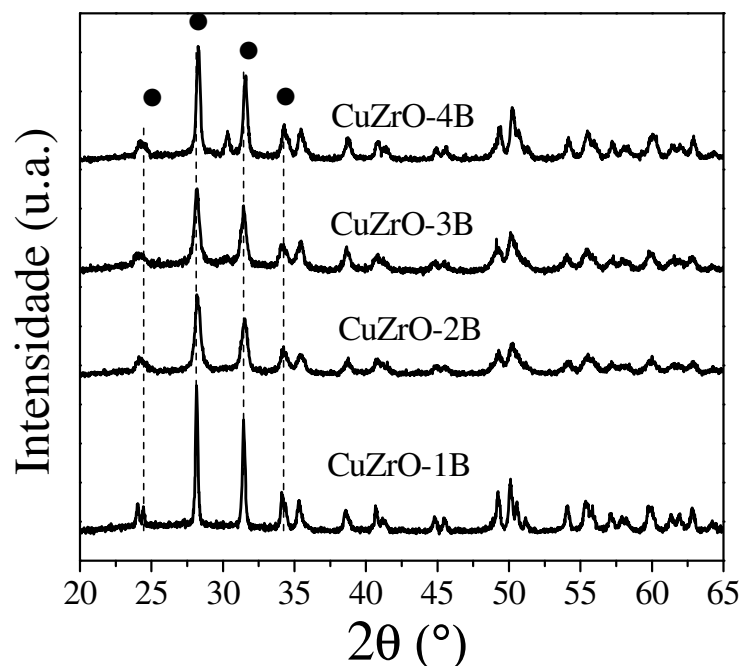
Fonte: o autor.

Figura 11: DRX de catalisadores com os suportes calcinados a 600 °C. (●) m-ZrO₂, (♦) t-ZrO₂.



Fonte: o autor.

Figura 12: DRX de catalisadores com os suportes calcinados a 800°C .(●) m-ZrO₂, (♦) t-ZrO₂.



Fonte: o autor.

Nenhum difratograma apresenta picos referentes ao óxido de polietileno (JCPDS 49-2201), indicando que ambas as calcinações foram eficientes na retirada dos surfactantes adicionados durante a síntese sol-gel.

Os suportes e catalisadores calcinados a 600°C demonstraram cristalinidade inferior às amostras de suportes e catalisadores calcinadas a 800°C, evidenciando que a transição da fase amorfa para tetragonal metaestável, tetragonal metaestável para monoclinica e amorfa para monoclinica são concretizadas na temperatura de 800°C.

A adição de cobre aos suportes também proporcionou a diminuição dos picos característicos do óxido de zircônio. Observa-se que as amostras comerciais possuem picos mais bem definidos que as demais e que as

amostras de óxido de zircônio com os aditivos de Pluronic F-127 e SDS detêm os picos mais bem definidos entre as amostras provenientes do método sol-gel.

Pode-se observar que os suportes calcinados à 600°C, exceto o comercial, apresentam fase tetragonal predominante com picos característicos em $2\theta = 30^\circ, 50^\circ, 60^\circ, 51^\circ$, correspondente a JCPDS 79-1765, sendo que apenas o suporte comercial apresenta fase monoclinica quando calcinado à 600°C, com picos característicos $2\theta = 28^\circ, 31,5^\circ, 34,3^\circ, 24^\circ$ correspondente a ficha JCPDS 36-420 [48].

Quanto aos suportes calcinados à 800°C verifica-se que todos apresentaram a fase monoclinica (badelite). Os catalisadores com suporte calcinados à 600°C apresentaram óxido de zircônio na fase tetragonal predominantemente e em menores valores a fase monoclinica de CuO (tenorita) com os picos $2\theta = 35,5^\circ, 38,8^\circ, 39^\circ, 48,8^\circ, 61,6^\circ$ (JCPDS 45-937) em adição aos picos característicos do óxido de zircônio tetragonal. O catalisador comercial, de comportamento similar ao seu suporte, apresentou picos referentes a fase monoclinica do óxido de zircônio.

Todos os catalisadores com suportes calcinados a 800°C exibiram a fase monoclinica do óxido de zircônio de forma predominante.

Os principais picos referentes a CuO (tenorita) na fase monoclinica ($35,5^\circ$ e $38,7^\circ$) podem estar presentes no difratograma, mas como se localizam próximos a outros picos do óxido de zircônio e estão com baixa intensidade não podem ser seguramente identificados.

Tabela 2: porcentagem da fase cristalina tetragonal nos suportes e catalisadores

Suporte	% tetragonal	Catalisador	% tetragonal
ZrO-2A	73	CuZrO-2A	46
ZrO-3A	75	CuZrO-3A	48
ZrO-4A	81	CuZrO-4A	70
ZrO-2B	6	CuZrO-2B	6
ZrO-3B	12	CuZrO-3B	9
ZrO-4B	19	CuZrO-4B	19

Fonte: o autor.

As amostras sintetizadas por processo sol-gel e calcinadas a 600 °C indicaram maior porcentagem de fase cristalina tetragonal, enquanto que as amostras sintetizadas por processo sol-gel e calcinadas a 800 °C demonstraram quantidade de fase cristalina tetragonal muito inferior. Ahmed e colaboradores [43] obtiveram resultados que indicam que a presença e interação do óxido de zircônio com grupos sulfato estabilizam a formação de estrutura tetragonal, um dos motivos para que tal fato ocorra é a limitação do crescimento cristais, pois quando os cristais ultrapassam um tamanho crítico (aproximadamente 50 nm) a fase monoclinica se torna mais estável e tem maior tendência a ser formada. A temperatura mais alta de calcinação resulta na eliminação de grupos sulfatos incorporados ao óxido de zircônio e consequentemente pode influenciar no aumento de transformação de fase tetragonal-monoclinica.

Tabela 3: tamanho médio dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer.

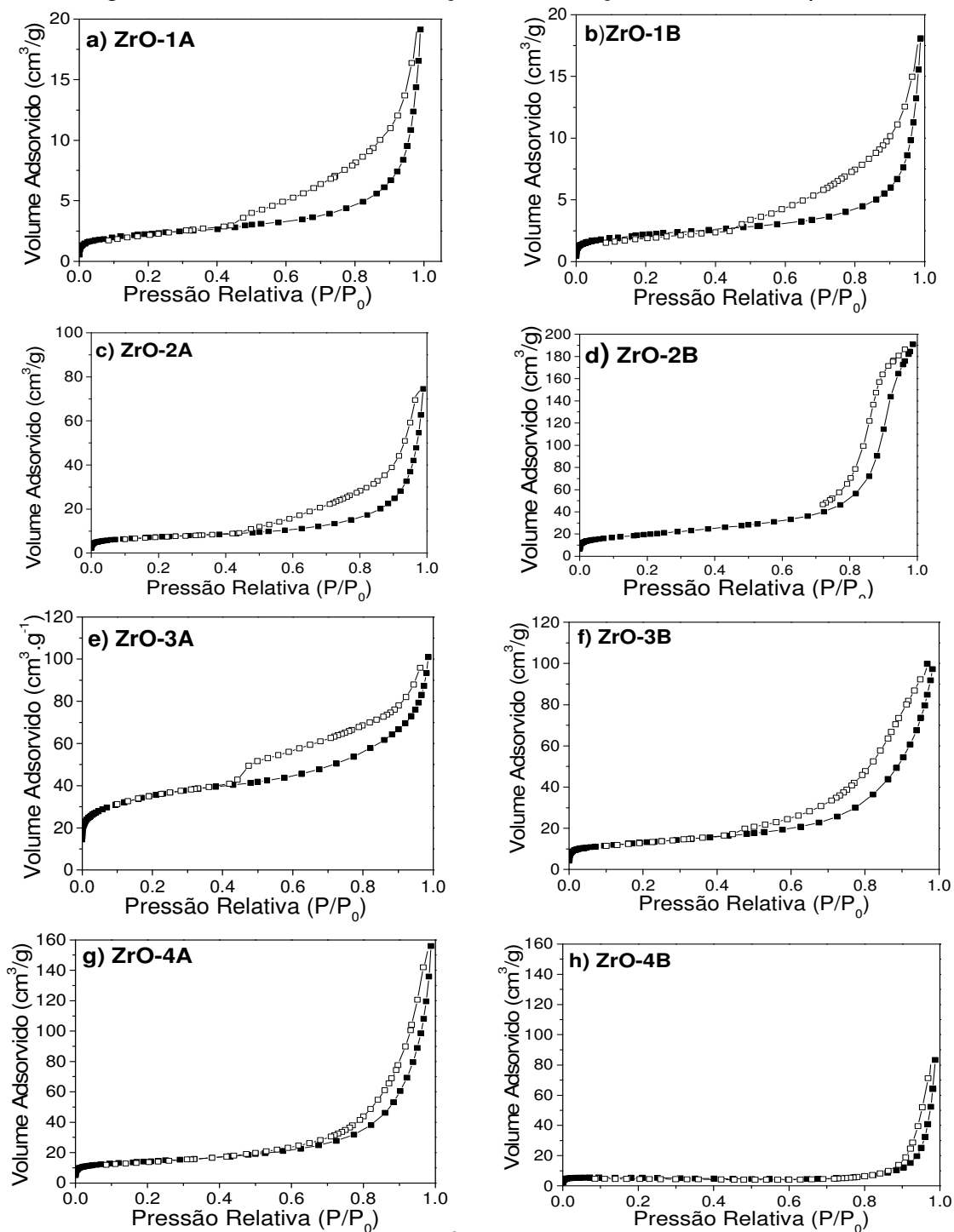
Suporte	D (nm)	Catalisador	D (nm)
ZrO-1A	33	CuZrO-1A	35
ZrO-2A	19	CuZrO-2A	18
ZrO-3A	13	CuZrO-3A	18
ZrO-4A	18	CuZrO-4A	21
ZrO-1B	36	CuZrO-1B	37
ZrO-2B	18	CuZrO-2B	17
ZrO-3B	16	CuZrO-3B	20
ZrO-4B	25	CuZrO-4B	25

Fonte : o autor.

