



PRODUÇÃO CATALÍTICA DO ACETATO DE VINILA A PARTIR DE FONTES
RENOVÁVEIS DE ETILENO E ÁCIDO ACÉTICO SOBRE CATALISADORES
BIMETÁLICOS DE Pd-Cu SUPORTADOS EM ZrO₂ MODIFICADA

Alberth Renne Gonzalez Caranton

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Rio de Janeiro

Março de 2019

PRODUÇÃO CATALÍTICA DO ACETATO DE VINILA A PARTIR DE FONTES
RENOVÁVEIS DE ETILENO E ÁCIDO ACÉTICO SOBRE CATALISADORES
BIMETÁLICOS DE Pd-Cu SUPORTADOS EM ZrO₂ MODIFICADA

Alberth Renne Gonzalez Caranton

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Martin Schmal, D. Ing.

Dr. Fernando Loureiro Stavale Junior, D.Sc.

Prof. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2019

Gonzalez Caranton, Alberth Renne

Produção catalítica do acetato de vinila a partir de fontes renováveis de etileno e ácido acético sobre catalisadores bimetálicos de Pd-Cu suportados em ZrO₂ modificada/ Alberth Renne Gonzalez Caranton. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXII, 193 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 155-178.

1. Catalisadores nanoestruturados. 2. Acetoxidação do etileno. 3. Flutuações experimentais. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva Pinto *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADEDIMENTOS

Ao infinito criador de Luz, obrigado por cuidar meus passos.

A meu Pai Marcos Gonzalez (In memoriam) que sempre está presente na minha vida. A Minha Mãe Nohemy e a meus irmãos Sandra, Karolina e Marcos por estar sempre presente a pesar da distância.

Aos meus orientadores Jose Carlos Pinto e Martin Schmal pelo apoio incondicional, pela troca de ideias e pela amizade e apoio em momentos bons e momentos difíceis. Obrigado pelos ensinamentos e as oportunidades dadas.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE agradeço pelo conhecimento e pela experiência de vida que tive nestes 4 anos, os quais foram de muito aprendizagem em todos os campos da minha vida.

Aos Colegas, Professores e Funcionários do Programa de Engenharia Química da COPPE, ao pessoal do NUCAT pela ajuda nas análises, da mesma forma ao pessoal do ENGEPOL que contribuíram com esta obra.

Ao CBPF pelas análises realizadas do XPS, particularmente ao Professor Fernando Stavale e a Estudante de mestrado Jade Barreto, pela parceria realizada.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica da COPPE pelas análises de Microscopia eletrônica de alta resolução, em especial ao Professor Jean Dile.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa de estudo concedida.

A Sandra Roncancio a fiel companheira do meu presente.

A minha bela Cidade Bucaramanga.

Aos meus amigos do PEQ, da UFRJ e do Rio de Janeiro, por ter me acompanhado nestes quatro anos.

Aos meus amigos da Colômbia, Danny, Carlos e Carolina que sempre me acompanharam.

*Todo hombre fuerte encuentra aquello que ha estado buscando con verdadero ahínco.
O Lobo Estepario: Hermann Hesse*

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PRODUÇÃO CATALÍTICA DO ACETATO DE VINILA A PARTIR DE FONTES
RENOVÁVEIS DE ETILENO E ÁCIDO ACÉTICO SOBRE CATALISADORES
BIMETÁLICOS DE Pd-Cu SUPORTADOS EM ZrO₂ MODIFICADA

Alberth Renne González Carantón

Março/ 2019

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Programa: Engenharia Química

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo do processo de produção catalítica do monômero do acetato de vinila (VAM) em fase gasosa a partir de etileno, ácido acético e oxigênio, incluindo o desenvolvimento de um sistema catalítico bimetálico contendo paládio e cobre suportado em ZrO₂ modificada. O foco principal foi o estudo de aspectos mecanísticos da formação do VAM por acetoxidação catalítica de etileno. Os resultados de caracterização mostraram que as características da geometria e o arranjo estrutural dos catalisadores, influenciaram a atividade catalítica. Os resultados dos testes catalíticos foram analisados usando abordagem estatística a partir da análise dos componentes principais dos erros experimentais, com o qual visou-se explicar os mecanismos de reação a partir de uma análise microcinética. Através de estudos de XPS (Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X), foi possível determinar o estado de oxidação das espécies de Pd e Cu, envolvidas na reação, adicionalmente não foi evidenciada a formação de carbetos de Pd, indicando que as partículas de Pd se mantêm estáveis após reação. A partir dos resultados dos testes catalíticos, dos resultados de XPS e dos resultados obtidos no DRIFTS, foi proposto um mecanismo de reação, no qual a formação do acetato de vinila depende da desidrogenação do VAM no sítio ativo e do fenômeno de *spillover* de H₂ desde a interface de Cu/ZrO₂.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CATALYTIC PRODUCTION OF VINYL ACETATE FROM RENEWABLE SOURCES
OF ETHYLENE AND ACETIC ACID ON BIMETALIC SPECIES OF Pd-Cu
SUPPORTED IN MODIFIED ZrO₂.

Alberth Renne Gonzalez Caranton

March/2019

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work was the study of catalytic production of vinyl acetate monomer (VAM) in gas phase from ethylene, acetic acid, and oxygen; including the development of bimetallic catalysts containing palladium and copper over modified ZrO₂. The focus was the study of mechanistic aspects of VAM formation by catalytic ethylene acetoxidation. The characterization results showed that characteristics of the geometric and the structural arrangement of catalysts influenced the catalytic activity. The results of catalytic tests were analyzed using a statistical approach from statistical analysis of experimental errors, with the aim of explain a reaction mechanisms based on a microkinetic analysis. Through XPS studies, it was possible to determine the oxidation state of Pd and Cu species involved in the reaction. In addition, the formation of Pd carbides wasn't evidenced, indicating that Pd particles remain highly stable after reaction. From catalytic tests, XPS and DRIFTS results, a reaction mechanism was proposed; in which, the VAM formation depends on dehydrogenation on the active site and H₂ spillover phenomena from Cu/ZrO₂ interface.

SUMÁRIO

CAPITULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO	1
1.2. DESCRIÇÃO RESUMIDA DO TRABALHO	3
1.3. OBJETIVOS	5
CAPITULO 2	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. FONTES RENOVÁVEIS DO ETILENO	7
2.2. APLICAÇÕES ESPECÍFICAS DO ACETATO DE VINILA (VAM)	9
2.3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO VAM	10
2.3.1. Produção catalítica do VAM a partir do acetileno e do AcOH	10
2.3.2. Processos de produção catalítica de VAM em fase homogênea e heterogênea	12
2.3.3. Comentários complementares	14
2.3.4. Catalisadores de VAM por acetoxidação de etileno	14
2.3.5. Catalisadores de Pd-Au	16
2.3.6. Outros sistemas catalíticos para produção do VAM	20
2.3.7 Comentários Complementares	21

2.4. Considerações importantes sobre o processo de acetoxidação do etileno: aspectos mecanísticos e espectroscópicos baseados em modelos de taxa de reação e frequência de turnover	22
2.4.1 Comentários Complementares	29
2.5 Natureza e polimorfismo de estruturas de ZrO₂	29
2.6. CATALISADORES DE Pd PROMOVIDOS COM Cu	33
2.6.1 Ligas metálicas de cobre com metais nobres	34
2.6.2 Comentários Complementares	40
2.7. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO SOL-GEL DE CATALISADORES À BASE DE ZrO₂	40
2.8. MÉTODO SONOQUÍMICO DE PREPARO DE CATALISADORES	41
2.9. FLUTUAÇÕES EXPERIMENTAIS NA PRODUÇÃO CATALÍTICA DO VAM	43
2.9.1. Modelos cinéticos em superfícies heterogêneas	46
2.9.2. Análise estatística e Planejamento de Experimentos	50
2.9.3. Comentários complementares	50
CAPITULO 3	52
MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1. REAGENTES UTILIZADOS	52
3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	52
3.2.1. Preparação do catalisador de ZrO₂-TiO₂	53
3.2.2. Preparação do suporte ZrO₂-Al₂O₃	53
3.2.3. Incorporação das fases ativas de paládio e cobre	54
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	55
3.3.1. Difração de Raios-X (DRX) ex-situ e in situ	55
3.3.2. Fluorescência de Raios-X	56
3.3.3. Área específica (Método B.E.T.)	57

3.3.4. Redução a temperatura programada (TPR)	57
3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
3.3.6. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (TEM)	58
3.3.7. Análise termogravimétrica (TGA)	59
3.3.8. Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS)	59
3.3.9. Dessorção de CO a temperatura programada	60
3.3.10. Quimissorção de H ₂	61
3.4. TESTES CATALÍTICOS	61
3.4.1. Testes de reação superficial a temperatura programada	61
3.4.2. Testes catalíticos do Planejamento I: Efeito da concentração do AcOH e da Velocidade espacial	62
3.4.3. Testes catalíticos do Planejamento II: Efeito da concentração do O ₂ na carga	65
3.5. MODELAGEM TERMODINÂMICA USANDO HYSYS V 7.1	67
3.6. Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho (DRIFT-MS): estudo do mecanismo de reação in situ	69
CAPITULO 4	71
RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	71
4.1.1. Conclusões Parciais	78
4.2. TEM, EDS E ANÁLISE COMPOSICIONAL	79
4.2.1. Análise química dos catalisadores de Pd-Cu	83
4.2.2. Conclusões Parciais	87
4.3. ANÁLISE DA TEXTURA DOS CATALISADORES, DA NATUREZA DOS SÍTIOS ATIVOS E DO NÚMERO DE SÍTIOS ATIVOS DISPONÍVEIS PARA REAÇÃO	88
4.3.1. Área Específica B.E.T	88

4.3.2. Resultados de análises de TPR, TPD e determinação dos sítios ativos.....	89
4.3.3. Acetoxidação	91
4.4 ESTABILIDADE TÉRMICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS CATALISADORES MONOMETÁLICOS: EFEITO DA ESTRUTURA MONOMETÁLICA E MORFOLOGIA	93
4.4.1 Conclusões Parciais	95
4.5. ESTUDOS DE REATIVIDADE QUÍMICA PARA A REAÇÃO DE ACETOXIDAÇÃO: EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS NA REAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	96
4.5.1. Reação de acetoxidação catalisada com estruturas de Pd-Cu	98
4.5.2. Análise estatística	104
4.5.3. Formação do VAM em função da razão molar entre etileno e O ₂	116
4.5.4. Análise de Componentes Principais (PCA)	124
4.6. REAÇÃO <i>IN SITU</i>: ESTUDOS MECANÍSTICOS E ESPECTROSCÓPICOS NA FORMAÇÃO DO ACETATO DE VINILA	127
4.7. NATUREZA DOS ESTADOS ELETRÔNICOS E DE OXIDAÇÃO DAS ESPÉCIES DE Zr, Ti, Al, Pd E Cu	135
4.8. MODELO DE REAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DO VAM	144
4.9. EQUILÍBRIO QUÍMICO DA REAÇÃO DE ACETOXIDAÇÃO	146
CAPITULO 5	151
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	151
5.1. SUGESTÕES	153
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	155
APENDICE I-MÉTODO DE CROMATOGRAFIA GASOSA	179
APENDICE II- RESULTADOS DO REFINAMENTO RIETVIELD.....	180

APENDICE III: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA CÁLCULO DE TAMANHOS E TRANSFORMADA INVERSA DE FOURIER (FFT)	183
APENDICE IV: CALCULOS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELETRONS DE RAIOS-X	185
APENDICE V. PERFIS DE TPSR DURANTE A REAÇÃO IN SITU NO DRIFTS	186
APENDICE VI. ESPECTROS DE DRIFTS IN SITU	190
APENDICE VII INFORMAÇÕES DA ESTRUTURA DA ZrO₂ PURA SINTETIZADA PELO MÉTODO SOL-GEL	191
APENDICE VIII. PUBLICAÇÕES.....	192

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- Produção de monômeros a partir de subprodutos do etanol.....	7
FIGURA 2- Mecanismo de reorganização de partículas de Pd-Au durante a formação de intermediários do Pd(ACOH)	17
FIGURA 3- Formação de camadas de H ₂ O e ACOH durante os primeiros instantes da adsorção de AcOH (a). dímero de Pd formado com AcOH (b)	18
FIGURA 4- Possíveis caminhos reacionais para a síntese de VAM sobre Pd-Au	25
FIGURA 5- Hidroxilas terminais encontradas na ZrO ₂	32
FIGURA 6- Estruturas catalíticas de catalisadores de ZrO ₂ antes e depois de processos de desidratação e formação de vacâncias.....	32
FIGURA 7- Possíveis arranjos estruturais de catalisadores bimetálicos: (a) fase centrada cúbica; (b) fase octaédrica (111); (c) fase tetrahexaédrica, contendo heteroátomos e terraços.	36
FIGURA 8- Típico aparelho sonoquímico com controle de temperatura, reator de sonicação e piezoelétrico cerâmico.....	43
FIGURA 9- Esquema ilustrativo do sistema usado para sonicação das fases ativas dos catalisadores	54
FIGURA 10- Esquema ilustrativo da unidade de reação utilizada na tese	63
FIGURA 11- Difratogramas de raios-X dos suportes catalíticos (ZA, ZT, ZrO ₂ -t pura) catalisadores monometálicos (CZA, CZT) e catalisadores bimetálicos (PCZA, PCZT) na temperatura ambiente.	72
FIGURA 12- Refinamento Rietveld dos catalisadores contendo Pd e Cu: (a) CZT, (b) PCZT, (c) CZA e (d) PCZA. O refinamento foi conduzido, considerando distorções da fase tetragonal da zircônia e transições cúbicas.	74
FIGURA 13- Fator de ocupação dos átomos de oxigênio nas estruturas cristalinas estudadas	76
FIGURA 14- Difratograma de raios-X das amostras reduzidas in situ e a temperatura ambiente para os catalisadores PCZT e PCZA.	77

