

# Desidroacoplamento do etanol sobre catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub>: caracterização da superfície por XPS e DRIFTS-CO

Isabel C. de Freitas<sup>1</sup> (PG), Clelia M. P. Marques<sup>1</sup> (PQ), José Maria C. Bueno<sup>2</sup> (PQ)\*.

\*jmcb@ufscar.br

<sup>1,2</sup> Departamentos de Química e Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.

Palavras Chave: Etanol, acetato de etila, catalisadores de cobre, zircônia, DRIFTS-CO e XPS

## Introdução

A reação de desidroacoplamento do etanol consiste na transformação do etanol em acetato de etila em uma única etapa. O cobre tem sido descrito como catalisador ativo para esta reação e apresenta propriedades catalíticas fortemente influenciadas pelo suporte e pela dispersão da fase ativa [1]. Os catalisadores foram estudados por diversas técnicas, por meio da espectroscopia na região do infravermelho com adsorção CO, pode-se compreender os sítios ativos da superfície metálica. Do mesmo modo, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) possibilita identificar o estado de oxidação e a composição das espécies na superfície. Este trabalho tem como objetivo investigar o efeito da carga de Cu nos catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub> e avaliar o comportamento catalítico na reação de desidroacoplamento do etanol.

## Resultados e Discussão

Os catalisadores foram preparados via impregnação úmida, com diferentes cargas de cobre (5, 10, 20, 30% em massa) e avaliados na reação de desidroacoplamento do etanol, a P=1atm.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub> revelaram a presença de picos cristalinos de CuO mássico para cargas de Cu acima de 10%. Os perfis de TPR mostraram a formação de espécies de cobre a baixa temperatura de redução, estas espécies são atribuídas ao CuO altamente disperso no suporte. Para cargas de Cu acima de 20% obteve-se a formação de espécies de CuO mássico a alta temperatura de redução.

Resultados de XPS para catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub> mostram que o sinal do pico satélite shake-up na região do Cu 2p<sub>3/2</sub> desapareceu após a redução, indicando a presença de apenas espécies de Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>. Além disso, para estes catalisadores reduzidos, verificou-se que com a diminuição da carga de cobre suportado, houve o deslocamento do pico da região Cu 2p<sub>3/2</sub> para a região de maior energia de ligação, sendo atribuído a maior concentração de espécies de Cu<sup>+</sup> [2].

Os espectros de DRIFTS do CO adsorvido estão apresentados na Figura 1, a banda em 2097 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a espécies de Cu reduzidas. As bandas na região entre 1750 e 1200 cm<sup>-1</sup> são

correspondentes ao CO adsorvido na forma de espécies carbonato e bicarbonato sobre ZrO<sub>2</sub>. Nestes espectros observou-se que o aumento da carga de cobre promoveu a diminuição da intensidade destas bandas devido ao recobrimento da superfície da ZrO<sub>2</sub> pela fase ativa.

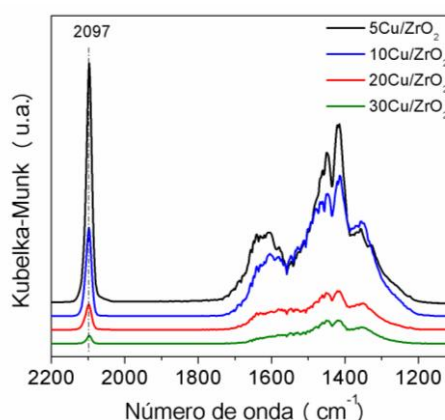


Figura 1. Espectros DRIFTS de CO adsorvido a 50°C para catalisadores Cu/ZrO<sub>2</sub> reduzidos.

Os resultados dos testes catalíticos para a reação de desidroacoplamento do etanol mostraram com o aumento da carga de Cu houve um o aumento da seletividade a acetato de etila, em decorrência do aumento do grau de recobrimento da ZrO<sub>2</sub> pela fase ativa, proporcionando a supressão de subprodutos formados, via condensação aldólica no suporte.

Além disso, foi observado um aumento da seletividade para acetaldeído com a diminuição da carga de Cu, pois quanto menor a carga de cobre maior a concentração de espécies de Cu<sup>+</sup>.

## Conclusões

Catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub> quando reduzidos apresentam espécies de Cu<sup>+</sup> e Cu<sup>0</sup>, com a diminuição da carga de Cu tem-se maior concentração de espécies Cu<sup>+</sup>, que são altamente seletivas a acetaldeído. Alta seletividade a acetato de etila é obtida com o aumento da carga de Cu, devido ao recobrimento do suporte pela fase ativa.

## Agradecimentos

Ao CNPq e ao LNLS.

<sup>1</sup> Iwasa N., Takezawa N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2619.

<sup>2</sup> Freitas, I. C., Dissertação de Mestrado, UFSCar, **2010**.