3.3.3 Fisissorção de nitrogênio

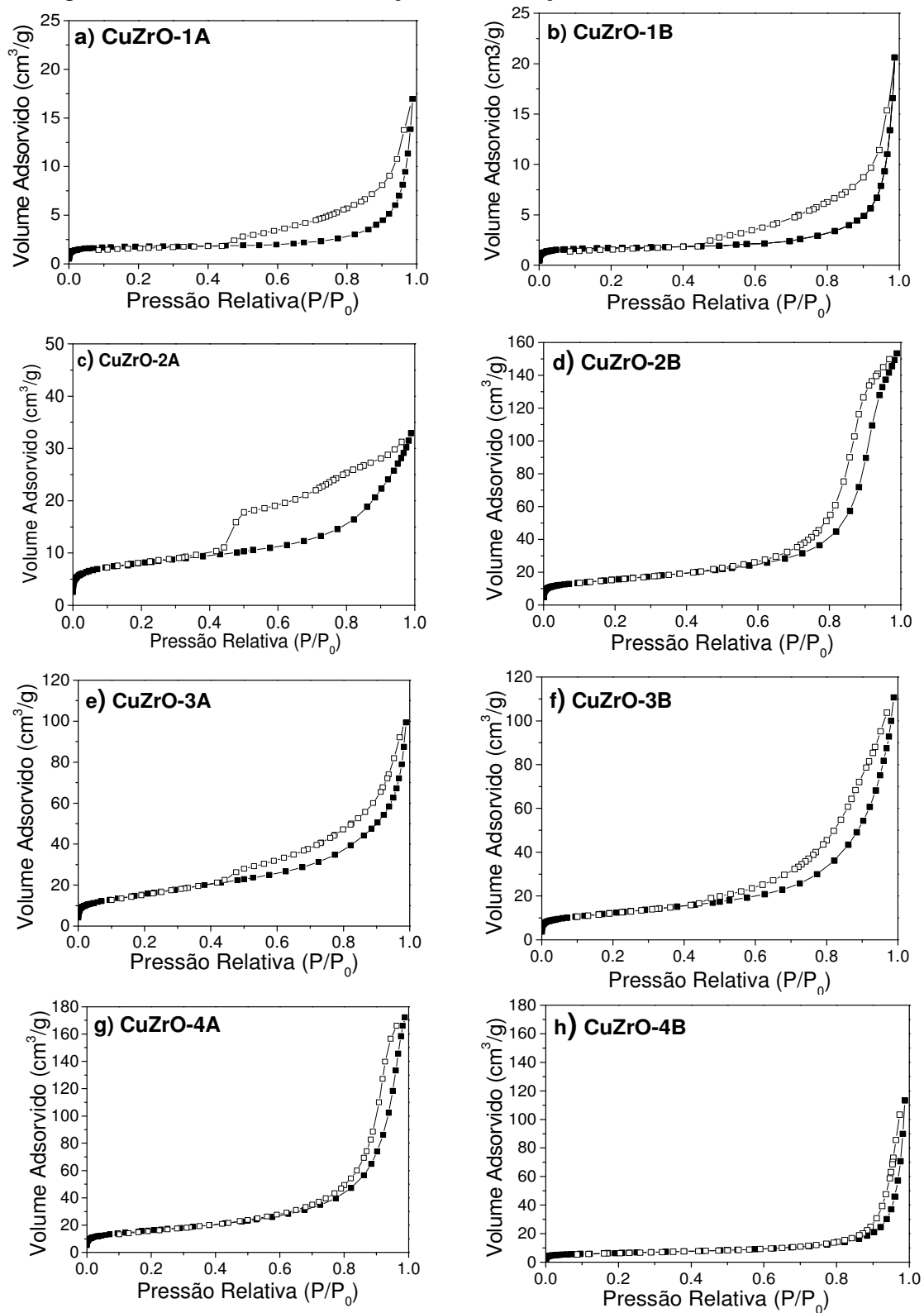
Primeiramente são apresentados os resultados das isotermas de fisissorção e dessorção de nitrogênio que são úteis na determinação dos tipos de poros e estruturas de poros a partir dos padrões estabelecidos pela IUPAC.

Figura 13: isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos suportes



Fonte: o autor.

Figura 14: isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores.



Fonte: o autor.

A histerese entre as curvas de adsorção e dessorção são característicos de materiais mesoporosos (poros com tamanhos entre 2 e 50 nm). A falta de um degrau próximo à pressão relativa igual a 1 é típico de uma isoterma do tipo II, que é frequentemente relacionada com materiais macroporosos (poros com tamanho superior a 50 nm) [49], indicando a presença de ambos meso e macroporos.

As histereses com ciclos próximos a verticais são característicos de histereses do tipo H1 e indicativo de poros cilíndricos [50]. Todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV.

As isotermas das amostras comerciais tiveram comportamentos semelhantes para as 4 situações (suporte calcinado à 600°C, suporte calcinado à 800°C, catalisador com suporte calcinado à 600°C e catalisador com suporte calcinado à 800°C), apresentando histereses do tipo H3. Histereses H3 indicam ausência estrutural mesoporosa bem definida. As isotermas tiveram o menor volume adsorvido total dos 4 tipos de amostras.

As amostras sem aditivos apresentam isotermas parecidas para cada temperatura de calcinação. As amostras sem aditivos calcinadas a 600°C tem ciclos de histerese mais horizontais, característicos de histereses tipo H3. Com calcinação de 800°C o ciclo da histerese está na vertical como uma de tipo H1. As amostras calcinadas a 800°C tem volume adsorvido total muito maior do que as calcinadas a 600°C. A impregnação diminui levemente o volume adsorvido total.

As amostras sintetizadas com Pluronic apresentam isotermas semelhantes para cada temperatura de calcinação, ciclos de histerese verticais com pequena tendência horizontal para pressão relativa mais baixa para a

calcinação a 800°C e tendência horizontal maior para calcinação a 600°C. O volume adsorvido total não varia para as temperaturas de calcinação.

As amostras de Pluronic+SDS apresentam isotermas do tipo III com maior volume adsorvido total entre as 3 variações de aditivos, entretanto o espaço entre seus ramos de histerese é muito pequeno, indicando a presença de mais macroporos do que mesoporos. As diferentes temperaturas de calcinação diminuem significativamente o volume total adsorvido.

As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores de área específica obtidos pelo método BET, de volume total de poros pelo método BJH de dessorção acumulativa de volume de poros e de tamanho médio de poros pelo método BJH de diâmetro médio de poros.

Tabela 4: valores de área específica (S_{BET}), volume total de poros (V_P) e diâmetro de médio dos poros (D_P) para suportes e catalisadores calcinados à 600°C.

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	D_P (nm)
ZrO-1A	8	0,02	9
CuZrO-1A	6	0,02	10
ZrO-2A	25	0,11	11
CuZrO-2A	28	0,05	5
ZrO-3A	130	0,13	9
CuZrO-3A	81	0,14	7
ZrO-4A	49	0,22	16
Cu/ZrO-4A	52	0,23	16

Fonte: o autor.

Tabela 5: valores de área específica (S_{BET}), volume total de poros (V_P) e diâmetro médio de poros (D_P) para as amostras calcinadas à 800°C.

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	D_P (nm)
ZrO-1B	7	0,02	9
CuZrO-1B	5	0,02	11
ZrO-2B	70	0,30	13
CuZrO-2B	55	0,23	13
ZrO-3B	45	0,15	11
CuZrO-3B	43	0,16	12
ZrO-4B	16	0,11	28
Cu/ZrO-4B	22	0,16	30

Fonte: o autor.

Analisando-se as Tabelas 4 e 5 podemos constatar que a temperatura de calcinação tem diferentes efeitos na amostras sintetizadas:

-Para as séries 2A e 2B ocorre o aumento da área específica e um aumento do volume de poros.

-Para as séries 3A e 3B a diminuição da área específica e o volume de poros não tem modificação significativa.