FIGURA 15- Micrografias das partículas de Pd-Cu encontradas nos catalisadores PCZA (a) e PCZT (b)	80
FIGURA 16- Micrografias de partículas selecionadas com diâmetros de 5 nm nos catalisadores PCZA (a,b) e PCZT (c,d).....	80
FIGURA 17- Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução e difração de elétrons de duas partículas na amostra PCZT nos planos (001) e (111).....	81
FIGURA 18- Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução para duas partículas no catalisador PCZA nos planos cristalográficos (001) e (111). As linhas amarelas indicam a direção dos planos. (a) PCZT (b) PCZA.....	82
FIGURA 19- Espectros EDS das partículas da (a). Figura 17a, (b). Figura 17c e (c). Figura 18b.	82
FIGURA 20- Micrografias de EDS das regiões selecionadas de análise: (a) PCZT e (b) PCZA	81
FIGURA 21- Mapeamento de campo escuro (HAADF) para elementos comuns (Pd, Zr, Al, Ti): PCZT (a), PCZA (b).	86
FIGURA 22- Isotermas de adsorção de N ₂ e distribuição dos poros para os catalisadores PCZT e PCZA	88
FIGURA 23- Perfis de TPR dos catalisadores CZT, CZA, PCZT e PCZA. Condições de 1.5% H ₂ /Ar, taxa de aquecimento de 10 °C/min e estágio isotérmico a 650 °C por 1 h.	90
FIGURA 24- Perfil de TPD de dessorção de CO: 0.3 g de catalisador a 1,013 bar e na faixa entre 30 e 300 °C.	91
FIGURA 25- Resultados de TGA e DTA dos catalisadores contendo cobre sem calcinar.....	94
FIGURA 26- Micrografia eletrônica de varredura dos catalisadores contendo paládio e cobre: CZT (a), PCZT (b), CZA (c) e PCZA (d).	95
FIGURA 27- Resultados dos testes de temperatura programada de reação superficial nos catalisadores PCZT e PCZA reduzidos sob 258 °C e 400 °C.....	97
FIGURA 28- Conversão do etileno como função da temperatura para as três velocidades	

espaciais testadas.....	101
FIGURA 29- Conversão do AcOH como função da temperatura para as três velocidades espaciais testadas.....	102
FIGURA 30- Conversão do O ₂ como função da temperatura para as três velocidades espaciais testadas.....	103
FIGURA 31- Correção entre valores observados e valores preditos pelo modelo empírico da equação (74)	112
FIGURA 32- Gráfico dos resíduos para a distribuição normal da variável y_{VAM}	114
FIGURA 33- Histograma dos resíduos dos dados experimentais	115
FIGURA 34- Coeficientes de correlação entre o AcOH e demais reagentes	119
FIGURA 35- Possível mecanismo de reação para a formação do VAM via acetoxidação do etileno, baseado nas correlações observadas, indicando a formação do acetaldeído e adsorção dos reagentes.	120
FIGURA 36- Conversão de etileno, AcOH e O ₂ durante 700 minutos de reação nas cargas C ₁ (2 mL/min de O ₂) e C ₂ (8 mL/min de O ₂), com T _{SAT} do AcOH igual a 45 °C, P = 1.013 bar e 16 mL/min de C ₂ H ₄	122
FIGURA 37- Curvas da taxa de reação e TOF para os testes de estabilidade dos catalisadores PCZT e PCZA como função da carga reacional: C ₁ (2 mL/min de O ₂) e C ₂ (8 mL/min de O ₂) T _{SAT} igual a 45 °C, pressão atmosférica e 16 mL/min de C ₂ H ₄	124
FIGURA 38- Espectros de DRIFT obtidos durante a reação <i>in situ</i> entre AcOH, O ₂ e C ₂ H ₄ para a formação do VAM a 150 °C e 1,013 bar	129
FIGURA 39- Espectros de IR dos intermediários do AcOH : (a) PCZA e (b) PCZT.....	130
FIGURA 40- Deconvolução das bandas de infravermelho na região correspondente aos intermediários do AcOH: 2 % molar de AcOH, 1 mL/min de O ₂ ; 10 mL C ₂ H ₄ / He 70 mL /min. P= 1,013 Bar, Temperatura de reação= 150 °C. (a) catalisador PCZT e (b) Catalisador PCZA	132
FIGURA 41- Espectro IR das superfícies catalíticas após 1 h de reação para 150, 180 e	

200 °C: (a) PCZT e (b) PCZA.....	134
FIGURA 42- Energia de ligação dos suportes catalíticos: (a) ZA e (b) ZT.....	136
FIGURA 43- Espectros XPS de alta resolução das regiões Al _{2p} , Zr _{3d} e Ti _{2p} para ZA e ZT.	
Al _{2p} (ZA) (b). Zr _{3d} (ZA) (c). Ti _{2p} (ZT) (d). Zr _{3d} (ZT)	137
FIGURA 44- Espectros de alta resolução de XPS para: (a) Zr 3d, (b) Pd 3d e Zr 3p,	
(c) Cu 2p e (d) Ti 2p.....	138
FIGURA 45- Espectros XPS de alta resolução das regiões Pd 3d e Zr 3p para amostras	
PCZT e PCZA antes e após a reação: 150 °C e 19 h: (a) PCZT antes da reação; (b) PCZT	
após reação; (c) PCZA antes da reação; e (d) PCZA após reação.	140
FIGURA 46- Espectros de XPS de alta resolução da região de Cu 2p para amostras de PCZT	
e PCZA antes e depois da reação: 150 °C e 19 h: (a) PCZA antes da reação; (b) PCZA após	
reação; (c) PCZT antes da reação; e (d) PCZT após reação.....	141
FIGURA 47- Mecanismo de reação baseado nos resultados de espectroscopia DRIFT da	
Reação <i>In situ</i> a 150 °C e 1,013 bar	144
FIGURA 48- Fração molar do acetato de vinila como função da pressão e da temperatura de	
reação no equilíbrio químico.....	146
FIGURA 49- Fração molar de água formada em função da pressão e da temperatura de	
Reação na condição de equilíbrio químico.	147
FIGURA 50- Fração molar de CO ₂ formado em função da pressão e da temperatura de	
Reação na condição de equilíbrio.....	148
FIGURA 51- Conversão de equilíbrio para o AcOH em função da temperatura e da pressão	
de reação nas condições de equilíbrio.....	149
Figura 52- Fração molar dos componentes na condição de equilíbrio a 150 °C e 5 bar	149

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Propriedades do monômero acetato de vinila.....	9
TABELA 2- Resumo dos trabalhos mais importantes sobre a produção contínua do VAM a Partir de etileno, AcOH e O ₂	22
TABELA 3- Energias de ativação e entalpias de reação para as etapas do mecanismo de reação de acetoxidação sobre Pd(100) e Pd-Au (100).....	26
TABELA 4- Parâmetros cristalográficos das estruturas polimórficas da ZrO ₂	30
TABELA 5- Aplicações importantes dos catalisadores de Pd-Cu na catálise heterogênea	38
TABELA 6- Reagentes utilizados para a preparação dos catalisadores.....	52
TABELA 7- Composição química nominal (% m/m) dos catalisadores de Pd-Cu sobre ZrO ₂ modificada.....	55
TABELA 8- Matriz de experimentos proposta para o Planejamento I.....	61
TABELA 9- Concentração de alimentação de AcOH no Planejamento I.....	65
TABELA 10- Matriz de experimentos proposta para o Planejamento II	66
TABELA 11- Catalisadores e suportes catalíticos preparados no estudo	71
TABELA 12- Parâmetros e coeficientes de correlação obtidos após conduzir o refinamento Rietveld	75
TABELA 13- Parâmetros de rede, célula unitária e tamanho de cristal de Pd ^o	78
TABELA 14- Resultados das análises de EDS da Figura 20 para as regiões selecionadas	84
TABELA 15- Resultados de análises de composição química por fluorescência de raios-X.	85
TABELA 16- Propriedades texturais dos catalisadores	88
TABELA 17- CO desorvido no ensaio de TPD, H ₂ consumido no ensaio de TPR e resultados de caracterização das técnicas de temperatura programada.....	92
TABELA 18- Frações molares na saída do reator: PCZT e PCZA: 15,92 (m ³ /hkg _{Cat})	98

TABELA 19- Frações molares na saída ao reator: PCZT e PCZA: 22,8 (m ³ /hkg _{Cat})	99
TABELA 20- Frações molares na saída do reator: PCZT e PCZA: 15,06 ((m ³ /hkg _{Cat})).	99
TABELA 21- Conversões dos reagentes para as três condições testadas da velocidade espacial em função da temperatura de reação.....	100
TABELA 22- Resultados de seletividade para VAM (G= 15,92 m ³ /hkg _{Cat}).....	104
TABELA 23- Matriz de correlações das variáveis analisadas no Planejamento I	105
TABELA 24- Média, variância e desvio padrão das réplicas do planejamento I.....	106
TABELA 25- Intervalos de confiança da variância experimental para as réplicas do Planejamento I.....	109
TABELA 26- Intervalos de confiança da média experimental para as réplicas do Planejamento I	110
TABELA 27- Parâmetros do modelo empírico da conversão de O ₂ , obtidos com o <i>software</i> STATISTICA.....	112
TABELA 28- Parâmetros do modelo empírico da fração molar de VAM, obtidos com o <i>software</i> STATISTICA	113
TABELA 29- Parâmetros finais do modelo empírico da fração molar de VAM, obtidos com o <i>software</i> STATISTICA	115
TABELA 30- Valores da função objetivo em cada passo e valores finais dos parâmetros.....	115
TABELA 31- Frações molares na saída do reator nos experimentos do Planejamento II	116
TABELA 32- Dados de conversão dos reagentes para as réplicas conduzidas em cada condição experimental no Planejamento II.....	118
TABELA 33- Dados de frequência <i>turnover</i> dos reagentes para as réplicas conduzidas em cada condição experimental no Planejamento II.	118
TABELA 34- Matriz de correlações das variáveis analisadas no Planejamento II	118
TABELA 35- Efeitos principais para as réplicas para os catalisadores PCZA e PCZT.....	125
TABELA 36- Efeitos principais para as réplicas para os catalisadores PCZA e PCZT.....	138

TABELA 37- Alterações da relação Pd / Cu e natureza metálica do Pd antes e após do teste catalítico	142
TABELA 38- Energias de ligação, estados de oxidação e composição química dos catalisadores PCZA.....	142
TABELA 39- Espécies intermediárias detectadas por DRIFT, representando o mecanismo de reação.	145

NOMENCLATURA

ΔG	Energía livre de Gibbs
K_{eq}	Constante de equilibrio
$SVAM$	Seletividade de VAM
r_{VAM}	Velocidade de reação do VAM
VAM	Monômero do acetato de vinila
K_1	Constante de equilíbrio de reação
$P^{\alpha}_{p-etileno}$	Pressão parcial do etileno
$P^{\beta}_{p-O_2}$	Pressão Parcial do Oxigênio
α	Coefficiente estequiométrico
β	Coefficiente estequiométrico
TOF	Frequência Turnover de reação
W_{ME}	Massa do metal ativo
D	Dispersão metálica
MW_{ME}	Peso molecular do metal ativo
K	Constante de adsorção
Θ_i	Fração de cobertura da molécula ou intermediário no sítio ativo
δ	Espesor da monocamada sobre o sitio ativo
t	tempo de contacto
K_r	constante cinética de adsorção
K_h	Constante cinética de dessorção
K_i	Constante cinética de reação
a	Parâmetro de célula unitaria
b	Parâmetro de célula unitaria
c	Parâmetro de célula unitaria
d	Parâmetro de célula unitaria
α	Ângulo de célula unitaria
β	Ângulo de célula unitaria
γ	Ângulo de célula unitaria

V	Volumen de célula unitaria
Q	densidade de célula unitaria
V	Matriz de covariância
B	Matriz de sensibilidade das variáveis de resposta
ρ_{ij}	Matriz de correlação
r	Raio de clúster metálico
$k_i \dots i : 1, 2, 3$	Constantes cinéticas para cada passo
α_i	Parâmetros de Polanyi
a_n	Coefficientes estequiométrico dos reagentes (reação elementar)
b_n	Coefficientes estequiométrico dos produtos (reação elementar)
E_{Act}	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura de reação
T_{ref}	Temperatura de referência
A	fator de frequência
K_{tref}	Constante de reação para T_{ref}
L_{hkl}	Tamanho do cristalito
λ	Comprimento de onda da radiação
$\Delta 2\theta_{hkl}$	Largura do pico
FWHM	Largura a meia altura do pico
P	Pressão de operação no analisador de B.E.T
V	Volume de N ₂ adsorvido
P_0	Pressão de saturação do N ₂ Líquido
C	Constante termodinâmica
V_m	Volume da monocamada
M_{SA}	Massa de superfície ativa
V_{CO}	Consumo de CO na análise de dessorção
D_{Me}	Dispersão do metal
d_{Me}	diâmetro do metal ativo
W_{ME}	Peso molecular do metal ativo
$P_{mm Hg}$	Pressão parcial do AcOH

$y_{entrada}$	Fração molar do reagente i na entrada ao reator
y_{saida}	Fração molar do reagente i na saída ao reator
S_i	Seletividade para o componente i
y_i	Fração molar do componente i
P_i	Pressão parcial do componente i
X_i	Conversão do componente i
F_{Molar}	Vazão molar do componente i
m_{metal}	Massa do metal no catalisador
Mol_{VAM}	Mols do VAM produzidos na reação
Mol_{Pd}	Mols de Pd
γ_i	atividade do componente i
n	número de componentes
Z	número de coordenação
a_{ij}	Parâmetro de interação binario
b_{ji}	Parâmetro de interação de energia entre os componentes
q_i	Parâmetro de interação de área de Van der Waals
A_{wi}	Parâmetro de área de Van der Waals
r_i	Parâmetro de volume de Van der Waals
$O_1 Occ$	Fator de ocupação de Oxigênio
$O_2 Occ$	Fator de ocupação de Oxigênio
$Pd(111)$	Tamanho do cristalito para a fase Pd(111)
Pd_{TPD}	Tamanho do cristalito obtido por TPD
Pd_{DRX}	Tamanho do cristalito obtido por DRX
Pd_{TEM}	Tamanho do cristalito obtido por HRTEM
V_P	Volume dos poros
X_{O_2}	Conversão do O_2
λ_i	Parâmetros do modelo empírico calculados
EL	Energia de ligação
$FWHM (eV)$	Largura a meia altura do pico (XPS)
P_{AC}	Probabilidade acumulada

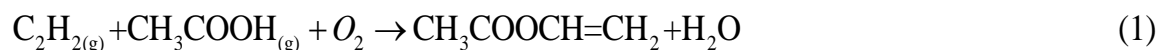
CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO

Uma das fontes mais importantes para produção de compostos renováveis é a biomassa lignocelulósica, composta de cadeias oxigenadas que contêm estruturas oligoméricas. A biomassa lignocelulósica vem sendo processada para a produção de diferentes compostos, incluindo monômeros verdes e combustíveis renováveis (ZHOU *et al.*, 2008). Dentre estas tecnologias, podem ser identificadas diferentes plataformas biotecnológicas, classificadas de acordo com a natureza das moléculas formadas. Neste sentido, três compostos-chave representam as possíveis plataformas de produção, ou plataforma ABE, relacionada com a produção de acetona, butanol e etanol. A partir destes três compostos, podem ser obtidos o etileno, o etilenoglicol, o butadieno, o cloreto de vinila e o ácido acético (ISIKGOR *et al.*, 2015), compostos essenciais nas transformações da cadeia química.