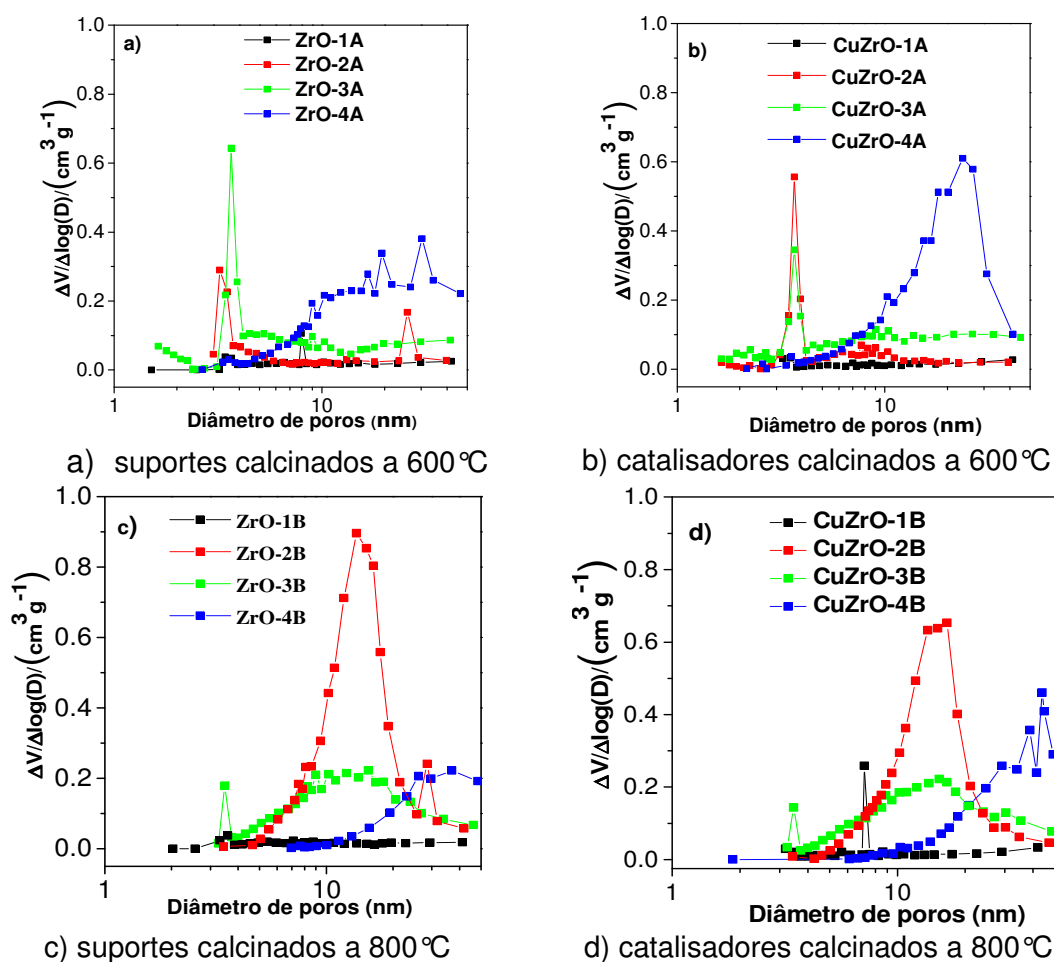
-Para as séries 4A e 4B observou-se uma diminuição da área específica e do volume de poros, mas o diâmetro de poros manteve-se constante.

A Figura 15 apresenta a distribuição do tamanho de poros dos suportes e catalisadores calcinados em 600°C e 800°C obtidos a partir de método BJH pela curva de dessorção das isotermas.

A distribuição diferencial de poros mostra que uma temperatura superior de calcinação do suporte faz com que famílias de mesoporos sejam criadas nas amostras das séries 2A, 2B e 3A e 3B, sendo que com a temperatura calcinação de 600°C a presença de mesoporos nas amostras é muito pequena.

A amostra da série 4 (Pluronic+SDS), no entanto, apresenta uma família de mesoporos quando calcinada a 600 °C e a calcinação a 800 °C resulta que essa família diminua e seja deslocada para diâmetro de poros maiores.

Figura 15: distribuição diferencial de tamanho de poros

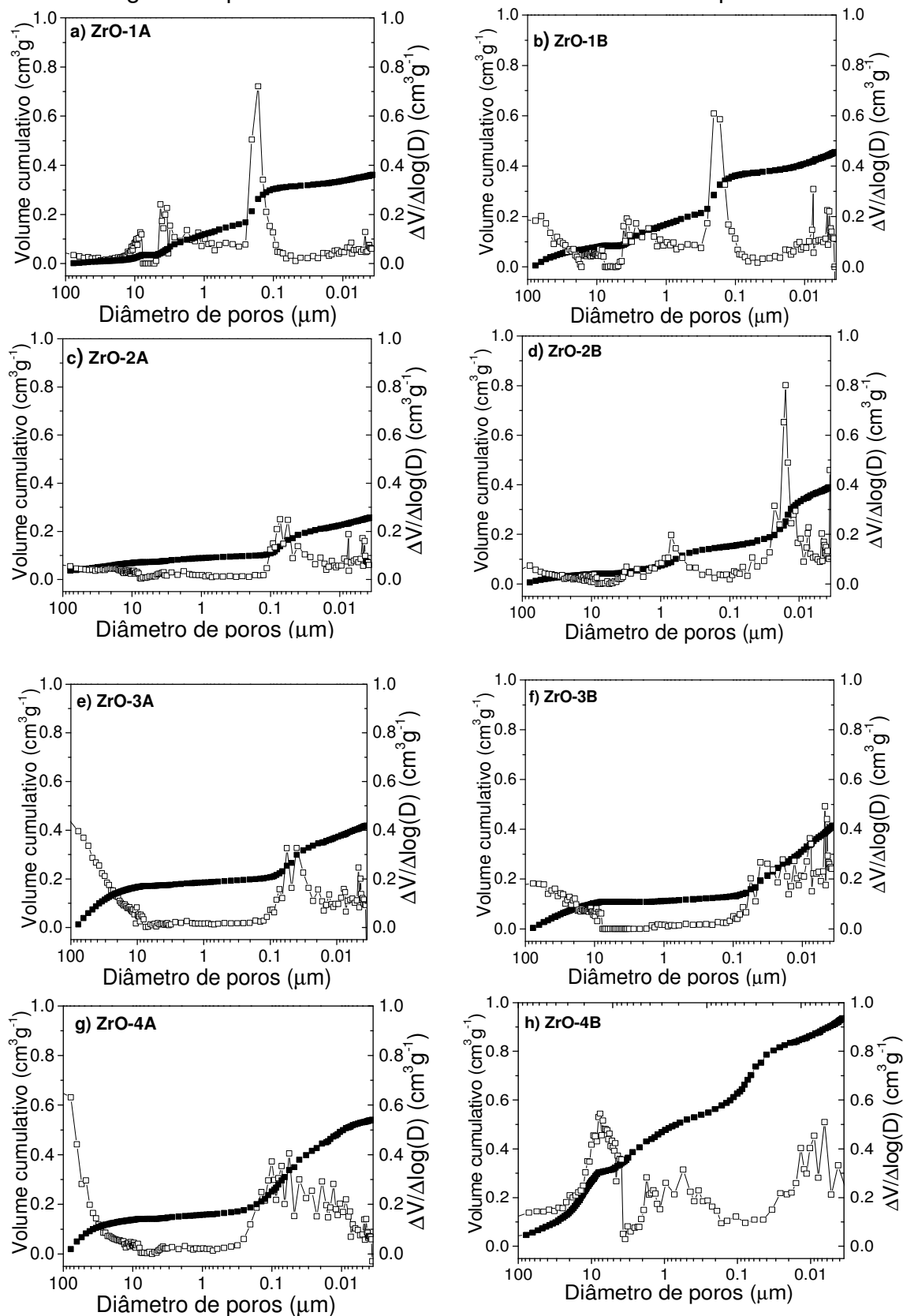


Fonte: o autor.

3.3.4 Porosimetria de intrusão de mercúrio

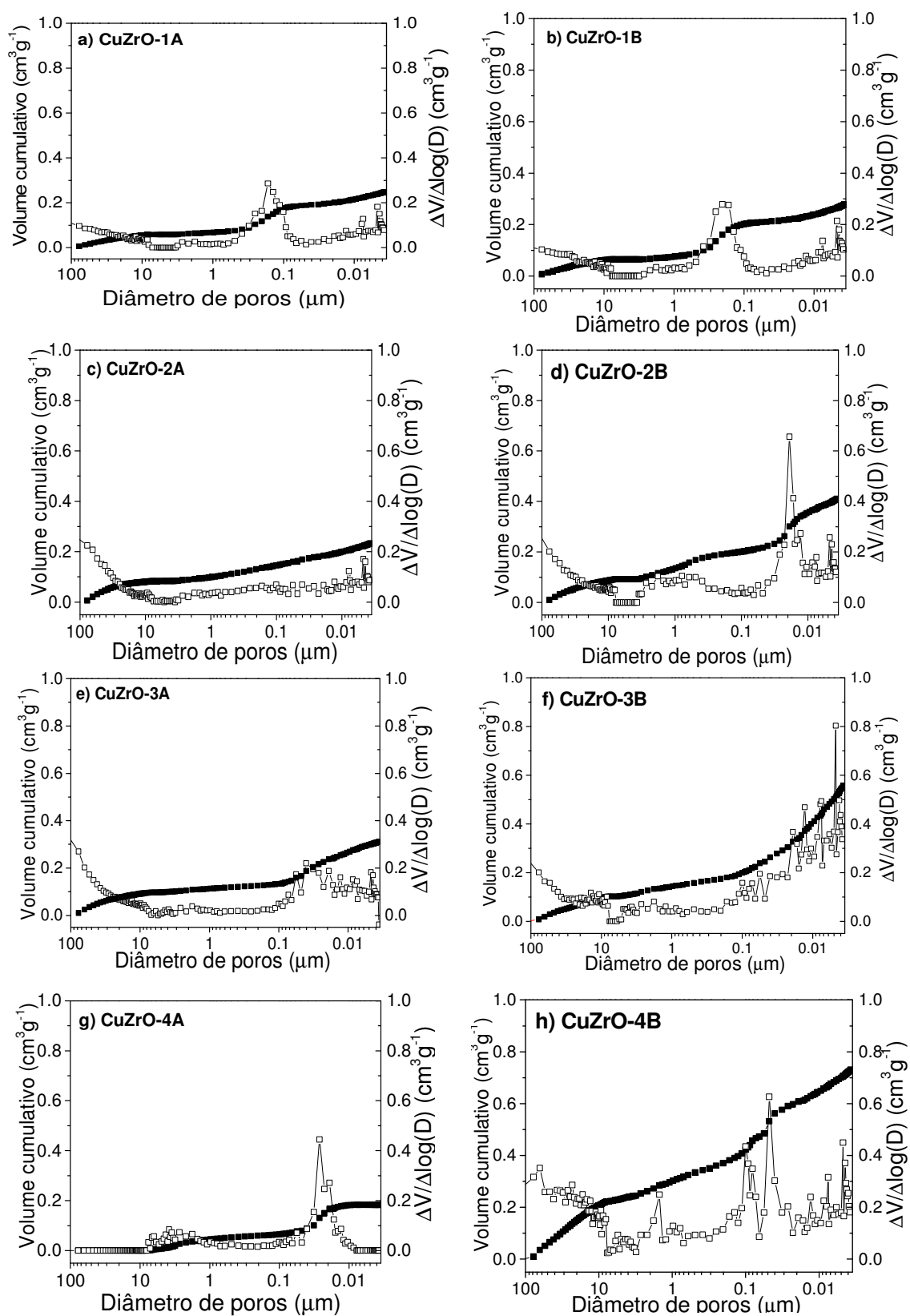
As figuras 16 e 17 apresentam as distribuições diferenciais de poros e o volume cumulativo de poros das amostras analisadas para a faixa de diâmetro de poros de tamanho entre 10 e 100000 nm, superior ao tamanho do diâmetro de poros que a fisissorção de nitrogênio abrange.

Figura 16: porosimetria de intrusão de mercúrio dos suportes



Fonte: o autor

Figura 17: porosimetria de intrusão de mercúrio dos catalisadores



Fonte: o autor.

Os suportes apresentaram duas modificações subsequentes: a impregnação com nitrato de cobre e a calcinação a 600°C ou a 800°C. As amostras ZrO-1A e 1B perdem volume cumulativo de poros com a impregnação e aumentam o volume de poros com a calcinação à temperatura mais alta. As amostras ZrO-2A e 2B quase não sofrem modificações de volume com a impregnação, mas sofrem significativo aumento no volume de poros com a calcinação. As amostras ZrO-4A e 4B sofrem um deslocamento da sua família de poros para tamanhos menores de diâmetro de poros com a calcinação a temperatura mais elevada e a impregnação não geram mudanças significativas. As amostras ZrO-4A e 4B sofrem um grande aumento no volume de poros com a calcinação a temperatura mais elevada, surgindo até novas famílias de macroporos na sua estrutura. A impregnação das amostras causa perda significativa de volume de poros.

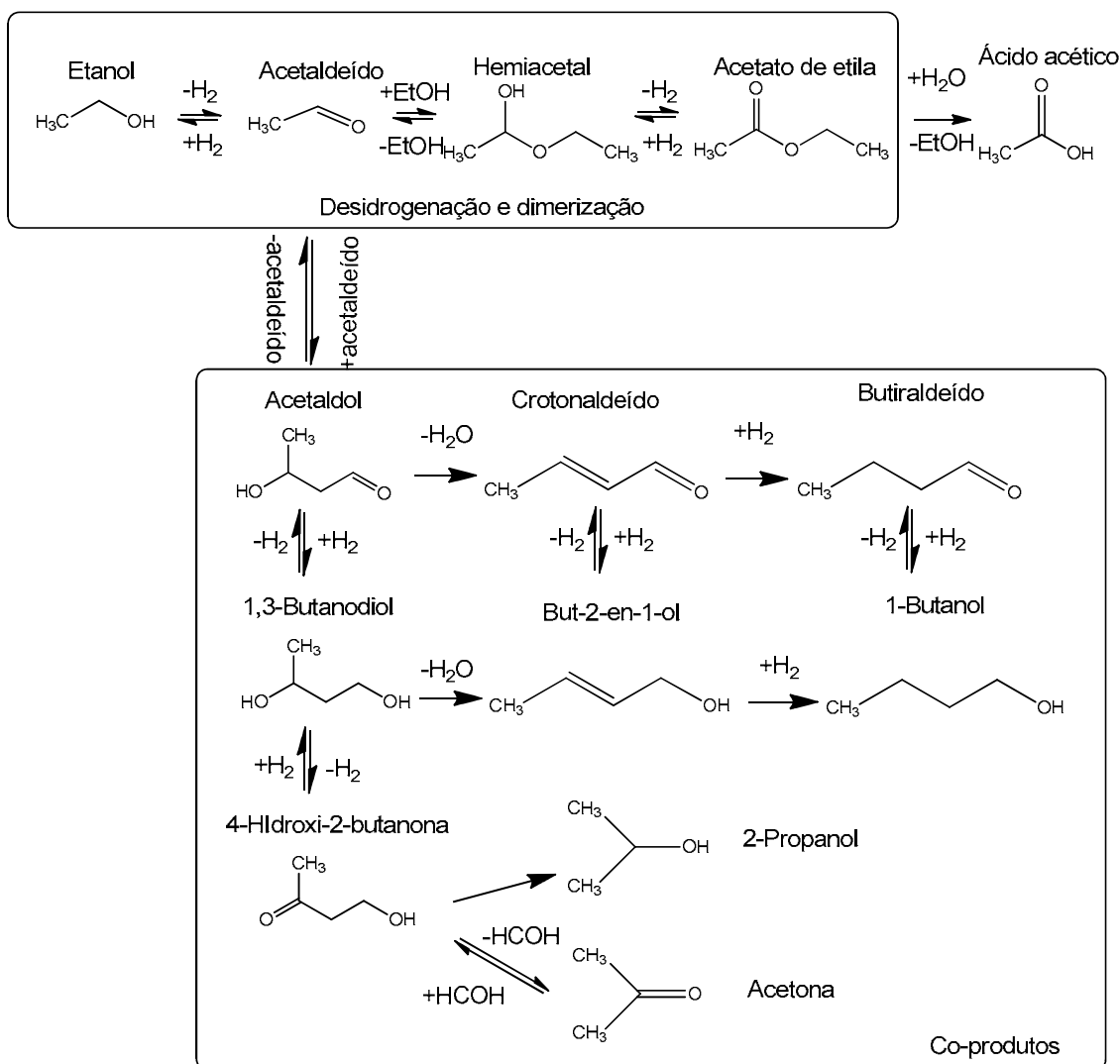
A partir da comparação entre os gráficos de volume acumulado de poros das amostras com os suportes calcinadas a 800°C podemos verificar que as amostras de ZrO-4 possuem o maior volume de poros entre os quatro tipos de amostra e que os outros três tipos possuem volume de poros similares.

Analisando os gráficos de volume acumulado de poros das amostras calcinadas a 600°C, o volume acumulado dessas amostras é significativamente menor que as amostras calcinadas à 800°C, respectivamente ao tipo de amostra específica. Verifica-se também que o suporte com ZrO-4 detém o maior volume acumulado total de poros entre os quatro tipos de suportes, em seguida estão muito próximos um do outro, ZrO-1 e ZrO-3, e por último vem o ZrO-2 com volume acumulativo total significativamente menor que os outros.

3.3.5 Testes Catalíticos

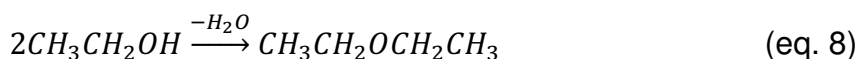
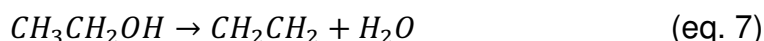
A conversão seletiva de etanol para a formação de acetato de etila por meio da reação de desidrogenação é alvo de estudos há algum tempo e seus passos reacionais, bem como as rotas alternativas que produzem produtos secundários, são estudados a fim de propor um método direto e seletivo de conversão do etanol a acetato de etila [1,9,25,41,43,51,52]. A seguir, um esquema (Figura 18) das rotas reacionais oriundas do etanol estão apresentadas.

Figura 18: rotas reacionais de formação de compostos a partir do etanol.

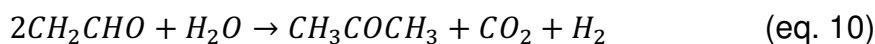


Fonte: adaptado de Caratenuto e colaboradores, 2013 [53].

Os compostos apresentados nas rotas reacionais representam, em sua maioria, as reações de desidrogenação do etanol. Todavia, reações de desidratação que ocorrem em sítios ácidos de Brønsted/Lewis não estão apresentadas. Reações de desidratação do etanol, representadas nas equações 7 e 8, acontecem sobre sítios ácidos com formação de éter dietílico e eteno como principais produtos.



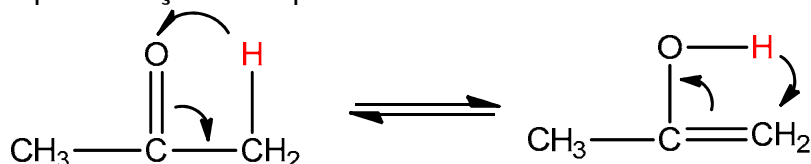
Por outro lado, catalisadores que apresentam dois diferentes tipos de sítios catalíticos, desidrogenante e ácido, podem promover a formação de outros compostos secundários, como a acetona por exemplo. Segundo alguns autores [54,55], a formação de acetona é proveniente da reação entre acetaldeído (formado em sítios desidrogenante) e uma molécula de água (oriunda da desidratação do etanol) através de uma reação de condensação cetônica. Neste caso, a reação ocorre em apenas uma etapa, como representada nas equações 9 e 10.