Tipicamente, o ácido acético produzido nas biorrefinarias constitui um subproduto secundário, sendo usado principalmente para a produção de acetato de celulose (FARAHI *et al.*, 2017). Por outro lado, o etileno, pode ser utilizado para a produção de polietileno, constituindo uma alternativa sustentável para a produção de polímeros termoplásticos, já que aproveita grandes quantidades de carbono renovável. Uma outra alternativa sustentável para o uso destes compostos é a reação de acetoxidação, em que moléculas de ácido acético (AcOH) e C₂H₄ reagem sobre superfícies catalíticas de Pd-Au, contendo grupos hidroxilas e outros grupos oxigenados, para produzir o monômero acetato de vinila (VAM). Assim, a produção sustentável do VAM pode ser desenvolvida a partir de fontes renováveis de etileno verde e ácido acético, conforme mostra a Equação (1) (ROSCHEER, 2000):



Industrialmente, o catalisador Pd-Au/K⁺-SiO₂ tem sido o mais usado para promover a reação de acetoxidação. O processo acontece sob condições de operação de 150 °C, 6-10 bar e velocidade espacial de 500 m³/h.kg_{cat}. A presença de potássio no suporte (K⁺) promove, segundo vários autores (JESCHKE *et al.*, 2014; YI *et al.*, 2005), a doação de elétrons e a formação de intermediários do AcOH. A partir desta troca, os sítios ativos se mantêm estáveis no tempo (HANRIEDER *et al.*, 2015). Uma forma de manter a estabilidade da partícula metálica está baseada nas distâncias relativas entre os sítios ativos de Pd suportados sobre Au, que podem estar na rede do Pd(100) ou Pd(111), mantendo desta forma o acoplamento destas moléculas (YI *et al.*, 2005). No entanto, em altas temperaturas, subprodutos tais como CO₂, CO, acetona, acetato de etila e acetaldeído podem ser também produzidos (NEUROCK *et al.*, 1996).

Os primeiros estudos relatados na literatura a respeito deste processo mostraram que a cinética de formação de VAM se relaciona com a combustão do etileno (CHEN *et al.*, 2008). Estes estudos foram realizados com teores altos de Pd e com auxílio da medida da frequência de *turnover* (TOF) de reação por sítio ativo em condições de rápida desativação. No entanto, industrialmente não é conveniente usar teores altos de metal ativo, pois a sinterização destas estruturas provoca a rápida perda de estabilidade do ensemble Pd-Au (CHEN *et al.*, 2008).

A dinâmica do reator durante a produção de VAM pode ser complexa, em particular por conta da presença de uma camada líquida de AcOH/H₂O sobre o catalisador, que exerce uma função promotora da formação de intermediários do acetato de paládio (HANRIEDER *et al.*, 2016). No passado, sistemas oxigenados contendo Pd e Cu foram testados na reação em fase homogênea, mostrando alta atividade, mas resultando em dificuldades para a separação da corrente de produtos de exaustão, contendo produtos tais como acetona e acetaldeído.

Sistemas suportados em ZrO₂ e promovidos por dois metais permitem a participação das hidroxilas e do oxigênio superficial no mecanismo de reação. Isto permite o controle da deposição de coque, atribuída à quebra da ligação C-C, além de promover efeitos eletrônicos

benéficos e causados pela formação de vacâncias na interface formada entre a ZrO_2 e os metais de transição (HUANG *et al.*, 2016).

1.2. DESCRIÇÃO RESUMIDA DO TRABALHO

O presente trabalho de pesquisa foi realizado no Núcleo de Catálise (NUCAT) e no Laboratório de Engenharia de Polimerização (ENGEPOL) do Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luís Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). As análises de microscopia eletrônica de alta resolução foram feitas no Núcleo de Microscopia e Microanálise da COPPE/UFRJ. As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X foram realizadas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Nessa tese foi estudada a reação de acetoxidação de etileno para a produção de VAM a pressão atmosférica e temperaturas entre 150 e 200 °C. Testes preliminares mostraram que, acima de 200 °C, promove-se a formação de subprodutos indesejáveis, tais como acetona, acetato de etila, CO_2 e CO. Os catalisadores utilizados foram suportados em ZrO_2 modificada. O objetivo de modificar a ZrO_2 foi o de promover o aumento da área específica e da oxigenação superficial, por meio da adição de Al e Ti. As fases ativas escolhidas foram Pd e Cu, já que se sabe que o Cu pode apresentar vários estados de oxidação e formar nanoestruturas com Pd (BONAROWSKA *et al.*, 2014). Estes sistemas oxigenados, quando suportados sobre ZrO_2 , apresentam uma sinergia caracterizada pela alta mobilidade de O_2 na célula unitária (SÁ *et al.*, 2012), além de promoverem vacâncias que contribuem com fenômenos como o *spillover* de H_2 (L.V *et al.*, 2018). Sistemas nanoestruturados com estas características já têm sido utilizados em processos de acetoxidação, como na produção de acetato de etila (SATO *et al.*, 2013) e na acetoxidação de tolueno (GATLA *et al.*, 2011).

As análises quantitativas propostas foram baseadas em análises estatísticas clássicas, já que não existem estudos estatísticos a respeito da análise das flutuações experimentais em processos de acetoxidação do etileno. Os modelos microcinéticos disponíveis estão baseados em estudos de superfícies sobre monocristais (CHEN *et al.*, 2008).

Foi desenvolvida ainda uma metodologia para preparação dos catalisadores, aproveitando a versatilidade do método sol-gel para a preparação dos suportes. O método

sonoquímico foi usado para a adição das fases ativas de Pd e Cu sobre o suporte. A síntese sonoquímica foi feita fixando-se os parâmetros de energia do processo. Os teores nominais dos catalisadores foram iguais a 1,5 % m/m para Pd e 3 % m/m para Cu. Os catalisadores foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, de superfície e testes de reação a temperatura programada, com o objetivo de desvendar a natureza e reatividade dos sítios ativos de Pd-Cu. Testes de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por refletância difusa (DRIFT) foram realizados com o intuito de determinar as espécies adsorvidas antes, durante e após da reação. Foram propostos e executados dois planos experimentais para os testes de atividade catalítica. O primeiro plano teve como variáveis principais a velocidade espacial (G), a temperatura de reação (T) e o tipo de catalisador (C). Utilizaram-se dois catalisadores preparados com as mesmas fases ativas (PdCu), mas usando diferentes metais (Al, Ti) para modificar o suporte de ZrO₂. O segundo planejamento de experimentos foi realizado com o intuito de avaliar o efeito da concentração de oxigênio na carga sobre os valores da frequência *turnover* da reação e a velocidade de reação, mantendo fixas a velocidade espacial (15,92 m³/hKg_{cat}), a vazão de etileno (16 cm³/min), a concentração de AcOH (6 % w/w AcOH), a pressão (1,013 bar) e a temperatura (150 °C). Os fatores medidos foram as frações molares na saída do reator, as conversões, a taxa de reação e a frequência *turnover* por sítio ativo.

Finalmente, foram realizados experimentos de espectroscopia DRIFT *in situ*, com o objetivo de identificar os compostos intermediários formados e propor um mecanismo reacional simplificado, a partir da análise dos resultados da atividade catalítica e em função das frações molares obtidas na saída do reator. A partir da análise estatística da matriz de correlações das frações molares e da análise dos componentes principais (PCA), desenvolveu-se um modelo microcinético com base nas flutuações experimentais observadas em experimentos replicados (DA ROS *et al.*, 2016; LARENTIS *et al.*, 2003)

Os sistemas catalíticos aqui estudados são inovadores para processos de produção de VAM por meio da acetoxidação de etileno e podem ser eventualmente úteis para outras reações de natureza similar, tais como acetoxidação do etano, etanol e tolueno, provenientes de matérias-primas fósseis ou da biomassa.

1.3. OBJETIVOS

O objetivo principal da pesquisa conduzida na presente tese foi a síntese, caracterização e avaliação catalítica de materiais nanoestruturados à base de Pd-Cu, para a produção catalítica do acetato de vinila, a partir da reação de acetoxidação do etileno. Um segundo objetivo importante perseguido foi o estudo dos aspectos mecanísticos da reação sob condições moderadas de pressão e temperatura, com o intuito de identificar e caracterizar os intermediários da reação e propor um possível mecanismo simplificado para a reação.

Alguns objetivos específicos perseguidos no presente trabalho foram também:

1. Preparar catalisadores, usando os métodos sol-gel e sonoquímico, para obter materiais à base de ZrO_2 modificada, contendo espécies ativas de Pd e Cu;
2. Avaliar os efeitos da dopagem da ZrO_2 com outros metais e a influência da ZrO_2 na formação de nanoestruturas oxigenadas;
3. Avaliar a atividade catalítica dos materiais propostos na reação de acetoxidação do etileno conduzida sob pressão atmosférica, com base em um planejamento estatístico experimental;
4. Avaliar a formação de intermediários na reação, usando técnicas de espectroscopia, com o intuito de identificar as espécies intermediárias mais importantes na formação do VAM e dos subprodutos principais da reação;
5. Com auxílio de técnicas de difração de raios-X, avaliar a presença de espécies metálicas nos catalisadores testados, antes e depois da reação, com o intuito de reconhecer os estados de oxidação das espécies envolvidas na reação e propor caminhos reacionais;
6. Caracterizar a matriz de covariâncias das flutuações experimentais observadas para os produtos principais da reação, visando a determinar os efeitos da concentração de O_2 sobre a formação de intermediários sob condições isotérmicas de reação;
7. Analisar a influência das concentrações dos reagentes sobre a formação do VAM e propor rotas reacionais;
8. Descrever o sistema catalítico proposto, em termos de energias de ligação, estados de oxidação, morfologia e teores de metal ativo;

9. Propor rotas reacionais, a partir dos dados espectroscópicos e estatísticos, que permitam prever a melhor abordagem para a modelagem do processo.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FONTES RENOVÁVEIS DE ETILENO

A biomassa constitui uma fonte sustentável de carbono, útil para a produção de combustíveis e insumos químicos e com potencial de emissões de carbono e poluentes muito baixo. A biomassa é constituída principalmente por celulose (ZHOU *et al.*, 2008). Este insumo natural pode permitir a produção de polímeros e derivados químicos renováveis, biocompatíveis e biodegradáveis (BABU *et al.*, 2013; REN, 2010). Do ponto de vista econômico, a lignocelulose é produzida mais rapidamente e com custo mais baixo a partir de matérias-primas tais como milho, soja e cana-de-açúcar, sendo significativamente mais barato produzir celulose do que produzir petróleo bruto (TAHERZADEH, 2008; ALONSO *et al.*, 2013). Por isso, tecnologias de biorrefino (de certa forma análogas aos processos petroquímicos) têm sido desenvolvidas por empresas de todo o mundo, como Braskem, Lignol e Verenium, para a produção de óleos renováveis e monômeros verdes (CHERUBINI, 2011; ROSE, 2011), como esquematizado na Figura 1.

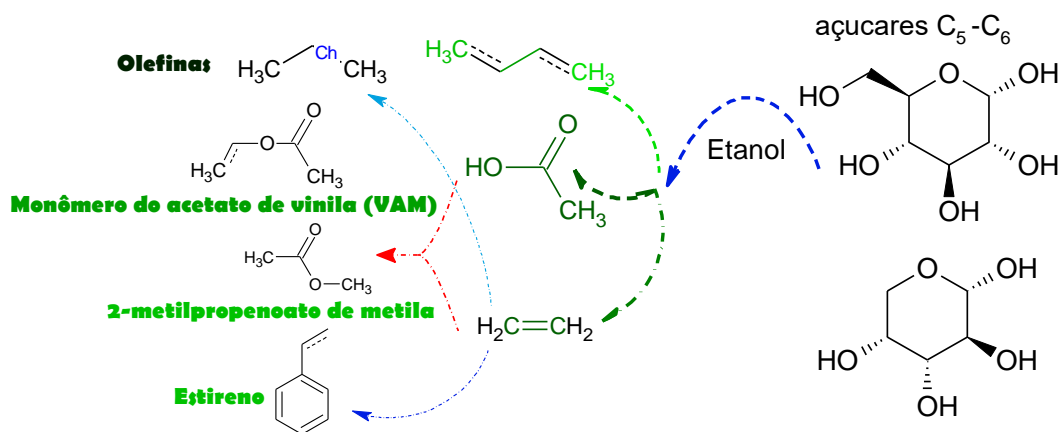


Figura 1. Produção de monômeros a partir de subprodutos do etanol

O etanol é uma das matérias-primas mais importantes para a produção de olefinas por desidratação, assim como outros produtos de fermentação, tais como álcoois saturados e cetonas de massas molares mais altas (BABU *et al.*, 2013). A partir do butanol e do etanol é possível gerar matérias-primas importantes para a produção de polímeros verdes, tais como o etileno, o etilenoglicol, o butadieno, o propeno, o cloreto de vinila e o acetato de vinila (EZEJI *et al.*, 2007). Além disso, por meio de processos de oxidação seletiva, o etanol e o butanol podem ser convertidos a ácido acético, anidrido acético e ácido butílico (GORBANEV *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2009).

A produção mundial de ácido acético foi aproximadamente igual a 13 milhões de toneladas por ano em 2012, com taxa anual de crescimento de 6% (BUDIMAN *et al.*, 2016). Mais de 65% desta produção foi destinada à produção de acetato de vinila, anidro acético e polímeros à base de acetato de celulose (CHEUNG, 2011).

O Estados Unidos é o principal produtor de AcOH no mundo, destinado na maior parte para a produção de VAM e anídrico acético (MARTINEZ *et al.*, 2000). O acetato de vinila é um líquido incolor, volátil e com ponto de ebulição de 73 °C, usado principalmente como monômero na produção de poli(acetato de vinila) (PVAc) e derivados, tais como o poli(álcool vinílico) (PVA) (BEN HALIMA *et al.*, 2016) e o poli(álcool vinílico-co-etileno) (EVOH). 30% do VAM produzido no mundo é destinado à produção de PVA a partir da hidrólise do PVAc, sendo 20% usados na produção de poli(álcool butílico), PVB. Em termos do mercado, as grandes empresas produtoras de VAM são a Wacker Chemie e a Celanese, na Europa, e a Dupont e a Johnson Mathews, nos Estados Unidos (AMANN, 2012).

Industrialmente, o VAM foi produzido principalmente em fase a partir de etileno, ácido acético e oxigênio na presença de catalisadores à base de Pd-Cu em suspensão (PARSHALL, 1992). Posteriormente, a produção industrial foi realizada industrialmente em fase heterogênea, utilizando catalisadores de PdAu (HANRIEDER *et al.*, 2016). Uma das formas mais tradicionais de obter VAM é promover a reação entre AcOH e acetileno, usando catalisadores de Hg, que posteriormente foram substituídos por catalisadores de Zn suportados em carvão ativo (ROSCHEER, 2000). Este processo vem sendo descontinuado

industrialmente, ganhando mais espaço os processos utilizando o catalisador comercial PdAu suportado em K-SiO₂ (POHL et al., 2009).

2.2. APLICAÇÕES DO ACETATO DE VINILA

Uma das aplicações mais importantes do VAM é a produção do PVA a partir da hidrólise do PVAc, já que o PVA encontra múltiplos usos como material biocompatível em aplicações médicas e na produção de membranas antibacterianas (BEN HALIMA *et al.*, 2016). O PVA é um polímero sintético solúvel na água, sendo biodegradável em condições aeróbicas ou anaeróbicas (SHIMAO, 2001). Variando-se as condições de preparação, as propriedades físico-químicas do PVA obtido podem ser amplamente variadas, tornando o material e o respectivo processo de produção muito flexíveis. Os processos de polimerização do VAM podem fazer uso de diversas técnicas distintas de reação. Dessa forma, o VAM pode ser polimerizado via radicais livres ou com uso de catalisadores organometálicos à base de complexos de Pd (KOCHI *et al.*, 2007). Em particular, o mecanismo de copolimerização do VAM com CO sugere a produção de compostos intermediários, como confirmado por análises de ressonância magnética nuclear (RMN) de alta resolução (KOCHI *et al.*, 2007). O estudo pioneiro de CARROW *et al.* (2014) abriu novos campos para aplicação do VAM como monômero, tais como a produção de poliactonas por polimerização de coordenação e a produção de polímeros funcionalizados (TAKEUCHI *et al.*, 2015). Na Tabela apresenta-se algumas das especificações requeridas e propriedades físicas esperadas para o VAM nos processos de polimerização.