Além da formação de acetona, isopropanol também pode ser formado, uma vez que, a tautomeria entre acetona-isopropanol se mantém devido a um

equilíbrio ceto-enólico característico destes compostos. Forma-se deste equilíbrio a molécula 2-propenol, que sofre hidrogenação pelo gás hidrogênio que é produto de outras reações como pode ser visto na Figura 19:

Figura 19: representação do equilíbrio ceto-enólico entre acetona e 2-propenol

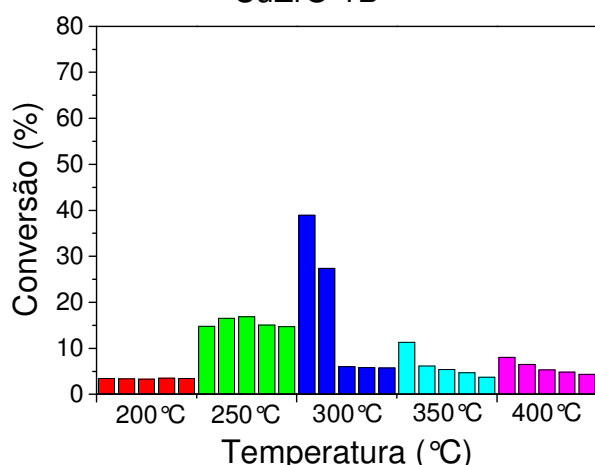


Fonte: o autor.

Os resultados de conversão de etanol e seletividade aos principais produtos nos ensaios catalíticos para a reação de desidrogenação do etanol nos catalisadores 10Cu/ZrO₂ comercial (CuZrO-1), 10Cu/ZrO₂ sem aditivos (CuZrO-2), 10Cu/ZrO₂ com adição de Pluronic (CuZrO-3) e 10Cu/ZrO₂ com adição de Pluronic e SDS (CuZrO-4) para suportes calcinados a 600°C (A) e 800°C (B) estão apresentados nas Figuras 20-23 e Tabelas 6-9.

Para a reação de desidrogenação do etanol, os principais compostos formados são: acetaldeído (AcH), acetato de etila (AcOEt), acetona (ACT), eteno (ETE), éter dietílico (DEE), butanal (BAL), metil-etil-cetona (MEC), crotonaldeído (CROT) e butanol (BOL). Os compostos BAL, MEC e CROT e BOL são listados como “outros” devido a sua baixa concentração em relação aos produtos majoritários.

Figura 20: conversão de etanol em função da temperatura para a amostra CuZrO-1B



Fonte: o autor.

Tabela 6: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-1B na reação de desidrogenação do etanol

Temperatura (°C)	X%	Seletividade				
		ETE	AcH	DEE	AcOEt	Outros
200	3	0,0	92,0	1,5	4,0	2,5
250	16	0,0	93,0	2,0	5,0	0,0
300	6	0,0	93,0	4,0	1,0	2,0
350	15	1,0	89,0	8,0	0,0	2,0
400	6	12,0	75,0	13,0	0,0	0,0

Fonte: o autor.

A amostra CuZrO-1A apresentou um aumento da conversão de etanol com o aumento da temperatura de reação de 200°C para 250°C e a conversão se manteve constante nesta temperatura. O aumento adicional de temperatura (300°C) ocasionou um aumento da conversão de etanol, todavia, o catalisador apresentou uma desativação no decorrer do tempo e a conversão retornou para níveis próximos aos obtidos na primeira temperatura de reação (250°C). Para aumentos adicionais de temperatura (até 400°C), o catalisador apresentou novos aumentos de conversão devido ao efeito da temperatura,

entretanto, a conversão de etanol retornou posteriormente para valores próximos de 5 %.

A análise da conversão de etanol e seletividade aos produtos evidencia que a temperatura de 250°C é a mais adequada para realizar a reação, uma vez que o catalisador se mostrou mais estável e prioritariamente AcH e AcOEt foram formados. Com o aumento da temperatura de reação, um aumento da conversão foi verificado, porém este aumento da conversão não se mantém com o decorrer do tempo sob o fluxo de etanol, ocasionado possivelmente pela aglomeração das espécies de cobre. Além disso, o aumento de temperatura até 400°C promove um aumento da seletividade a compostos secundários DEE e ETE relacionados à reação de desidratação do etanol.

Figura 21: conversão de etanol em função da temperatura para a amostra CuZrO-2B

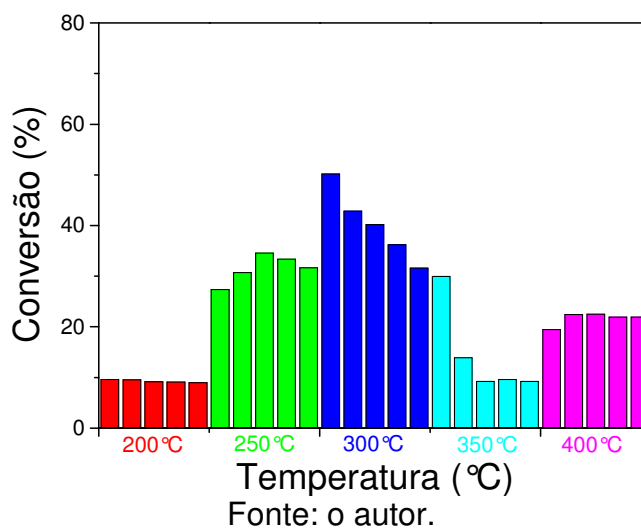


Tabela 7: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-2B na reação de desidrogenação do etanol

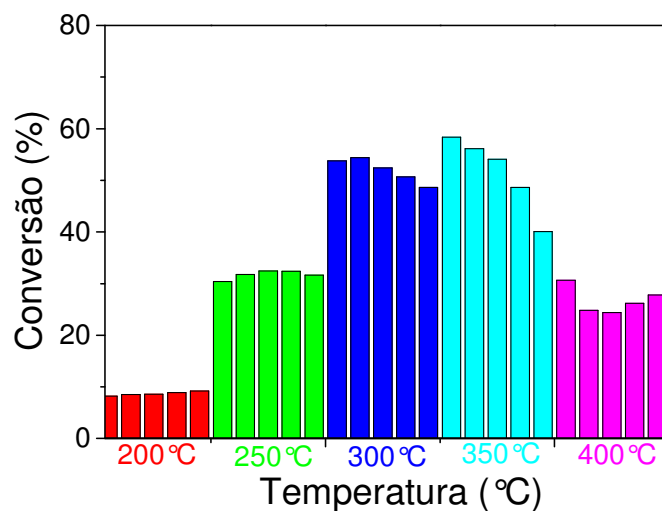
Temperatura (°C)	X%	Seletividade				
		ETE	AcH	DEE	AcOEt	Outros
200	9	0,0	95,0	3,0	0,0	2,0
250	32	0,0	83,0	4,0	7,0	6,0
300	40	0,0	83,0	4,0	4,0	9,0
350	14	6,0	67,0	18,0	4,0	5,0
400	22	13,0	65,0	14,0	4,0	4,0

Fonte: o autor.

A amostra CuZrO-2B apresentou um perfil de conversão semelhante a da amostra CuZrO-1B. Todavia, esta amostra apresentou uma maior conversão de etanol e se manteve mais estável durante a reação. Quanto à seletividade aos produtos, a formação de acetaldeído foi um pouco inferior em relação a amostra CuZrO-1B e observou a formação de uma maior quantidade de produtos secundários (Outros).

Para as amostras CuZrO-3B e CuZrO-4B a conversão de etanol (Figuras 22 e 23) e a seletividade aos principais produtos (Tabelas 8 e 9) não houve variação significativa em relação às amostras anteriores e a análise dos valores de conversão mostram que as amostras CuZrO-3B e CuZrO-2B são mais ativas em relação às CuZrO-1B e CuZrO-4B.

Figura 22: conversão de etanol em função da temperatura para a amostra CuZrO-3B



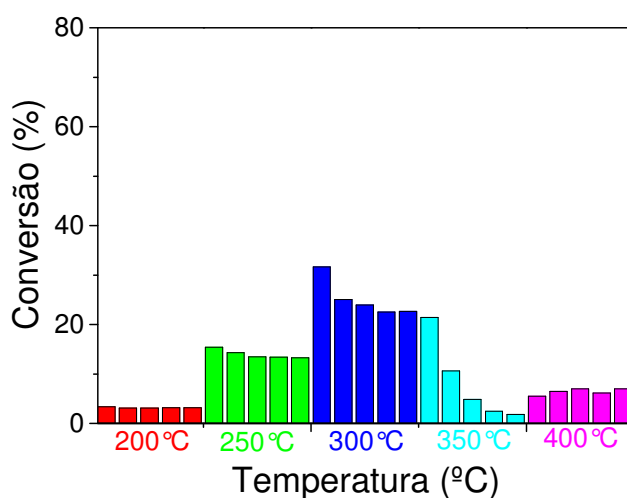
Fonte: o autor.

Tabela 8: Seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-3B na reação de desidrogenação do etanol

Temperatura (°C)	X%	Seletividade				
		ETE	AcH	DEE	AcOEt	Outros
200	9	0,0	75,0	7,0	16,5	1,5
250	32	0,0	86,0	2,0	9,5	2,5
300	52	0,0	84,5	2,0	6,5	7,0
350	51	0,0	82,0	2,0	4,0	12,0
400	27	9,8	67,6	5,3	6,6	10,7

Fonte: O autor.

Figura 23: conversão de etanol em função da temperatura para a amostra CuZrO-4B



Fonte: o autor.

Tabela 9: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-4B na reação de desidrogenação do etanol

Temperatura (°C)	X%	Seletividade				
		ETE	AcH	DEE	AcOEt	Outros
200	3	0,0	75,0	7,0	16,5	1,5
250	14	0,0	86,0	2,0	9,5	2,5
300	25	0,0	84,5	2,0	6,5	7,0
350	8	0,0	82,0	2,0	4,0	12,0
400	6	9,8	67,6	5,3	6,6	10,7

Fonte: o autor.