Tabela 1. Propriedades do monômero acetato de vinila.	
Ponto de ebulição	73 °C a 103 Kpa
Ponto de congelamento	-93 °C
H ₂ O (Max)	400 ppm
AcOH (Max)	50 ppm
Acetaldeído (Max)	100 ppm
Inibidores de polimerização (Max)	3-5 ppm
Viscosidade a 20 °C	0,41 Cp
Solubilidade em água	0,9%-3% m/m
Solubilidade em orgânicos	Completa
Limites mínimo e máximo de explosão em ar	2.6%-13.4% m/m

Cerca de 60% da capacidade mundial de produção do VAM está concentrada em regiões desenvolvidas, sendo 30% nos Estados Unidos, 17% na Europa Oriental e 12% no Japão. Em termos das grandes companhias produtoras, a Celanese lidera a produção industrial, com 27% da capacidade global, seguida da Acetex, LyondellBasell, Dow, Dupont e BP. O mercado de produção do VAM no mundo é dominado por um número limitado de produtores, devido aos altos custos de operação e aos altos investimentos iniciais necessários nas plantas industriais, o que representa uma barreira importante para a entrada de novos atores comerciais no mercado.

A China é o principal consumidor de VAM (36%) do mundo, seguida pela União Europeia e pelos Estados Unidos. Ao mesmo tempo, o Estados Unidos é o maior exportador de VAM, por conta dos grandes mercados de PVA, copolímeros de etileno e acetato de vinila (EVA) e PVB. Estes materiais são usados amplamente na indústria automotriz e na arquitetura (CHARLESWORTH., 2004). As projeções mostram que a demanda por VAM tem aumentado continuamente, com surgimento previsto de novas aplicações para os próximos anos (KOCHI *et al.*, 2007). Atualmente, a produção global envolve mais de 6 milhões de toneladas, principalmente destinados à produção de polímeros e copolímeros. Mais de 80% da produção mundial de VAM resulta da acetoxidação do etileno em fase gasosa, usando catalisadores de Pd-Au.

2.3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO VAM

2.3.1. Produção catalítica do VAM a partir do acetileno e do AcOH

Descoberta pela primeira vez em 1912, a reação entre o acetileno e o ácido acético pode ser promovida pela adição em fase líquida do ácido acético ao acetileno, na presença de um catalisador de mercúrio sulfatado a 100 °C (Equação 2). No entanto, este processo tornou-se ineficiente e ambientalmente nocivo por conta do uso de catalisadores à base de Hg (USHAKOV, 1934). Os primeiros processos químicos desenvolvidos para a produção de VAM foram implementados em fase líquida e em fase gasosa, a partir de misturas de acetileno e ácido acético, usando sais de Hg e Zn suportados sobre carvão ativo. Até 1950,

o processo em fase homogênea foi usado, sendo que hoje constitui apenas uma referência histórica (GUO *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2015). O catalisador para este processo é composto de sais de Zn/C, com 10 a 15 % m/m de metal ativo (XU *et al.*, 2015). Algumas impurezas de Cu podem ser prejudiciais para esse catalisador, de forma que o efeito causado por estas impurezas é controlado com a adição de um excesso de Zn.



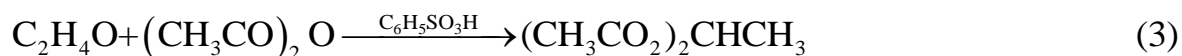
Em 1921 foi descoberto que Zn sobre carvão ativo catalisa a adição de ácido acético em acetileno na fase gasosa, com vantagens cinéticas e redução do uso de mercúrio no processo industrial (KROENIG, 1973). Em 1940 suprimiu-se o uso de Hg, melhorando as condições de preparo dos catalisadores de Zn/C e permitindo operar o processo industrial a 170-210 °C e a pressões elevadas (STANTON, 1957). O primeiro processo piloto desenvolvido com essa tecnologia foi implementado na Alemanha (OTTO, 1962). Neste processo, vapores do acetileno, provenientes de um gasômetro (1), e ácido acético, borbulhado em um saturador (4-5), eram misturados, colocando-se os gases em um contato direto com um tubo (8) que continha os catalisadores Zn/C e Cd/C. O saturador era regulado a uma temperatura de 30 °C, para obter uma razão mássica de ácido/acetileno igual a 1/9. Esta condição resultava em rendimentos maiores (84%) para formação do VAM. Para a purificação dos produtos, eram usadas operações unitárias de absorção com xileno em colunas recheadas com esferas de porcelana. Da mesma forma, eram usados processos de destilação para separação dos produtos formados (15-16). A formação dos produtos acontecia a temperaturas entre 180-250 °C. Foi observado que o aumento na velocidade espacial no saturador produzia uma queda no rendimento para o VAM. Desde então têm sido realizados grandes avanços nas tecnologias catalíticas desenvolvidas para a produção de VAM, considerando-se fatores importantes, como a área específica, a resistência mecânica, as conversões dos reagentes, a atividade catalítica e a vida útil do catalisador. No entanto, o único suporte comercial explorado na literatura para a síntese de VAM com acetileno tem sido o carvão ativo, dado o baixo custo, a grande área específica, a ampla disponibilidade e a baixa toxicidade. Espécies de zinco e outros compostos metálicos têm sido normalmente usados como promotores (STANTON, 1957).

YAN *et al.* (2010) desenvolveram uma tecnologia para a síntese de catalisadores de Zn suportados em nanoesferas de carbono com o objetivo de produzir nanocompostos com grande área específica, distribuição uniforme dos poros e boa resistência mecânica.

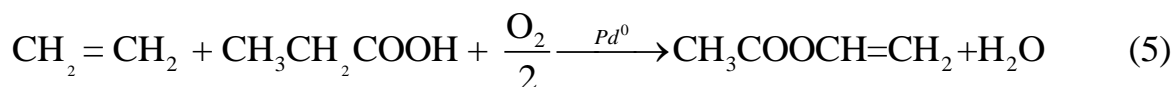
Em termos operacionais, os reatores usados para a produção do VAM via acetoxidação do acetileno apresentam problemas frequentes de entupimento, devido ao fato de que não ocorre a oxigenação superficial, motivo pelo qual não é possível controlar o coque formado na superfície. A adsorção de acetileno sobre o catalisador acaba por produzir coque filamentosos nas tubulações. Embora este tipo de coque não desative os catalisadores, o entupimento pode causar aumento excessivo da pressão no reator e pode levar à interrupção da operação (YAN *et al.*, 2010; STANTON, 1957).

2.3.2. Produção catalítica de VAM em fase homogênea e heterogênea

Os processos em fase homogênea revolucionaram os métodos de produção de acetato de vinila. O primeiro processo em fase homogênea foi introduzido pela Celanese no final da década de 1950 (DINWLDDIE, 1941), como representado nas Equações 3 e 4.



Neste processo é produzido um intermediário de EDA (diacetoxietano) por meio da adição de excesso de anidro acético em acetaldeído. Na segunda etapa do processo, um catalisador em fase líquida à base de ácido benzenossulfônico leva à produção de VAM e acetileno (SMITH *et al.*, 1994); entretanto, este processo já não é mais usado na atualidade. Em 1960, a Wacher Chemie Chemicals comercializou um processo baseado na reação de acetoxidação, produzindo VAM e água em fase líquida, de acordo com a Equação 5.



Em 1960, a Bayer desenvolveu processos em fase gasosa para a síntese do VAM, usando catalisadores sólidos (KRONIG *et al.*, 1974). No processo industrial, os reagentes

em fase gasosa reagem em um reator de leito fixo, sendo que os produtos formados, tais como VAM, CO₂ e H₂O, são removidos da mistura. Duas correntes de reciclo são consideradas no processo, por conta da adição de excesso de AcOH e C₂H₄ na carga. Em um evaporador é obtido o AcOH em fase gasosa a 120 °C, que é diluído com etileno e inertes a 120 °C. A adição de O₂ é realizada antes da entrada no reator, pois a natureza exotérmica da reação deve ser controlada, assim como a quantidade de O₂, para evitar ignição ou explosão. Tipicamente o catalisador é disposto em tubulações de 5 a 15 m de comprimento e sob fluxo descendente. Os reatores de leito fixo apresentam sérios inconvenientes em relação ao controle de pontos quentes e das regiões em que ocorre a desativação do catalisador. O sucesso da operação é garantido por meio da remoção e adição contínuas do catalisador, permitindo manter a alta produtividade e a alta taxa de reação.

O processo em leito fluidizado permite reduzir os pontos quentes no reator, minimizando a degradação do produto por efeitos térmicos. Esta tecnologia, chamada de LEAP, tem algumas limitações, como o fato de que a conversão é limitada pela quantidade de O₂ presente na carga reacional. No entanto, quando as concentrações de O₂ não são muito altas, é possível controlar mais facilmente o risco de ignição, mantendo-se estáveis as partículas de Pd (SMITH *et al.*, 1994).

No processo em leito fluidizado, uma mistura de AcOH, C₂H₄ e O₂ é alimentada ao reator por diferentes entradas. Os produtos gasosos são conduzidos a um misturador e são filtrados. Neste ponto da operação, catalisador fresco é adicionado ao reator com excesso de reagentes, para ajustar a produtividade desejada. As alimentações típicas na entrada ao reator contêm de 40-60% de C₂H₄, 15-20% de AcOH e 9-16% de O₂ em base molar, com velocidades espaciais características entre 75 a 300 h⁻¹. Esta tecnologia permite manter conversões e seletividades maiores para o etileno, por conta da otimização de aspectos relacionados com a troca de calor. No entanto, outros fatores relacionados ao controle do reator podem afetar a produtividade da planta, como o bom controle da fluidização. Do ponto de vista da qualificação do processo de acetoxidação, o produto final requer

especificações demandadas pelos processos de polimerização em que é comumente utilizado.

2.3.3. Comentários complementares

Nesta breve apresentação, foram descritos os processos de acetoxidação do AcOH com etileno e acetileno, para a produção do VAM. É importante ressaltar que os processos catalíticos em fase homogênea fundamentaram as bases para o desenvolvimento dos reatores catalíticos em fase heterogênea. Posteriormente, a evolução dos processos usados para a produção do VAM mostrou que o controle das taxas de transferência de massa e calor influencia significativamente o desempenho dos catalisadores. Em particular, os processos catalíticos que usam acetileno como matéria-prima foram descontinuados por motivos relacionados às altas taxas de deposição de coque nos reatores de leito fixo. Além disso, ressalta-se que o etileno renovável produzido como subproduto da pirólise da biomassa e como produto da fermentação (por meio da desidratação do etanol) pode ser usado em processos de acetoxidação a baixas taxas de reação, para prevenir a combustão excessiva, com o intuito de produzir VAM renovável. Finalmente, os avanços das tecnologias catalíticas têm permitido solucionar aspectos hidrodinâmicos dos reatores de leito fixo e da produção da fase ativa de Pd, com auxílio de metais promotores, tais como Au, Cu e Sn, permitindo operar o reator com maiores taxas de reação e seletividades para o VAM.

2.3.4. Catalisadores de paládio para acetoxidação do etileno

O paládio é considerado o metal mais ativo para os processos de acetoxidação. As primeiras observações relatadas por SAMANOS *et al.* (1971) revelaram que as energias de ativação dos catalisadores de Pd dependem do suporte catalítico utilizado. Ao comparar materiais como SiO₂, Al₂O₃ e bentonita, mostrou-se que o uso da SiO₂ resultou em excelente dispersão de Pd e diminuição da energia de ativação para a reação de acetoxidação. Por essa razão, muitas patentes reportadas na literatura foram baseadas no uso da sílica como suporte catalítico (BARTLEY, 1992; HAN *et al.*, 2005). CHEN *et al.*

(2005) e HAN *et al.* (2005) encontraram uma relação entre a energia de ativação da reação, a frequência de *turnover* e o tamanho dos *clusters* de Pd, com tamanhos entre 2,5 e 4 nm. Em particular, a frequência de *turnover* e a seletividade foram superiores para partículas de menor tamanho. Foi observada também a segregação das partículas metálicas de Pd e vários autores atribuíram a esse fenômeno a origem da desativação (HANRIEDER *et al.*, 2016). Outro aspecto investigado com catalisadores monometálicos de Pd foi a formação de carbetos de paládio, também associados à desativação (MACLEOD *et al.*, 2004).

Sais alcalinos foram utilizados como promotores em catalisadores à base de Pd, particularmente o potássio, que exerce um efeito de estabilização sobre o conteúdo de Pd durante a reação (AUGUSTINE *et al.*, 1993). A interação de Pd com cátions de potássio permite a formação de espécies intermediárias de acetato de Pd, que permanecem na superfície e promovem a formação do VAM na presença de etileno (CHEN, 2005). Ressalta-se que NAKAMURA *et al.* (1970) mostraram que outros aditivos, tais como Zn e Cu, podem causar efeitos eletrônicos similares aos de alguns sais alcalinos, em relação ao comportamento e à estabilização dos centros ativos de Pd (YIN *et al.*, 2012).

Técnicas que permitem caracterizar o grau e o tipo de dessorção sobre os sítios catalíticos, como dessorção de CO a temperatura programada (CO-TPD) e espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFT), permitem definir os modos de adsorção e a natureza dos sítios ativos disponíveis para a reação, a partir do monitoramento da sorção e da dessorção do CO em uma superfície sólida (OĞUZ *et al.*, 2018). Os modos de dessorção de CO representam as contribuições eletrônicas dos sítios metálicos, sendo que a ligação metal-carbono apresenta diversos modos de vibração e ligação possíveis.

O modo de adsorção representa o tipo de ligação que se estabelece entre a molécula de CO e os sítios de Pd. As ligações podem ocorrer em cantos isolados ou arestas do catalisador, resultando em bandas de infravermelho na região entre 2030 e 2100 cm^{-1} . As ligações de ponte ocorrem em arestas de Pd (100), resultando em bandas de infravermelho na região entre 1830 e 1920 cm^{-1} . As ligações triplas descrevem os modos vibracionais do CO nas superfícies do Pd (111) (OĞUZ *et al.*, 2018).

Os primeiros estudos de espectroscopia realizados por AUGUSTINE *et al.* (1993) consistiram em saturar as superfícies de Pd/SiO₂ promovidos com K, com o objetivo de detectar espécies de monômeros, dímeros e trímeros de acetato de Pd. Os autores mostraram que a banda posicionada em 1730 cm⁻¹ representa os compostos intermediários de Pd com AcOH.

2.3.5. Catalisadores de Pd-Au

Estudos feitos sobre monocristais de Pd foram muito importantes para determinar modelos de reação simples como função do teor de metal, permitindo determinar valores para as energias de ativação e fatores de frequência da reação e aspectos mecanísticos importantes da transformação. A combustão do etileno é preponderante quando a carga de Pd é alta, enquanto a combustão de AcOH constitui o efeito dominante quando a carga de Pd é baixa e a reação ocorre sob altas pressões (MOISEEV *et al.*, 1960). No entanto, YI *et al.* (2005) verificaram que o uso de um único metal não é eficiente para a reação, devido à formação de carbetos de paládio em todas as faces do Pd, diminuindo a taxa de reação.

A formação de carbetos é relevante para altos teores de Pd. A reatividade específica dos sítios é superior para baixos teores, mas aumenta quando são usadas ligas bimetálicas, como no caso dos catalisadores à base de Pd-Au. Os catalisadores de Pd-Au do tipo liga têm sido estudados nos últimos anos, devido à boa sinergia e baixa segregação que apresentam (CHEN *et al.*, 2008), por conta das distâncias características entre os centros ativos (HAN *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2008). Contudo, ainda assim os sítios de Pd-Au apresentam alguns efeitos de segregação relacionados à distribuição espacial dos centros ativos de Pd sobre o ouro (CORMA *et al.*, 2013).

Em termos cinéticos, o Au pode ser considerado um metal inativo, contribuindo para a dispersão do Pd e minimizando a nucleação das partículas de Pd (CHEN *et al.*, 2008). Os efeitos sinérgicos do Au, permitem que os centros ativos de Pd mantenham distâncias interatômicas com mínima energia de barreira, fazendo com que não existam efeitos significativos de aglomeração do Pd (HANRIEDER *et al.*, 2016). YI *et al.* (2005) desenvolveram experimentos sobre superfícies bimetálicas, mostrando que pares de átomos de paládio sobre superfícies de ouro formam os sítios catalíticos mais ativos para a síntese

de VAM. SAMANOS *et al.* (1971) estudaram o papel do K^+ na formação de intermediários. Particularmente, a reação de acetoxidação é sensível à estrutura do catalisador (CHEN *et al.*, 2008). Os sítios ativos são formados por dois átomos de Pd isolados na superfície e separados por átomos de Au. A adição de um promotor, como o potássio, influencia eletronicamente os átomos de paládio isolados, o que permite estabilizar os intermediários de acetato do Pd sobre ouro, devido à transferência eletrônica da carga do metal alcalino como mostrado na Figura 2.

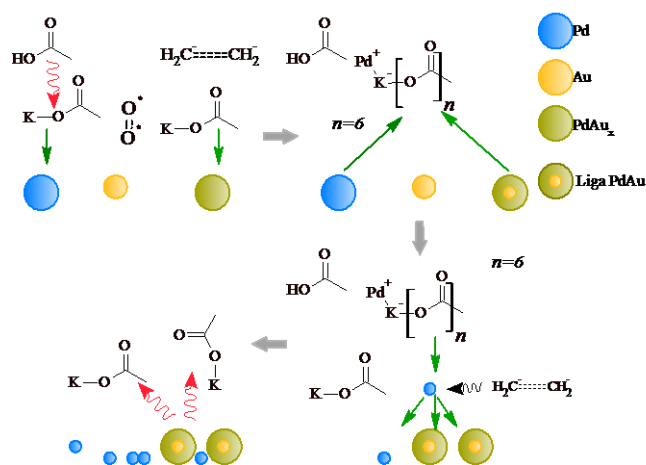


Figura 2. Mecanismo de reorganização de partículas de Pd-Au durante a formação de intermediários do Pd(AcOH)

Um dos aspectos mais críticos durante a operação industrial para a produção do VAM é o controle da sinterização das partículas de Pd e a formação de PdO, por conta das monocamadas do AcOH que se transformam em ligações do tipo $(AcOH)_x-Pd_y$. Estas ligações produzem na superfície do catalisador monômeros, dímeros e trímeros de átomos de paládio (Kragten *et al.*, 1999), como mostrado nas equações (6-7). Usualmente, a formação de monômeros de Pd gera a perda da atividade catalítica, devido à aglomeração, sendo que os dímeros são mais ativos para a reação. As partículas monoméricas perdem atividade e formam compostos do tipo $Pd(OAc)_4^{2-}$, que se transformam em PdO e reagem com outras moléculas adsorvidas, diminuindo a seletividade para VAM. Esta dinâmica complexa motiva o desenvolvimento de catalisadores mais simples, que permitam compensar os efeitos de carga para manter a estabilidade de paládio na reação

(KLASOVSKY, 2008). Outro fator a ser considerado é a formação de sítios de paládio constituídos por dímeros, que suprimem a combustão do etileno (HANRIEDER *et al.*, 2016).



BONAROWSKA *et al.* (2014) relataram que o rearranjo de partículas bimetálicas pode depender também da estequiometria e da temperatura de operação do processo, contribuindo para a estabilidade dos dímeros de paládio formados, diminuindo assim a seletividade para a formação preferencial do VAM. Particularmente, o mecanismo da formação do VAM em fase gasosa parece ser similar ao mecanismo em fase líquida (SAMANOS *et al.*, 1971). Com base nessa similitude, foi desenvolvido um conceito chamado de catalisador suportado na fase líquida (SLPC, *Supported Liquid Phase Catalyst*). Sob certas condições de operação, camadas de AcOH e H₂O são formadas simultaneamente em três monocamadas, como mostra a Figura 3.

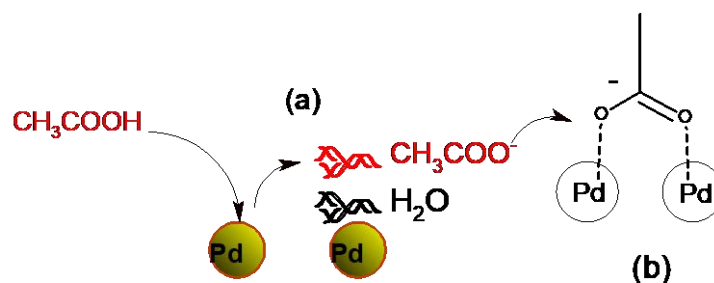
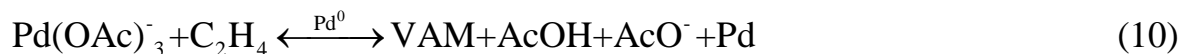
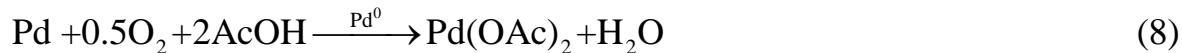


Figura 3. Formação de camadas de H₂O e AcOH durante os primeiros instantes da adsorção de AcOH
(a). Dímero de Pd formado com AcOH (b).

A camada de H₂O se forma por causa da liberação de átomos de H durante o acoplamento do AcOH, que teoricamente ocupa dois sítios ativos de Pd. O papel do promotor alcalino (K⁺) é fundamental na formação de intermediários do AcOH. Nesse caso, a formação de intermediários de dímeros e trímeros de acetato de paládio ocorre conforme mostra as equações (8-10)



Os catalisadores de Pd-Au adequados para a produção do VAM devem apresentar razões atômicas Pd/Au de cerca de 4:6 aproximadamente, para tamanhos de partícula ao redor de 5,5 nm (YI *et al.*, 2005). Durante a operação industrial, Pd é transformado em acetato de Pd, de maneira que as partículas tendem a aumentar de tamanho, até 12 nm (ZAIDI, 1988).

As superfícies de Au(100) resultam mais adequadas para dispersar Pd e formar ligas de Pd-Au(100) do que estruturas de Au(111). Observou-se um decréscimo da atividade TOF para o VAM com o aumento do teor de Pd. Contrariamente, nas superfícies Au(100) têm sido reportados aumentos da TOF com aproximadamente 0,07 monocamadas de Pd (KUMAR *et al.*, 2007). Isto se explica porque, nas superfícies Au (111), a atividade catalítica é atribuída a um monocristal; enquanto isso, nas superfícies Au(100), a atividade é atribuída a um par de sítios ativos de Pd, com distâncias interatômicas de 4,08 Å (CHEN *et al.*, 2008).

De acordo com SAMANOS *et al.* (1971), não existe distinção em relação à natureza da adsorção do AcOH na fase líquida ou na fase gasosa. Os primeiros estudos em sistemas homogêneos foram realizados usando moléculas marcadas com isótopos de C₂H₄, O₂, VAM e AcOH, mostrando que o AcOH recobre a superfície do catalisador e forma monocamadas de AcOH. Alguns autores reportaram que o CO₂ formado é produzido pela combustão do C₂H₄ e não do AcOH (HAN *et al.*, 2005).

No caso dos sistemas em fase heterogênea, Samanos *et al.* (1971) determinaram que a energia de ativação para VAM foi de 30,5 kJ/mol e que a adição de H₂O exerce um efeito benéfico sobre a produtividade para o VAM. NAKAMURA (1970) reportou que a pressão parcial do AcOH afeta a formação do VAM, mostrando também a dependência com a pressão parcial do O₂. Quando a pressão parcial do AcOH excede um certo valor crítico, a taxa de formação do VAM é reduzida pelos efeitos de combustão do AcOH e formação de compostos derivados do AcOH.

Atualmente, os estudos relacionados à formação do VAM a partir do etileno têm sido focados no desenvolvimento de catalisadores de Pd-Au/K⁺-SiO₂, que promovem uma maior taxa de reação, quando contêm potássio como dopante (HANRIEDER *et al.*, 2016).

2.3.6. Outros sistemas catalíticos para a produção do VAM

O conceito de sensibilidade estrutural em reações químicas foi estabelecido pela primeira vez por SAMANOS *et al.* (1971). Com base nesse conceito, a cinética de muitos processos passou a ser explicada com o auxílio de modelos de atividade, em função das distâncias interatômicas para os sítios ativos.—A sensibilidade estrutural em reações ou processos de acetoxidação tem sido estudada a partir da análise da frequência *turnover* sobre superfícies de Pd(100) e Pd(111). Separadamente, YI *et al.* (2005) e CALAZA *et al.* (2014) analisaram os efeitos destas duas fases de Pd, mostrando que o caminho reacional é diferente em cada caso, o que motivou que fossem realizados outros estudos sobre superfícies de Pd-Cu e Pd-Sn, revelando-se que a influência de um segundo metal modifica o tipo de ensemble formado, melhorando as propriedades e a atividade do sítio ativo (ALLISON *et al.*, 1972; WEI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2007).

As superfícies de Pd-Au na rede (100) resultaram mais ativas para a produção de VAM que na rede (111), por conta das distâncias interatômicas características. Por exemplo, a liga Pd-Au (100) é mais adequada para permitir o acoplamento do AcOH e C₂H₄ por efeitos de uma menor segregação do Pd sobre Au (DAVIS *et al.*, 1991).

Outros sistemas catalíticos, tais como ligas Pd-Sn, apresentam alta atividade catalítica para VAM em função do grau de cobertura do AcOH. No entanto, a atividade catalítica decai rapidamente com o tempo, uma vez que a afinidade química entre os átomos de Pd e Sn tende a ser preponderante, embora o grau de segregação do Pd sobre o Sn seja menor. Finalmente, isto afeta as distâncias entre os centros ativos, que neste caso foi de 3,88 Å.

A oxidação de Sn parece ser a causa principal da queda na atividade catalítica, devido à formação de espécies SnO que bloqueiam os sítios ativos de Pd, favorecendo a combustão

do etileno a CO_2 . A taxa inicial de reação nestas estruturas é muito mais alta que nas estruturas de Pd-Au nos primeiros instantes da reação, embora a atividade decresça muito rapidamente após 10 h de reação (WEI *et al.*, 2014).

A Wacher Chemie desenvolveu um processo em fase homogênea na década de 1970 para a produção contínua do VAM (MCDANIEL, 1995). Uma corrente gasosa que contém etileno passa através de uma solução que contém AcOH e catalisadores de PdCl_2 e CuCl_2 em suspensão. O O_2 então oxida os átomos de Pd e os átomos de Cu regeneram o catalisador, . Este estudo parece constituir a única evidência da atividade catalítica de sistemas Pd-Cu, com efeitos sinérgicos produzidos pelo cobre e formação de intermediários como o acetaldeído, etanol e acetato de etila.

2.3.7. Comentários Complementares

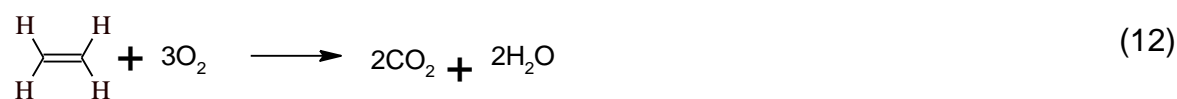
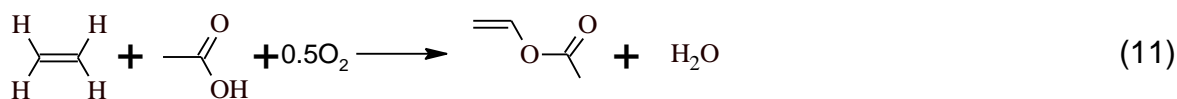
O processo de acetoxidação tem sido estudado com auxílio de técnicas de espectroscopia, com base na formação de intermediários sobre superfícies de Pd com geometria controlada e estrutura de rede definida, combinando estudos de DFT sobre monocristais com características similares aos dos monocristais formados em ligas Pd-Au dispostas em monocamadas. Dois mecanismos de reação fundamentais têm sido encontrados nestas superfícies. Um mecanismo é baseado no conceito de sítio ativo móvel, formado por intermediários de acetato de paládio com diferentes estados conformacionais e responsáveis pela formação do VAM. Um segundo mecanismo se baseia na desidrogenação do AcOH e C_2H_4 e posterior formação do acetato de vinila hidrogenado. A reatividade é dependente da estrutura da rede, sendo que para sítios ativos de Pd(100) as reações de acetoxidação são muito sensíveis à distância interatômica do par Pd-Pd, enquanto para sítios de Pd(111) a reatividade é dada pela formação de intermediários do hidrogenados do VAM na superfície. Nestes dois cenários, o fator geométrico, o grau de cobertura (que depende da concentração dos reagentes) e a direção dos planos cristalográficos afetam o mecanismo de reação e possibilitam diversas rotas catalíticas. A Tabela 2 mostra os principais sistemas catalíticos usados na reação de acetoxidação do etileno sobre Pd e PdAu.