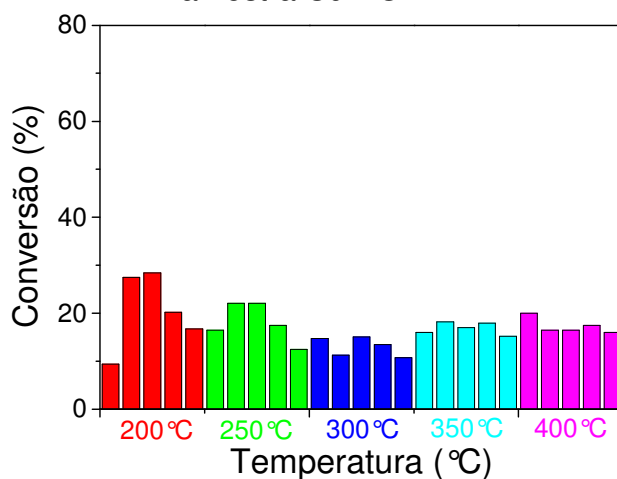
Os maiores valores de conversão de etanol apresentados pelas amostras CuZrO-2B e CuZrO-3B em relação às amostras CuZrO-1B e CuZrO-4B estão diretamente relacionados às propriedades texturais e ao diâmetro médio de partículas de cobre, obtidos por DRX (vide Tabela 3). Para os catalisadores estudados, os maiores valores de área específica e volume total de poros promoveu uma maior dispersão da fase ativa. Neste caso, a

conversão de etanol aumentou em função da maior fração de sítios de cobre superficiais.

Os catalisadores CuZrO-2B e CuZrO-3B também apresentaram uma maior estabilidade em cada temperatura estudada (aproximadamente 90 minutos). Neste caso, a maior dispersão das espécies de cobre favorecem tanto uma maior conversão quanto uma maior estabilidade na reação de desidrogenação do etanol.

Os resultados de conversão de etanol e seletividade aos principais produtos nos ensaios catalíticos para a reação de desidrogenação do etanol nos catalisadores 10Cu/ZrO₂ comercial (CuZrO-1), 10Cu/ZrO₂ sem aditivos (CuZrO-2), 10Cu/ZrO₂ Pluronic (CuZrO-3) e 10Cu/ZrO₂ Pluronic e SDS (CuZrO-4) para suportes calcinados a 600°C (A) estão apresentados nas Figuras 24-27 e Tabelas 10-13.

Figura 24: conversão de etanol em função do aumento de temperatura para a amostra CuZrO-1A.



Fonte: o autor.

Tabela 10: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-1A na reação de desidrogenação do etanol

Temperatura °C	X%	Seletividade						
		ETE	AcH	ACT	ISO	DEE	AcOEt	Outros
200	20	0,0	3,0	70,0	9,0	18,0	0,0	0,0
250	18	0,0	3,0	53,0	21,0	23,0	0,0	0,0
300	13	1,0	3,0	65,0	17,0	14,0	0,0	0,0
350	17	4,0	11,0	52,0	15,0	18,0	0,0	0,0
400	17	8,0	17,0	41,0	14,0	20,0	0,0	0,0

Fonte: o autor.

Para a amostra CuZrO-1A não foi observado um aumento nos valores de conversão do etanol com o aumento de temperatura, conforme observado para as amostras com o suporte calcinado a 800°C. Este catalisador manteve uma conversão constante de aproximadamente 20 % entre 200-400°C.

Ao contrário do observado para o catalisador no qual o suporte foi calcinado a 800°C (CuZrO-1B), esta amostra apresentou uma baixa seletividade ao acetaldeído. Os produtos predominantes, especialmente a mais baixa temperatura (200-250°C), foram acetona e isopropanol. Com o aumento, observou-se uma queda na formação de ACT e ISO. Em contrapartida, um aumento na formação de DEE e ETE proveniente da desidratação do etanol foi verificado com o aumento de temperatura. Para esta reação, é importante destacar que embora a seletividade para AcH seja baixa, os compostos obtidos em maior quantidade (ACT, ISO) são provenientes da condensação cetônica do AcH.

Figura 25: conversão de etanol em função do aumento de temperatura para a amostra CuZrO-2A

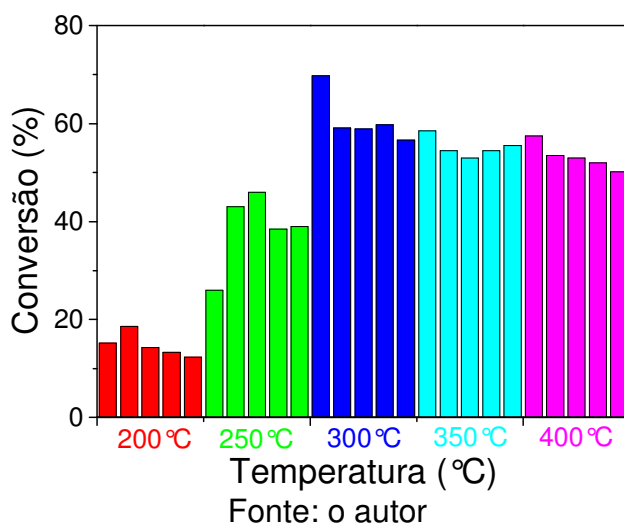


Tabela 11: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-2A na reação de desidrogenação do etanol

Temperatura (°C)	X%	Seletividade						
		ETE	AcH	ACT	ISO	DEE	AcOEt	Outros
200	13	18,0	1,0	54,0	15,0	19,0	0,0	0,0
250	38	5,0	1,0	14,0	5,0	78,0	0,0	0,0
300	61	23,0	9,0	7,0	3,0	59,0	0,0	0,0
350	55	38,0	0,0	4,0	2,0	57,0	0,0	0,0
400	53	54,0	3,0	5,0	2,0	38,0	0,0	0,0

Fonte: o autor.

Para a amostra CuZrO-2A observou-se uma conversão de etanol de aproximadamente 18 % a 200°C. O aumento de temperatura para 250°C e 300°C promoveu um aumento significativo na conversão, atingindo aproximadamente 60 %. Assim como a amostra CuZrO-1A, esta amostra também apresentou-se estável em cada temperatura avaliada.

Quanto a seletividade, o catalisador CuZrO-2A apresentou uma maior formação de ETE e DEE em relação a CuZrO-1A. Conforme verificado nos

resultados de termogravimetria acompanhado por espectrometria de massa, esta amostra ainda apresenta grupos sulfatos que não foram decompostos pela calcinação a 600°C. Pelo fato destes grupos sulfato superficiais exibirem características ácidas, estes promovem uma maior seletividade aos produtos referente à desidratação do etanol. Além do mais, estes sítios ácidos também são seletivos para a formação dos produtos ACT-ISO, uma vez que uma condensação cetônica proveniente da reação entre ACT (formado nos sítios desidrogenantes do cobre) e H₂O (formado nos sítios ácidos) também deve ocorrer na superfície do catalisador.

Figura 26: conversão de etanol em função do aumento de temperatura para a amostra CuZrO-3A.

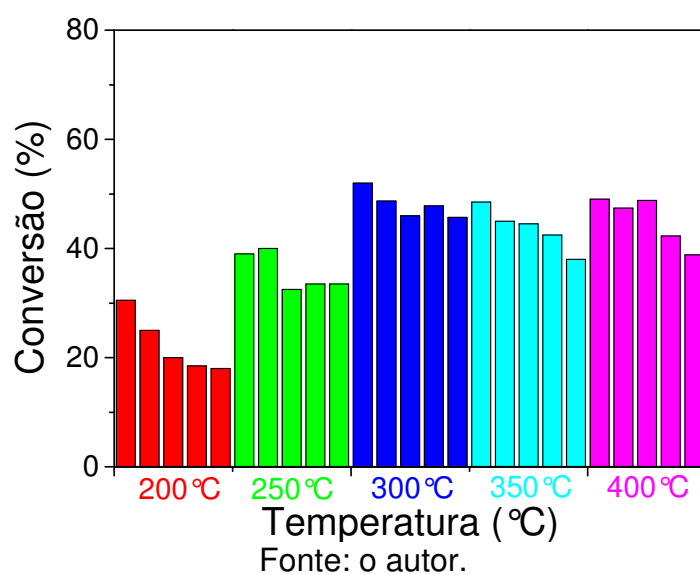


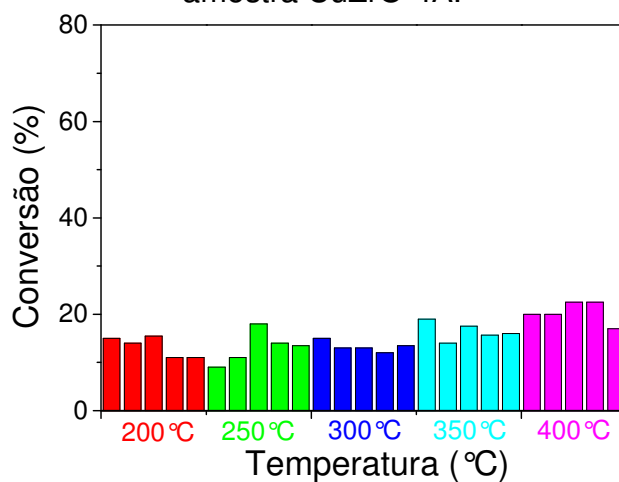
Tabela 12: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-3A na reação de desidrogenação do etanol

Temperatura (°C)	X%	Seletividade						
		ETE	AcH	ACT	ISO	DEE	AcOEt	Outros
200	22	6,0	5,0	63,0	7,0	18,0	1,0	0,0
250	36	10,0	6,0	16,0	4,0	64,0	0,0	0,0
300	48	10,0	2,0	8,0	2,0	78,0	0,0	0,0
350	44	20,0	5,0	9,0	4,0	62,0	0,0	0,0
400	45	28,0	10,0	8,0	4,0	50,0	0,0	0,0

Fonte: o autor.