Tabela 2. Resumo dos trabalhos mais importantes sobre a produção contínua do VAM a partir de etileno, AcOH e O₂

Catalisador	Condições de Reação	(Seletividade) _{VAM}	Referencia
Np Pd-Au (3%Pd)	150-170 °C, 8 Bar	54.1	CHEN <i>et al.</i> , 2005
Pd-Au/K-SiO ₂ (2% Pd)	165 °C, 8 Bar	93.1	HANRIEDER <i>et al.</i> , 2016
Dendrimero Pd-Au (1.5% Pd)	150 °C, 9 Bar	99	KUHN <i>et al.</i> , 2014
Impregnação úmida Pd/SiO ₂	150-180 °C- 1 Bar	5	HAN <i>et al.</i> , 2005
Liga Pd-Au	0.25 ML/1E-4 Torr/150 °C	80	CALAZA <i>et al.</i> , 2008

2.4. Considerações importantes sobre o processo de acetoxidação do etileno: aspectos mecanísticos e espectroscópicos baseados em modelos de taxa de reação e frequência de *turnover*

A reação de acetoxidação ocorre preferencialmente sobre estruturas catalíticas que apresentam grupos hidroxilas superficiais e oxigênio superficial (WANG *et al.*, 2007). Tipicamente, no processo industrial a razão adequada do etileno para AcOH deve ser de no máximo 3:1 em base molar. Além disso, devido ao perigo de explosão, a mistura reacional não deve conter mais do que 8% em volume do O₂. É também costume remover H₂O formada para promover a taxa de reação e deslocar o equilíbrio para a formação do VAM (LUYBEN, 1998). Além disso, os efeitos exotérmicos da reação permitem que a temperatura de reação possa ser aumentada mesmo na presença de diluentes em altas concentrações, atingindo conversões baixas, de 35% no máximo para AcOH e 10% para o etileno. As Equações (11) e (12) mostram as principais reações do processo de acetoxidação do etileno.



O primeiro catalisador comercial para acetoxidação do etileno foi produzido pela Celanese com 1 a 5% m/m de Pd e promovido com cations K, em sistemas constituídos pelo catalisador Pd-Au, com partículas de até 5 nm de diâmetro, em que a taxa de reação era maior nas pressões máximas de 10 Bar e temperaturas de até 180 °C (ROSCHER, 2000). Os catalisadores modernos à base de Pd-Au apresentam alta reatividade e seletividade para a formação do VAM, o que se reflete nas ordens de reação dos reagentes etileno e oxigênio. Um modelo cinético para a formação do VAM, admitindo cobertura total dos sítios ativos para o etileno, pode ser descrita pela Equação (13) (DIMIAN, 2008).

$$r_{\text{VAM}} = K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}^\alpha P_{\text{O}_2}^\beta \quad (13)$$

As ordens de reação indicam fortes limitações impostas pela cinética de adsorção, enquanto as energias de ativação parecem depender do teor de metal ativo (HAN *et al.*, 2005). Assim, para teores de 1% m/m de metal ativo, a energia de ativação é de 39 kJ/mol, enquanto para 5% m/m de metal ativo ela é igual a 17 kJ/mol. Comportamento cinético similar foi encontrado para a combustão do etileno, conforme mostra a Equação (9) (LUYBEN, *et al.*, 1998). Acredita-se que a combustão seja necessária para promover a formação do VAM, o que pode justificar a similaridade das expressões.

$$r_{\text{CO}_2} = K_1 P_{\text{C}_2\text{H}_4}^\alpha P_{\text{O}_2}^\beta \quad (14)$$

Por definição, a frequência de reação *turnover* pode ser calculada por centro catalítico exposto, representando o número de moléculas consumidas de reagente por centro ativo e por unidade de tempo. Considerando que cada centro catalítico é formado por dois átomos do metal ativo (BOUDART, 1995), a TOF é descrita pela Equação (15):

$$\text{TOF} = \frac{\text{Taxa volumetrica de reação}}{\text{Numero de centros ativos/volume}} = \text{s}^{-1} \quad (15)$$

Os centros ativos podem ser caracterizados em termos do grau de dispersão do metal ativo sobre o suporte, a fração metálica e a densidade do metal. Assim, a frequência de reação pode ser transformada na Equação (16):

$$\text{TOF} = \frac{r_{\text{VAM}}}{\frac{W_{\text{ME}}}{M_{\text{W}_E}} \cdot D} = \text{s}^{-1} \quad (16)$$

Têm sido reportados valores da TOF da ordem de $6.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para catalisadores à base de Pd nas reações de VAM sob baixas pressões parciais do etileno. Nas pressões industriais, as seletividades costumam ser da ordem de 99%. A adição de inertes é necessária para manter o sistema livre de pontos quentes.

A temperatura ideal para operação do reator de VAM deve estar em torno de 150 °C. Temperaturas acima deste valor exercem apenas um efeito moderado sobre a taxa de reação (JESCHKE *et al.*, 2014), devido à baixa energia de ativação, diminuindo a seletividade para o produto principal. A diluição da carga ou a pressão de reação permitem modificar as condições de reação. A conversão incompleta dos reagentes impõe ainda que sejam consideradas duas correntes de reciclo no processo industrial. Além disso, a natureza da reação requer tempos longos para estabilização e formação dos intermediários de acetato de paládio (HANRIEDER *et al.*, 2016). Por outro lado, as condições de segurança restringem as concentrações de reciclo para os produtos oxigenados abaixo de 8% em base molar, para evitar ignição. Por isso, é necessário utilizar um gás inerte no processo industrial e controlar a temperatura axial do reator (HAUPTMANN *et al.*, 1984). Alguns relatórios indicam que o uso do CO₂ na corrente de entrada melhora a troca de calor; no entanto, isto compromete a seletividade, pois a formação do CO pode dominar o processo e influenciar a eficiência dos sítios ativos de Pd (HAN *et al.*, 2005).

A estrutura ideal do catalisador para a reação de acetoxidação deve ser constituída por um metal ativo, promovido por um metal não ativo que facilite a dispersão da fase ativa principal e controle a redução dos sítios de adsorção (CORMA *et al.*, 2013). Particularmente, a síntese de VAM é uma das reações modelo mais importantes, permitindo explorar efeitos de acoplamento oxidativo e que normalmente ocorrem em duas etapas: (i) desidrogenação oxidativa de etileno e (ii) acoplamento com AcOH. Variando-se a sequência destas etapas, não se influencia a formação do produto principal, embora os caminhos reacionais sejam diferentes. A Figura 4 apresenta os dois caminhos reacionais descritos na literatura para a reação de acetoxidação do etileno (HUANG *et al.*, 2016).

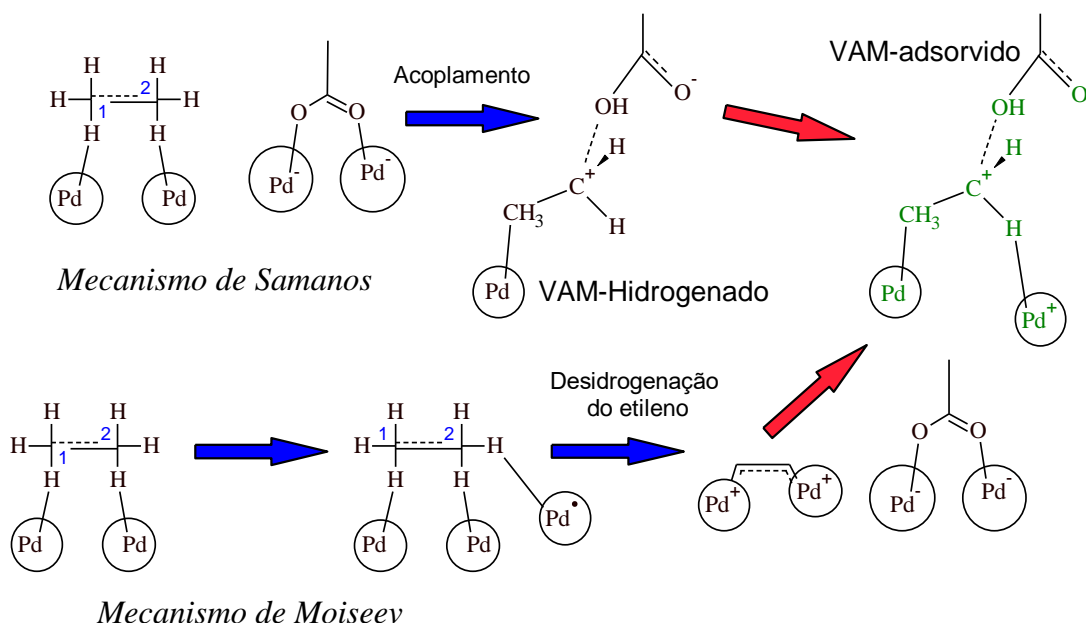


Figura 4. Possíveis caminhos reacionais para a síntese de VAM sobre Pd-Au.

A desidrogenação do etileno promove a formação de grupos vinílicos, seguidas por reações de acoplamento para formação de VAM, conforme proposto por Calaza *et al.* (2016). Outro mecanismo reportado por SAMANOS *et al.* (1971) sugere um passo de acoplamento que precede a β -eliminação do VAM; porém, a rota reacional nesse caso é energeticamente mais viável.

Os efeitos de cobertura dos *clusters* de Pd-Au têm sido estudados na literatura em função das variações das energias de adsorção. A barreira energética do mecanismo da reação proposta por Samanos mostra que a adsorção simultânea de AcOH e C₂H₄, seguida da formação de VAM hidrogenado, potencializa a formação do VAM adsorvido na superfície (STACCHIOLA *et al.*, 2005).

Estudos teóricos sobre monocristais utilizando DFT mostraram as propriedades eletrônicas na adsorção e co-adsorção do AcOH, C₂H₄ e O₂ sobre estruturas de Pd (100) e Pd (111), usando para isso medidas de entalpias de adsorção e dessorção para cada etapa do mecanismo, conforme é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Energias de ativação e entalpias de reação para as etapas do mecanismo de reação de acetoxidação sobre Pd(100) e Pd-Au (100).

Reação	Pd(100)	Pd-Au(100)	
	ΔE_r (kJ/mol)	ΔH_r (kJ/mol)	ΔE_r (kJ/mol)
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{H}$	20,68	-10,42	27,23
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{VAH}$	27,24	27,05	46,41
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	34,88	6,20	36,04
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{VA}$	44,73	8,38	32,87
$\text{VAH} \rightarrow \text{VA} + \text{H}$	70,29	-15,24	80,69
$\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{OH}$	40,85	-14,76	23,46
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{OH}$	7,76	-20,08	7,72
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH}$	34,79	-12,31	30,52
$\text{VAH} + \text{O} \rightarrow \text{VA} + \text{OH}$	56,30	-41,30	79,89
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O}$	3,96	2,52	3,72
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	32,14	-10,77	43,48
$\text{VAH} + \text{OH} \rightarrow \text{VA} + \text{H}_2\text{O}$	79,72	-15,65	79,79
$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	18,81	-4,31	22,27

As reações mostradas na Tabela 3 são válidas para os dois tipos de mecanismo de reação reportados na literatura. O símbolo negativo na entalpia (Tabela 3) indica etapas exotérmicas. A etapa mais rápida é a de formação do intermediário CH_3COO , com energias de ativação de 3,96 e 7,76 kJ/mol, indicando um forte efeito da reatividade do AcOH no mecanismo de reação. As etapas mais lentas do mecanismo estão associadas à desidrogenação e dessorção do VAM no sítio ativo. A formação de H_2O a partir das hidroxilas também é rápida, indicando uma participação das hidroxilas do suporte sobre as etapas de adsorção-dessorção e de reação (RIVALTA *et al.*, 2010). Estes estudos mostram que catalisadores suportados em ZrO_2 podem ser promissores para conduzir reações de acetoxidação, já que a superfície da ZrO_2 contém hidroxilas na superfície e a célula unitária pode armazenar oxigênio molecular. Quando estes sistemas são promovidos com paládio e cobre, as propriedades redox tendem a ser ainda mais potencializadas (SÁ *et al.*, 2012).

As superfícies de Pd (111) sugerem um caminho de reação que inclui a desidrogenação do AcOH e de C_2H_4 , a formação de espécies de acetato de Pd e a formação de VAM hydrogenado. A partir da interação com hidroxilas superficiais e átomos de O adsorvidos, pode ocorrer a liberação do VAM no sítio ativo para a fase gasosa.

Outros mecanismos têm sido também estudados teoricamente sobre as superfícies de Pd (111), baseados na adsorção do AcOH. Medidas de infravermelho *in situ* identificaram espécies acetato com a configuração π . Os autores encontraram espécies de acetato de vinila hidrogenado e etilidino. Estas espécies etilidino reagem com o AcOH, com espécies acetato e com espécies oxigenadas adsorvidas sobre Pd(111).

Estudos realizados por CALAZA *et al.* (2005) estabeleceram alguns passos elementares da reação conduzida sobre superfícies de Pd(111), a partir da saturação de monocamadas de Pd e de monitoramento da dessorção de espécies acetato e espécies etilidino. Além disso, estes resultados foram comparados com estudos realizados pelo mesmo autor usando métodos computacionais, com o intuito principal de avaliar a formação dos intermediários chaves durante a formação do VAM, dentre eles o acetato de vinila hidrogenado (VAM-H). Admitindo um modelo simples, em que espécies acetato bloqueiam a adsorção do etileno, e considerando que a espécie VAM-H está em equilíbrio com os intermediários resultantes da adsorção do etileno e do ácido acético, é possível escrever a Equação 17:

$$\Theta_{\text{VAMH}} = \frac{k_i}{k_r} \Theta_{\text{Acetato}} \Theta_{\text{Etileno}} \quad (17)$$

em que Θ representa a fração de cobertura da molécula ou intermediário no sítio ativo. Para simplificar, $k_i/k_r = K$. Supondo também que a adsorção do etileno seja bloqueada somente pelas espécies acetato, tem-se que $\Theta_{\text{Acetato}} + \Theta_{\text{Etileno}} = 1$. Admitindo um mecanismo de reação do tipo SAMANOS e supondo que a adsorção do etileno é bloqueada pelas espécies acetato, tem-se:

$$\Theta_{\text{VAMH}} = K \Theta_{\text{Acetato}} (1 - \Theta_{\text{Acetato}}) \quad (18)$$

As espécies de acetato reagem então para produzir VAM-H. Logo, uma boa aproximação da taxa de reação neste passo pode ser descrita pela Equação (19):

$$\frac{d\Theta_{\text{Acetato}}}{dt} \approx \frac{d\Theta_{\text{VAM-H}}}{dt} \quad (19)$$

Finalmente, a variação da cobertura do acetato formado pode ser escrita como:

$$\frac{d\Theta_{\text{Acetato}}}{dt} = K_h K \Theta_{\text{Acetato}} (1 - \Theta_{\text{Acetato}}) \quad (20)$$

Esta equação pode ser integrada, admitindo-se que existe uma cobertura inicial dos sítios na monocamada de acetato δ que permite a adsorção de etileno na superfície, de modo que a cobertura inicial de acetato pode ser considerada $(1 - \delta)$. Isso produz uma expressão analítica, na forma da Equação (21)

$$\Theta_{\text{Acetato}}(t) = \frac{1}{1 + \delta \exp(Kk_h t)} \quad (21)$$

As variações nas coberturas das espécies acetato e VAM-H podem ser descritas então pelas Equações (22) e (23):

$$-\frac{d\Theta_{\text{Acetato}}}{dt} = k_i \Theta_{\text{Acetato}} \Theta_{\text{Etileno}} - k_r \Theta_{\text{VAM-H}} \quad (22)$$

$$-\frac{d\Theta_{\text{VAM-H}}}{dt} = k_i \Theta_{\text{Acetato}} \Theta_{\text{Etileno}} - k_r \Theta_{\text{VAM-H}} - 2k_h \Theta_{\text{VAM-H}} \quad (23)$$

em que a constante de desidrogenação do VAM-H é dada pela constante $2k_h$. Finalmente, a cobertura do VAM na superfície pode ser descrita pela Equação (24):

$$-\frac{d\Theta_{\text{VAM-H}}}{dt} = 2k_h \Theta_{\text{VAM-H}} - k_d \Theta_{\text{VAM}} \quad (24)$$

Neste modelo cinético, duas moléculas de VAM-H bloqueiam uma molécula de cada reagente, explicando por que são necessários dois sítios ativos para cada molécula (CHEN *et al.*, 2005). Mediante experimentos em estado transiente, os autores compararam o desempenho do modelo com cálculos experimentais de adsorção do AcOH no tempo, em

que moléculas de AcOH, etileno e O₂ foram adsorvidas em monocristais de Pd (111), com bons resultados.

2.4.1. Comentários Complementares

Nesta seção foram abordados alguns aspectos da reação de acetoxidação. Foram expostos alguns modelos cinéticos, como função do cálculo da frequência de reação TOF. A descrição adequada do sítio ativo, para superfícies de Pd, permite visualizar qual é o caminho de reação mais provável, mostrando as coordenadas de reação em termos da minimização da energia de ativação e dos intermediários. Em particular, o mecanismo de reação proposto por Samanos parece ser energeticamente mais provável. No entanto, este mecanismo é válido somente para superfícies de Pd (111). Os cálculos por (DFT) mostraram ainda a importância dos grupos hidroxilas da superfície para a formação de H₂O e produção e dessorção do VAM.

2.5. NATUREZA E POLIMORFISMO DE ESTRUTURAS DE ZrO₂

A célula unitária de ZrO₂ monoclinica (ZrO₂-m) é constituída por quatro átomos de Zr e oito átomos de oxigênio. Todos os átomos de Zr estão coordenados com átomos de oxigênio. O óxido de zircônio exibe vários polimorfismos abaixo do ponto de fusão (2800 K) sob pressão atmosférica, cristalizando na forma de uma estrutura monoclinica (grupo espacial *Fm3m*). Quando a temperatura é reduzida a pressão constante, duas transições estruturais são observadas. A primeira ocorre em 2640 K e corresponde à formação da fase tetragonal (D_{4h}¹⁵, P4₂ / nmc, Z=2) (BOUVIER *et al.*, 2000). A segunda ocorre em 1440 K e correspondendo à fase monoclinica (C_{2h}⁵, P2₁ / c, Z=4).

Os parâmetros cristalográficos da rede cristalina da ZrO₂ monoclinica, chamada também de *baddeleyita*, foram reportados inicialmente por MCCULLOUGH (1959) e ADAM (1959). A Tabela 4 apresenta os parâmetros da célula unitária para diferentes estruturas polimórficas da ZrO₂. Os valores mostrados na Tabela 5 são importantes para entender a transição entre as fases monoclinica, cúbica e a relação com a estabilização da

fase tetragonal. A geometria da célula unitária pode ser descrita em termos de seis parâmetros: o comprimento das três arestas do paralelepípedo (a , b , c) e os três ângulos entre as arestas (α , β , γ). A fase intermediária está representada pela fase cúbica. Os estudos mostram que termodinamicamente a transição de fases é dependente da temperatura e pressão de cristalização, assim como a estabilização (KOUVA *et al.*, 2015).

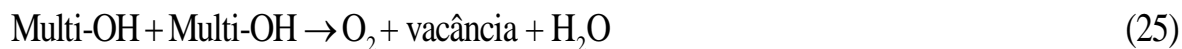
Tabela 4. Parâmetros cristalográficos das estruturas polimórficas da ZrO₂

Parâmetro	ZrO ₂ -m		ZrO ₂ -t	ZrO ₂ -c
	P _{21/c}	P _{21/c}	P _{42/c}	P _{42/c}
a	5,169 ± 8 Å	5,145 ± 0.08 Å	3,64	3,61
b	5,232 ± 8 Å	5,207 ± 0.08 Å	3,64	3,61
c	5,341 ± 8 Å	5,317 ± 0.08 Å	5,27	3,61
α	99°	99°	90°	90°
β	99°	99°	90°	90°
γ			90°	90°
V (Å ³)	142,36	140,24		143,1
Q (g/cm ³)	5,826	5,836	5,80	6,06

Em termos de superfície, a ZrO₂ é um óxido coberto com hidroxilas. A localização na estrutura e a abundância relativa das hidroxilas podem ser modificadas por meio de tratamentos térmicos de redução/calцинаção sob diferentes atmosferas. Usualmente estes tipos de tratamentos se realizam em catalisadores usados para a síntese de metanol e em reações reversas de deslocamento gás-água. KOUVA *et al.*, (2015) mostraram que as diversas fases cristalográficas da ZrO₂ apresentam diferenças na presença de hidroxilas. Isto influencia o grau de acidez e a basicidade. A adição de dopantes trivalentes com vacâncias de oxigênio, como alumina e titânia, tem sido usada como estratégia para a estabilização a temperatura ambiente dos diferentes polimorfos da ZrO₂, tais como as formas tetragonais e cúbicas já mencionadas (LIU *et al.*, 2012; YAMAGUCHI *et al.*, 1978).

Sabe-se que a ZrO₂ não dopada também pode estabilizar a estrutura por efeitos associados à temperatura, desde que a superfície apresente vacâncias suficientes para compensar os efeitos de desidratação do material durante a transformação das hidroxilas.

Os mecanismos de transformação, transição de fase e de formação de vacâncias ainda não são muito claros. Admite-se que o oxigênio pode ser removido da superfície por meio de desidroxilação de grupos coordenados OH, de acordo com a Equação (25):



Os cátions de Zr^{+3} são muito sensíveis a mudanças das condições ambientais e podem apresentar transições de fase mesmo na temperatura ambiente. Realizando tratamentos térmicos sob vácuo a 600 °C, promove-se a formação de vacâncias pela redução de cátions Zr^{+4} para Zr^{+3} ; logo, mediante processos de redução com hidrogênio a 700 °C, esta transição também pode ocorrer. A mobilidade do oxigênio na célula do ZrO_2 também é dependente da temperatura, sendo que a taxa máxima de troca de oxigênio acontece na temperatura de 530 °C. Quando a estrutura também contém metais nobres, tais como Pt e Rh, a troca de oxigênio é ainda maior e pode ser atribuída a centros catiônicos de Zr^{+3} criados pelo tratamento térmico e centros catiônicos isolados, não coordenados com oxigênios da superfície (CRISCI *et al.*, 2014).

Existem diferentes tipos de hidroxila na estrutura natural da ZrO_2 monoclinica, incluindo grupos OH descoordenados e pontes tripla de grupos OH. De acordo com estudos de infravermelho reportados na literatura (TRETAKOV *et al.*, 1970; KHARLANOV *et al.*, 1997; BANESHI *et al.*, 2014), a presença de hidroxilas terminais pode ser identificada nas bandas de absorção entre 3780-3760 cm^{-1} e 3690-3650 cm^{-1} .

YAMAGUCHI *et al.* (1978) sugeriram que as bandas de absorção entre 3780 e 3680 cm^{-1} correspondem a hidroxilas isoladas. A ocorrência de uma banda na faixa de 3740-3720 cm^{-1} sugere a presença da fase tetragonal com uma hidroxila terminal; no entanto, as bandas de absorção para hidroxilas terminais também podem ser deslocadas para comprimentos de onda maiores, até 3680 cm^{-1} , o que pode ser interpretado como hidratação superficial. TRETAKOV *et al.* (1970) sugeriram graus de hidratação superiores, evidenciados em deslocamentos nos espectros de absorção. Uma banda de absorção em 3380 cm^{-1} pode ser atribuída a grupos hidroxila, enquanto bandas posicionadas em 3600-2800 cm^{-1} podem ser atribuídas a moléculas de água. A Figura 5

mostra os tipos de hidroxilas terminais presentes nas estruturas de hidróxidos e óxidos de ZrO_2 .

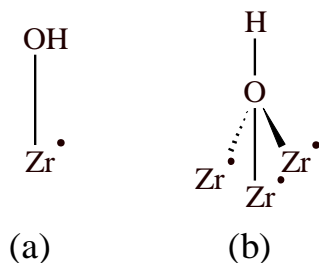


Figura 5. Hidroxilas terminais encontradas na ZrO_2

Dois tipos de hidroxilas coexistem na estrutura da ZrO_2 monoclínica, identificadas por IR na entre 3681 (Figura 5a) e 3690 cm^{-1} (Figura 5b). Estas espécies diferem ligeiramente em relação ao caráter ácido após a calcinação entre 600 °C e 900 °C. Também é possível encontrar efeitos de sinterização, representados nas bandas 3660 e 3670 cm^{-1} (TRETYAKOV *et al.*, 1970).

BANESHI *et al.* (2014) sugeriram que todos os átomos de oxigênio na superfície da ZrO_2 são transformados em hidroxilas para manter a neutralidade elétrica. A desidratação ocorre por meio da dessorção de hidroxilas terminais e átomos de hidrogênio. Finalmente, mediante o mecanismo de desidroxilação, promove-se a presença de grupos terminais de oxigênio e a geração das vacâncias (V^{**}), que estabilizam a fase tetragonal da ZrO_2 , como mostrado na Figura 6.

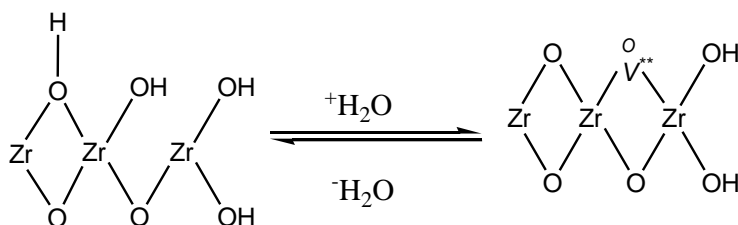


Figura 6. Estruturas catalíticas de catalisadores de ZrO_2 antes e depois de processos de desidratação e formação de vacâncias.

Como foi mencionado anteriormente, uma prática comum para estabilização da estrutura da ZrO_2 é a incorporação de dopantes doadores de oxigênio, resultante de efeitos de reorganização eletrônica. Esta estratégia tem sido aplicada para estabilização de materiais como ZrO_2 e cério (CRISCI *et al.*, 2014). Como dito anteriormente, a

estabilização da estrutura da ZrO_2 pode acontecer sem o uso de dopantes (CHRASKA *et al.*, 2000). No caso de nanocristais de ZrO_2 , o excesso de energia superficial é suficiente para que a estabilização aconteça. Estima-se que a dimensão mínima do cristal para que isto aconteça seja de no máximo 18 nm (CHRISTENSEN *et al.*, 1998; WINTERER *et al.*, 1995). Partículas pequenas apresentam maior potencial químico, devido aos efeitos de curvatura da superfície, chamados efeitos de Gibbs-Thomson (ROGERS *et al.*, 1990). Este é considerado como um possível mecanismo para estabilização de polimorfismos a alta temperatura. SAMSON *et al.* (2014) mostraram que a estabilização da fase tetragonal (t) ocorreu pela presença de vacâncias aniônicas de O_2 , responsáveis pela estabilização da ZrO_2 na temperatura ambiente.

2.6. CATALISADORES DE Pd PROMOVIDOS COM COBRE

Catalisadores de cobre têm atraído a atenção devido às inúmeras aplicações em processos de oxidação seletiva e, mais recentemente, hidrogenação de CO_2 a metanol. A natureza das espécies ativas destes catalisadores ainda é objeto de investigação extensiva (STACCHIOLA *et al.*, 2015). Por exemplo, na síntese de metanol sugere-se que o componente ativo não é apenas a espécie Cu^{+2} , mas também espécies do óxido CuO . Adicionalmente, sabe-se que o suporte catalítico desempenha um papel importante no controle da razão Cu^{+2} / CuO , a qual afeta bastante a atividade catalítica (ZHU *et al.*, 2013).

Outro fator importante neste tipo de sistema catalítico é a sinergia existente entre o cobre e a ZrO_2 . Durante a estabilização da fase tetragonal (t- ZrO_2), inicialmente ZrO_2 amorfa é usada como suporte para depositar partículas de Cu^{+2} . À medida em que aumenta a temperatura durante a calcinação, ocorre a estabilização. Aumentos excessivos da temperatura podem promover a formação de cristais maiores e a eliminação parcial dos sítios ativos (ZHU *et al.*, 2014). CHARY *et al.* (2005) mostraram o efeito da adição de Cu como promotor da fase tetragonal da ZrO_2 , elucidando que é possível manipular o tamanho de partículas de CuO . Os autores relataram a obtenção de estruturas estáveis de $Cu/t-ZrO_2$, com tamanhos de cristalito entre 2 e 10 nm. Neste caso, a estabilização ocorreu pela presença de vacâncias aniônicas de O_2 presentes nas espécies de cobre. RO *et al.* (2016)

descreveram a presença de *clusters* de CuO e CuO₂ em escala nanométrica, formados na interface Cu/ZrO₂

A utilização de um suporte catalítico dopado com outro metal pode fornecer propriedades complementares, obtendo-se materiais mais versáteis e com fases cristalinas estáveis, que melhoram a maioria das propriedades de interesse (caráter ácido/base, textura, etc.). CHARY *et al.* (2005) estudaram as propriedades ácido/base de catalisadores Cu/TiO₂-ZrO₂ para reações de isomerização e desidrogenação de parafinas e aromáticos, mostrando que suportes mistos promovem a formação de nanocristais de cobre dispersos, com tamanhos de partícula de 4 nm e com maior grau de basicidade, quando são comparados com óxidos de cobre preparados com fases puras de TiO₂ e ZrO₂. SAGAR *et al.* (2006) desenvolveram uma metodologia de preparação de suportes catalíticos contendo cátions de Zr⁺⁴ e Al⁺², obtendo materiais melhorados em relação às propriedades ácido/base e de textura, além de melhoria da estabilidade térmica, quando comparados às fases puras de ZrO₂ e Al₂O₃.

2.6.1. Ligas metálicas de cobre com metais nobres

Ligas bimetálicas têm recebido atenção significativa na literatura recentemente, devido às propriedades superiores, quando comparadas com os respectivos sistemas monometálicos (L.V *et al.*, 2018). Estes materiais melhoram as propriedades da superfície, em termos de morfologia e reatividade do catalisador (L.V *et al.*, 2018; MARCINKOWSKI *et al.*, 2013). Teoricamente, mais altas eficiências atômicas podem ser atingidas quando o tamanho da partícula do metal é semelhante ao tamanho dos átomos individuais (PEI *et al.*, 2017); no entanto, com a diminuição do tamanho, os efeitos de agregação geralmente tornam-se importantes (PEI *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2016).