O catalisador CuZrO-3A apresentou um perfil de conversão e seletividade próximo do encontrado para a amostra CuZrO-2A.

Figura 27: conversão de etanol em função do aumento de temperatura para a amostra CuZrO-4A.



Fonte: o autor.

Tabela 13: seletividade aos principais produtos formados para a amostra CuZrO-4A na reação de desidrogenação do etanol

Temperatura (°C)	X (%)	Seletividade						
		ETE	AcH	ACT	ISO	DEE	AcOEt	Outros
200	13	0,0	14,0	60,0	17,0	9,0	0,0	0,0
250	13	0,0	11,0	55,0	18,0	16,0	0,0	0,0
300	11	3,0	11,0	45,0	18,0	23,0	0,0	0,0
350	16	9,0	9,0	31,0	13,0	37,0	0,0	0,0
400	20	18,0	17,0	24,0	11,0	30,0	0,0	0,0

Fonte: O autor.

O catalisador CuZrO-4A apresentou um valor de conversão próxima do da amostra CuZrO-4A, porém abaixo dos valores obtidos para as amostras CuZrO-2A e CuZrO-3A. Pelo fato do catalisador CuZrO-4A apresentar uma maior quantidade de mesoporos, esperava-se que esta amostra apresentasse uma maior conversão de etanol. No entanto, a presença de compostos orgânicos provenientes da utilização de Pluronic e SDS, não totalmente removidos durante a calcinação a 600^o, podem impedir o acesso do etanol os sítios de cobre na superfície do catalisador.

Os valores de seletividade mostram um pequeno aumento na seletividade ao acetaldeído e uma diminuição dos produtos relacionados a desidratação do etanol em relação às demais amostras. Além disso, a seletividade a ACT e ISO não diminui pronunciadamente com o aumento de temperatura até 400^o. Neste caso, a condensação cetônica entre acetaldeído e H₂O é mais pronunciada em relação às amostras CuZrO-2A e CuZrO-3A.

Comparação dos testes catalíticos entre os catalisadores A e B.

A avaliação catalítica realizada para todos os catalisadores mostrou que as amostras A apresentou uma conversão de etanol superior em relação às amostras B. Além disso, observou-se que as amostras A também apresentaram uma maior estabilidade em relação às amostras B em cada uma das temperaturas estudadas. A maior conversão do etanol dos catalisadores A estão relacionados aos maiores valores de área específica e volume de poros destas amostras. Neste caso, a maior porosidade possibilita tanto uma maior difusão de reagentes e produtos como uma maior dispersão das espécies ativas de cobre, verificados pelo tamanho médio de partículas.

Apesar de apresentarem uma maior conversão de etanol e serem mais estáveis em cada temperatura, as amostras A apresentaram uma maior seletividade a produtos secundários (ACT, ISO, ETE, DEE) em relação as amostras B. Neste caso, a presença de grupos sulfatos não totalmente removidos durante a calcinação do suporte a 600°C, favorece a formação de sítios ácidos na superfície do catalisador. Desta forma, o aumento de temperatura e a presença de sítios ácidos são favoráveis para a formação de produtos relacionados à desidratação do etanol e a presença de sítios desidrogenante/ácido favorece a formação de ACT-ISO por meio da condensação cetônica entre acetaldeído e H₂O.

Os catalisadores estudados apresentaram uma baixa seletividade a acetato de etila entre 200 e 400°C. Dentre os produtos provenientes das reações de desidrogenação do etanol, acetaldeído foi o produto que o catalisador apresentou-se mais seletivo, e somente para as amostras A. De acordo com E. Santacesaria e colaboradores [56] para as baixas pressões (1

bar utilizado nos testes catalíticos), a reação é seletiva para a formação de acetaldeído como o produto principal, e somente a moderadas/altas pressões (20-30 bar) a seletividade se desloca no sentido da formação de acetato de etila como o produto principal.

Segundo Freitas e colaboradores [51], a seletividade do catalisador Cu/ZrO₂ para a formação de acetato de etila está relacionada com a densidade de elétrons das espécies de cobre suportadas, sendo essa densidade resultado do tamanho das partículas de cobre e a interação destas com a interface do suporte. A alta mobilidade de oxigênio do bulk do ZrO₂ para espécies de cobre causa uma alta densidade de sítios básicos na superfície (O²⁻), o que favorece a seletividade para reações de desidrogenação. A mobilidade do oxigênio favorece a distribuição de espécies de Cu⁰/Cu¹⁺ pela superfície do suporte, o que auxilia para a seletividade do acetato de etila.

4 Conclusão

Os suportes de óxido de zircônio com estrutura hierárquica de poros foram obtidos pelo procedimento de síntese sol-gel, baseado na utilização de micelas de surfactantes e de emulsões como direcionadores de estrutura de poros. O óxido de zircônio sintetizado possui fase cristalográfica tetragonal metaestável devido a incorporação do sulfato no momento de formação de rede gel do suporte. Os suportes obtidos possuem área superficial específica, volume de poros e porosidade superior ao respectivo suporte comercial. Após a impregnação com cobre a estrutura porosa foi mantida.

Os testes catalíticos realizados com etanol demonstraram que a temperatura de calcinação do óxido de zircônio durante a síntese sol-gel é

crucial para determinação do caráter de reação catalítica do conjunto catalisador e suporte. A temperatura de 600 °C é insuficiente para a retirada do sulfato incorporado no óxido de zircônio, resultando num catalisador final com sítios ácidos fortes que estimulará reações de desidratação e oxidação. Todavia, a temperatura de 800 °C demonstra a exclusão dos grupos sulfato do óxido de zircônio, deixando os sítios básicos como predominantes e estimulando reação de desidrogenação e dimerização do etanol.

Perspectivas de trabalhos futuros:

Visando ainda a desidrogenação do etanol, daremos continuidade ao estudo de suportes para o cobre, já que esse é um catalisador metálico de grande versatilidade e baixo custo. Como o desempenho catalítico do cobre está atrelado à interação eletrônica com o óxido de zircônio, modificações do desempenho catalítico ocorrem conforme a variação da fase cristalográfica do óxido de zircônio junto ao cobre. Neste caso, buscaremos controlar a estrutura porosa do óxido de zircônio, assim como realizar testes catalíticos com fases cristalográficas específicas para modificar a interação eletrônica entre suporte e catalisador e assim aprimorar a seletividade e conversão do catalisador de cobre.

Realizar testes com misturas de óxidos metálicos para compor os suportes porosos sintetizados via processo sol-gel, para verificar os efeitos na desidrogenação de etanol e a seletividade para diferentes óxidos.

REFERÊNCIAS

- 1 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. 27, p. 122-126, 2012.
- 2 NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3238-3247, 2007.
- 3 AGRELL, J.; BIRGERSSON, H.; BOUTONNET, M.; MELIAN-CABRERA, I.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO₂ and Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 219, p. 389-403, 2003.
- 4 DURÁN, R. M. **Desidroacoplamento do etanol para acetato de etila sobre catalisadores de cobre suportados**. 2000. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.
- 5 ROSA, M. A. A.; MARTINS, L.; HAMMER, P.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Structure and catalytic properties of sulfated zirconia foams. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, p. 252-259, 2014.
- 6 WEARIE, D.; HUTZLER, S. **The physics of foams**. New York: Clarenton Press, 1999.
- 7 DELL'AGLI, G.; FERONA, C.; MASCOLO, G.; PANSINI, M. Crystallization of monoclinic zirconia from metastable phases. **Solid State Ionics**, v. 127, p. 223-230, 2000.
- 8 ZHAO, Y.; LI, W.; ZHANG, M.; TAO, K. A comparison of surface acidic features between tetragonal and monoclinic nanostructured zirconia. **Catalysis Communications**, v. 3, p. 239-245, 2002.
- 9 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.
- 10 MARTINS, L.; ROSA, M. A. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Preparation of hierarchically structured porous aluminas by a dual soft template method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, p. 268-275, 2010.
- 11 BRUNDTLAND, G. H. **Our common future**. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- 12 BUTWILL, M. E.; ROCKENFELLER, J. D. Heats of combustion and formation of ethyl acetate and isopropyl acetate. **Thermochemical Acta**, v. 1, n. 3, p. 289-295, 1970.

- 13 GUNDRY, H. A.; HEAD, A. G.; LEWIS, G. B. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part 6.-Heat of combustion of n-butanol. **Transactions of Faraday Society**, v. 58, p. 1309-1312, 1962.
- 14 SZYMANSKI, G. S.; RYCHLICKI, G.; TERZYK, A. P. Catalytic conversion of ethanol on carbon catalysts. **Carbon**, v. 32, n. 2, p. 265-271, 1994.
- 15 MATSUMURA, Y.; HASHIMOTO, K.; YOSHIDA, S. Selective dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde over silicate-1. **Journal of Catalysis**, v. 122, p. 352-361, 1990.
- 16 HAO, Y.; TAO, L.; ZHENG, L. Ethanol dehydrogenation on silica pillared rectorite. **Applied Catalysis A: General**, v. 115, n. 2, p. 219-228, 1994.
- 17 CHLADEK, P.; CROISET, E.; EPLING, W.; HUDGINS, R. R. Characterization of copper foam as catalytic material in ethanol dehydrogenation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, p. 917-924, 2007.
- 18 SODESAWA, T. Dynamic change in surface area of Cu in dehydrogenation of methanol over Cu-SiO₂ catalyst prepared by ion exchange method. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 24, n. 3, p. 259-264, 1984.
- 19 SHIMOKAWABE, M.; ASAKAWA, H.; TAKEZAWA, N. Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method. **Applied Catalysis**, v. 59, p. 45-58, 1990.
- 20 SOO, M. T.; KAWAMURA, G.; MUTO, H.; MATSUDA, A.; LOCKMAN, Z.; CHEONG, K. Y. Design of hierarchically meso-macroporous tetragonal ZrO₂ thin films with tunable thickness by spin-coating via sol-gel template route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 198-206, 2013.
- 21 TANABE, K.; YAMAGUCHI, T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 20, p. 185-198, 1994.
- 22 YAMAGUCHI, T. Application of ZrO₂ as a catalyst and catalyst support. **Catalysis Today**, v. 20, p. 199-218, 1994.
- 23 BAILAR, J. C.; EMELÉUS, H. J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A. F. (Ed.). **Comprehensive inorganic chemistry**. Oxford: Pergamon Press, 1973. v. 3, p. 425-427.
- 24 ORTIZ, A. L.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, J.; GONZÁLEZ-MÉNDEZ, L. M.; CUMBRERA, F. L. Determination of the thermal stability and isothermal bulk modulus of the ZrO₂ polymorphs at room temperature by molecular dynamics with a semi-empirical quantum-chemical model. **Ceramics International**, v. 33, p. 705-709, 2007.

- 25 SATO, A. G. **Propriedades eletrônicas e estruturais do Cu/ZrO₂ aplicadas à reação do etanol**. 2012. 209 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- 26 JAENICKE, S.; CHUAH, G. K.; RAJU, V. Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, p. 153-169, 2008.
- 27 JACOB, K. H.; KNOZINGER, E.; BENIFER, S. Adsorption sites on polymorphic zirconia. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, p. 651-657, 1993.
- 28 RAY, J. C.; SAHA, C. R.; PRAMANIK, P. Stabilized nanoparticles of metastable ZrO₂ with Cr³⁺/Cr⁴⁺ cations: preparation from polymer precursor and the study of the thermal and structural properties. **Journal European Ceramic Society**, v. 22, p. 851-862, 2002.
- 29 PESHEV, P.; STAMBOLOVA, I.; VASSILEV, S.; STEFANOV, P.; BLASKOV, V.; STARBOVA, N.; STARBOVA, K. Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films. **Material Science and Engineering**, v. 97B, p. 106-110, 2003.
- 30 SEKULIC, A.; FURIC, K.; STUBICAR, M. Raman study of phase transitions in pure and alloyed zirconia induced by ball-milling and a laser beam. **Journal of Molecular Structure**, v. 410/411, p. 275-279, 1997.
- 31 MA, Z. Y.; YANG, C.; WEI, W.; LI, W. H.; SUN, Y. H. Surface properties and Co adsorption on zirconia polymorphs. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 227, p. 119-124, 2005.
- 32 LÓPEZ, T.; ALVAREZ, M.; GÓMEZ, R. ZrO₂ and Cu/ZrO₂ Sol-Gel materials spectroscopic characterization. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 33, p. 93-97, 2005.
- 33 KAWAGUTI, C. A.; CHIAVACCI, L. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Structural features of phosphate and sulfate modified zirconia prepared by sol-gel route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 32, p. 91-97, 2004.
- 34 GARVIE, R. C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. **Journal of Physical Chemistry**, v. 82, p. 218-224, 1978.
- 35 JUÁREZ, R. E.; LAMAS, D. G.; LASCALEA, G. E.; WALSOE DE RECA, N. E. Synthesis and structural properties of zirconia-based nanocrystalline powders and fine-grained ceramics. **Defect and Diffusion Forum**, v. 177, p. 1-26, 1999.
- 36 SRINIVASAN, R.; KEOGH, R. A.; MILBURN, D. R.; DAVIS, B. H. Sulfated zirconia catalysts: characterization by tga/dta mass spectrometry. **Journal of Catalysis**, v. 153, p. 123-130, 1995.

- 37 BRINKER, C. J.; SHERRER, G. W. The physics and chemistry of sol-gel process. **Material and Manufacturing Process**, v. 8, p. 391-392, 1993.
- 38 AEGETHER, M. A.; JAFELICCI JUNIOR, M.; SOUZA, D. F.; ZANOTTO, G. D. (Ed.). **Sol-gel science and technology**. Hackensack: World Scientific, 1989.
- 39 BEOZZO, C. C.; ROSA, M. A. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Liquid foam template associated with the sol-gel process for production of zirconia ceramic foams. **Materials**, v. 6, p. 1967-1979, 2013.
- 40 WANG, L.; ZHU, W.; ZHENG, X.; CHUI, J.; JIA, M.; ZHANG, W.; WANG, Z. Direct transformation of ethanol to ethyl acetate on Cu/ZrO₂ catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis**, v. 101, p. 365-375, 2010.
- 41 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.
- 42 CHIAVACCI, L. A.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; BRIOIS, V. Structural and phenomenological characterization of the thermoreversible sol-gel transition of a zirconyl aqueous precursor modified by sulfuric acid. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 4, p. 986-993, 1998.
- 43 AHMED, A. I.; EL-HAKAM, S. A.; SAMRA, S. E.; EL-KHOULY, A. A.; KHDER, A. S. Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, p. 62-70, 2008.
- 44 SCHERRER, P. Bestimmung der grosse und der inneren struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, v. 1918, p. 98-100, 1918.
- 45 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- 46 WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. **The Physical Review**, v. 17, n. 3, p. 273-283, 1921.
- 47 YAMAGUCHI, T.; TANABE, K.; KUNG, Y.C. Preparation and characterization of ZrO₂ and SO₄²⁻-promoted ZrO₂. **Materials Chemistry and Physics**, v. 16, p. 67-77, 1987.

48 MANHOOD, Q.; AFZAL, A.; SIDDIQI, H. M.; HABIB, A. Sol-gel synthesis of tetragonal ZrO₂ nanoparticles stabilized by crystallite size and oxygen vacancies. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 67, p. 670-674, 2013.

49 WASHBURN E. W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. **Proceedings of the National Academy of Sciences of United States of America**, v. 7, p. 115-116, 1921.

50 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press, 1997. 303 p.

51 FREITAS, I. C.; DAMYANOVA, S.; OLIVEIRA, D. C.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 26-37, 2014.

52 MURTHY, R. S.; PATNAIK, P.; SIDHESWARAN, P.; JAYAMANI, M. Conversion of ethanol to acetone over promoted iron oxide catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 109, p. 298-302, 1988.

53 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.

54 SUN, J.; KARIM, A. M.; MEI, D.; ENGELHARD, M.; BAO, X.; WANG, Y. New insights into reaction mechanisms of ethanol steam reforming on Co-ZrO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 141-148, 2015.

55 SUN, J.; ZHU, K.; GAO, F.; WANG, C.; LIU, J.; PEDEN, C. H. F.; WANG, Y. Direct conversion of bio-ethanol to isobutene on nanosized Zn_xZr_yO_z mixed oxides with balanced acid-bases sites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 11096-11099, 2011.

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

APÊNDICE

Os fatores de integração relativa e os tempos de retenção dos componentes analisados estão apresentados nas tabelas a seguir.

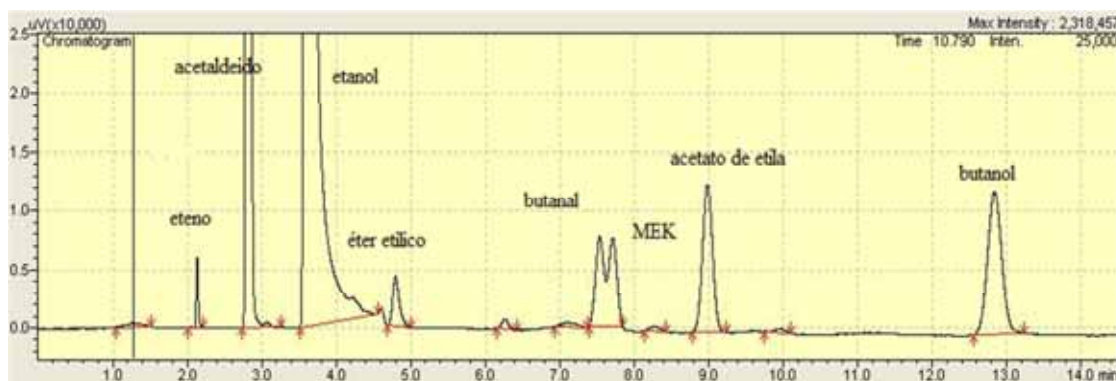


Figura: Exemplo de cromatograma.

Tabela: Fatores de integração relativa e tempo de retenção de produtos de reação

Componente	FIR (mol/mV)	TR (min)
Eteno	1,80E-08	2,15
Acetaldeído	1,10E-07	2,75
Etanol	2,29E-08	3,58
éter etílico	7,17E-08	4,74
Butanal	5,08E-08	7,60
MEK	2,71E-08	7,70
acetato de etila	5,42E-08	8,85
crotonaldeído	2,11E-08	10,98
butanol	6,81E-09	13,16

Tabela: Parâmetros de cromatógrafo

Parâmetro	Valor
Gás de Arraste	N ₂
Vazão de N ₂	50 mL/min
Temperatura da Coluna	50 °C
Temperatura do injetor	170 °C
Temperatura do detector	170 °C