O isolamento de um dos metais pelo efeito promotor do segundo metal, usualmente melhora as propriedades interfaciais, por conta da interação entre os dois metais (GROß *et al.*, 2009). Por exemplo, a liga de um segundo metal com Pd leva à redução de espécies de etileno na superfície com múltiplas ligações (CAO *et al.*, 2015). Tem sido relatado que os átomos de Pd podem ser facilmente isolados para formar átomos individuais com Cu ,

mostrando excelentes seletividades para reações de desidrogenação e hidrogenação (XU *et al.*, 2009; CAO *et al.*, 2016) em comparação com ligas de Pd-Au, em que pequenas mudanças na distância atômica podem levar a mudanças dramáticas nos valores da frequência *turnover* de reação, pela participação de espécies isoladas de Pd (CHEN *et al.*, 2008).

Deve-se observar que, em ligas Pd-Cu, a transferência de carga na banda *d* do Pd para O adsorvido pode causar o incremento da ligação O-metal nos sítios ativos de Pd-Cu. Segundo GOULAS *et al.* (2016), o deslocamento da banda *d* do centro ativo de Pd permite a formação de diferentes arranjos deste mesmo elemento ao longo da rede (111) na célula unitária de face (CFC), com o qual é influenciada a atividade catalítica. Então o cobre age como um promotor, ao melhorar a estabilidade de um segundo metal. Nesse caso, a redução do CuO facilita o transbordamento do H₂ por meio do mecanismo de *spillover* e facilita a redução metálica e o grau de exposição do sítio ativo (CAI *et al.*, 2016). As propriedades redox também são melhoradas pelo efeito promotor dos *nanoclusters* de cobre (L.V *et al.*, 2018; GU *et al.*, 2012). Finalmente a formação de ligas bimetálicas de Pd-Cu oferecem alta capacidade de doação de elétrons em condições de reação (LUCCI *et al.*, 2015).

As ligas bimetálicas de cobre apresentam estruturas cúbicas e tetragonais, particularmente com paládio e platina. Os diagramas das fases destas estruturas mostram que estes elementos formam ligas bimetálicas pela substituição de paládio na estrutura cúbica *Fm3m* a partir de razões atômicas de Pd/Cu de 3/1. Uma vez que este tipo de estrutura tenha sido formado (Cu₃Pd, grupo espacial *Fm3m*), pequenas mudanças acontecem e os átomos se arranjam, mantendo o polimorfismo inicial. Quando são formadas ligas bimetálicas, com razões atômicas de Cu/Pd iguais a 1/4, ocorrem grandes alterações da morfologia, tornando as estruturas mais estáveis termodinamicamente, com formação de estrutura tipo cúbica *Pm3m* (GAO *et al.*, 2013).

As propriedades catalíticas de estruturas bimetálicas de Pd-Au e Pd-Cu têm sido estudadas na literatura para produção do VAM a partir de etileno e semi-hidrogenação de acetileno, atribuindo-se a atividade catalítica ao isolamento estrutural e à configuração eletrônica dos sítios ativos de paládio. No entanto, são pouco conhecidas as interações do

segundo metal ativo (POHL *et al.*, 2009; GU *et al.*, 2012). A natureza dos catalisadores bimetálicos oferece, portanto, oportunidades para estudos dos aspectos fundamentais da catálise, assim como dos efeitos eletrônicos e da morfologia (ALEXEEV *et al.*, 2003). Por exemplo, cristais com formas diferentes podem ser formados em diferentes camadas superficiais, de acordo com a Figura 7.

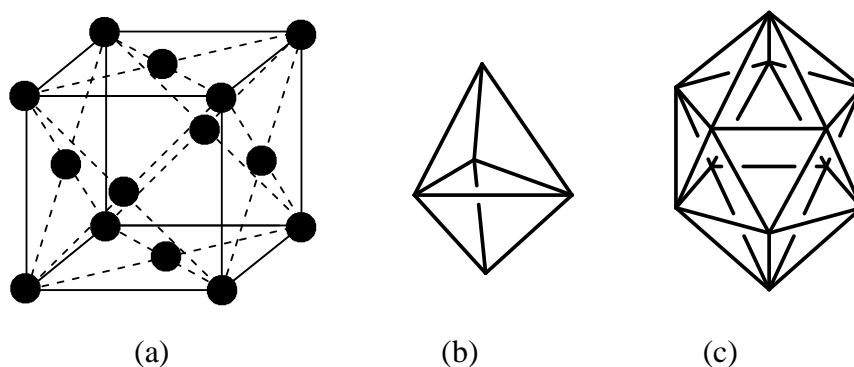


Figura 7. Possíveis arranjos estruturais de catalisadores bimetálicos: (a) fase centrada cúbica; (b) fase octaédrica (111); (c) fase tetrahexaédrica, contendo heteroátomos e terraços.

A possibilidade de gerar diferentes arranjos e geometrias de superfície conduz a variações nas energias de adsorção dos reagentes e intermediários durante o processo de dessorção. Além disso, os heteroátomos podem oferecer sítios catalíticos com diferentes configurações de ligação (GU *et al.*, 2012).

Estruturas bimetálicas de diferente natureza têm sido reportadas para o desenvolvimento de materiais contendo Pd e Pt, com morfologias nanocúbicas (WU *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2009) e de nanodendrímeros (JESCHKE *et al.*, 2014) para produção catalítica do VAM. Acredita-se que nanopartículas exibam melhor desempenho catalítico que materiais *bulk*, apresentando também morfologias mais bem controláveis e distribuições estreitas de tamanhos (POHL *et al.*, 2009; BABER *et al.*, 2010). Quando acontecem mudanças na escala manométrica, as grandezas do sistema mudam significativamente, já que nesta região acontecem fenômenos quânticos que influenciam as propriedades eletrônicas na superfície (GAO *et al.*, 2013).

Catalisadores à base de metais nobres têm sido usados em diversas tecnologias catalíticas. A adição de um segundo metal ou de um promotor pode influenciar o

comportamento do sistema catalítico, por conta de modificações das interações eletrônicas envolvidas nos mecanismos de reação (LIU *et al.*, 2016; GU *et al.*, 2012). Metais como o cobre e o zinco (CHILDERS *et al.*, 2014) podem diminuir o uso economicamente proibitivo de metais nobres em catalisadores industriais. Em particular, partículas de paládio suportadas em diferentes óxidos constituem na atualidade catalisadores versáteis para conduzir reações de acetoxidação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (LYUBOVSKY *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 2008). Nesse caso, a adição de Au e Cu em sistemas bimetálicos produz sítios catalíticos estáveis para a produção catalítica de VAM a partir de etileno.

CHEN *et al.* (2008) estudaram a formação do VAM na etapa inicial do processo, verificando que fatores como o pré-tratamento do catalisador, a natureza dos precursores e as condições de ativação das partículas de paládio permitiram a obtenção de estruturas estáveis e preveniram a desativação. Foi relatado ainda que a formação de PdO inibiu a produção do VAM em superfícies catalíticas de Pd-Au. Uma estratégia reportada em poucos trabalhos consiste em calcinar o catalisador sob atmosfera de He, minimizando assim a formação de PdO, como relatado por RADNIK *et al.* (2005). Outros estudos apontam que o Cu^{+2} pode entrar na rede cristalina de PdO para formar ligas do tipo Pd-CuO₂, suprimindo efeitos de oxidação e promovendo a redução do paládio para o estado metálico. SURESH *et al.* (2010) propuseram o uso de atmosferas redutoras, indicando que somente acima de 225 °C são encontradas espécies de paládio em estado metálico para sistemas Pd-Cu e Pd-Sb. É interessante notar que, para os dois tipos de ligas bimetálicas consideradas, a presença de sítios de Pd⁰ ficou evidenciada nas mesmas regiões da temperatura de redução, com formação de PdO em temperaturas acima de 350 °C.

SÁ *et al.* (2012) reportaram o efeito do cobre em catalisadores contendo Pt e Pd, identificando que temperaturas de 300 °C são suficientes para promover a redução total do segundo metal. Observou-se ainda que as ligas de Pt-Cu estão em contato mais estreito, o que leva a uma mudança da redução do metal para uma temperatura maior. Para partículas de Pd-Cu de 4 nm, foram encontradas temperaturas de redução menores, por conta dos efeitos das distâncias interatômicas.

Catalisadores de Pd-Cu têm sido investigados extensivamente pelas suas características em relação ao *spillover* de hidrogênio em processos de hidrogenação. SANKAR *et al.* (2012) apresentaram uma revisão acerca de estruturas bimetalicas produzidas por redução sonoquímica. A metodologia consiste em sonificar simultaneamente as fases ativas, para formação das nanoestruturas e posterior aplicação na hidrogenação de crotonaldeído. Na preparação de sistemas bimetalicos de Pd-Cu, a formação de partículas bimetalicas depende da razão entre Pd e Cu. Tipicamente, catalisadores bimetalicos com baixa concentração de cobre encontram aplicações mais focadas nos processos de hidrogenação, pois quantidades excessivas de cobre produziram decomposição dos reagentes. Por outro lado, em processos de acetoxidação é necessário que a superfície apresente alto grau de oxidação, para controlar a deposição de coque e dispersar melhor o Pd, promovendo a formação de nanoestruturas. Estas nanoestruturas apresentam arranjos cúbicos, indicando que a partícula bimetalica foi formada com diferentes orientações cristalográficas na estrutura, devido à formação de ligas bimetalicas ordenadas ao longo do eixo (110) (LI *et al.*, 2018). A Tabela 5 apresenta algumas aplicações importantes dos catalisadores de Pd-Cu suportados em estruturas de ZrO₂.

Tabela 5. Aplicações importantes dos catalisadores de Pd-Cu na catálise heterogênea.

<i>Catalisador</i>	<i>Aplicação</i>	<i>Refêrencia</i>
(1%) Pd-(3%)Cu/ZrO ₂	Hidrogenolise do Sorbitol	JIA <i>et al</i> (2015)
1% Pd-4%Cu	Oxidação do CO	DI <i>et al</i> (2015)
2%Pd-10%Cu/CeO ₂	Hidrogenação do CO ₂ a metanol	CHOI <i>et al</i> (2017)
(1%)Pd- (2%) Cu/ZrO ₂	Hidrogenação do Nitrato	XU <i>et al</i> (2009)
(0.4%)Pd- (10%) Cu/ZrO ₂	Produção do Dimetil eter	SUN <i>et al</i> (2004)

Em termos de mecanismo de reação, materiais contendo Cu/ZrO₂ possuem a capacidade de criar vacâncias, que favorecem mecanismos de dessorção de compostos oxigenados (SATO *et al.*, 2013). Além disso, outros efeitos interfaciais podem ser promovidos pela formação de vacâncias, como *spillover* de hidrogênio, o qual é útil em reações de hidrogenação e reações eletroquímicas aplicadas a células de combustível (L.V *et al.*, 2018). O *spillover* envolve o transporte de H₂ ou espécies adsorvidas, formadas em uma superfície, migrando e participando das diferentes etapas do mecanismo de reação.

Especificamente, o cobre promove o *spillover* de hidrogênio (L.V *et al.*, 2018). Neste caso, a vacância formada na estrutura da ZrO_2 permite que os átomos de H adsorvam dissociativamente e sejam transportados no suporte, como se fossem armazenados e distribuídos. Assim, esses átomos acabam participando de várias etapas da reação, formando os produtos (L.V *et al.*, 2018).

Em ligas bimetálicas de Pd-Cu, o *spillover* de hidrogênio é promovido do Pd ao Cu. Foi relatado por PEI *et al.* (2017) que ligas bimetálicas de Pd-Cu promoveram a hidrogenação do acetileno a partir de um mecanismo de migração do tipo *spillover*, no qual acetileno é hidrogenado a partir do acoplamento no Pd, com a posterior liberação de átomos de hidrogênio na interface Pd-Cu e formação de etileno. A adição de metais nobres sobre Cu facilita este tipo de migração; no entanto, os mecanismos de promoção do *spillover* têm sido melhor explicados em sistemas monometálicos, quando existem monocamadas inferiores a 0.1 monocamadas, em que átomos de Pd na superfície de Cu(111) existem como átomos individuais e isolados. Neste caso, a dissociação acontece nas vizinhanças dos sítios de Pd, enquanto o H dissociado é transportado por meio dos sítios de Cu (LUCCI *et al.*, 2015).

MARCINKOWSKI *et al.* (2013) reportaram um mecanismo que explica o fenômeno do *spillover* do hidrogênio, mostrando a existência de um efeito chamado de *molecular Cork effect*. Segundo este mecanismo, a adição do Pd sobre estruturas de cobre promove maior transferência de H_2 com o aumento de temperatura. O *spillover* ocorre nos terraços em que estão localizados os átomos de Pd e nas bordas em que estão localizadas as partículas de cobre. Pode-se concluir que os átomos de Pd oferecem uma barreira muito menor para a dissociação das moléculas de hidrogênio, em relação aos átomos de cobre.

Outro aspecto importante das ligas bimetálicas de Pd-Cu está relacionado à eficiência atômica destes sistemas, que teoricamente é máxima quando o tamanho da partícula bimetálica formada é próximo do tamanho dos átomos individuais (PEI *et al.*, 2017). Teoricamente, ocorre o isolamento de um dos metais pelo efeito do segundo metal. Estes efeitos interfaciais promovem melhora da reatividade e das propriedades eletrônicas do catalisador (GROß, 2009). As excelentes propriedades de transferência eletrônica das ligas Pd-Cu aumentam a probabilidade de encontrar espécies adsorvidas de O_{Ads} e OH_{Ads} ,

fundamentais durante a formação do VAM (HUANG, 2016). A redução da energia de ligação da *banda d* para o Pd permite arranjos variados na rede cristalina cúbica, por meio do qual promove o aumento da atividade catalítica (GOULAS *et al.*, 2016).

2.6.2. Comentários Complementares

O desenvolvimento de sistemas catalíticos baseados na estrutura da ZrO_2 apresenta características muito específicas, em relação ao comportamento eletrônico das espécies que podem interagir com os possíveis polimorfismos encontrados. No caso de interesse, o cobre apresenta uma sinergia em termos de formação de vacâncias e estabilização, devido à formação de *clusters* de Pd sobre cobre, que provoca movimentos dos elétrons na superfície da ZrO_2 . A formação de estruturas nanocúbicas de átomos de Cu e Pd, que se arranjam na estrutura tetragonal, estabilizam a estrutura. A afinidade entre Pd e Cu facilita a formação de ligas bimetálicas, que se arranjam em uma estrutura cúbica, apresentando melhor atividade. A melhor atividade pode ser atribuída a efeitos geométricos e eletrônicos. Uma das características mais notáveis destes sistemas é a alta capacidade de troca de elétrons, possibilitando reações de acoplamento e *spillover* de hidrogênio.

2.7. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO SOL-GEL DE CATALISADORES À BASE DE ZrO_2

O desempenho de materiais mesoporosos depende em grande medida das propriedades texturais e morfológicas. Vários métodos de síntese têm sido reportados para preparação de nanoestruturas de ZrO_2 : co-precipitação, síntese hidrotérmica, método de citrato e método sol-gel (YU *et al.*, 2013). O método sol-gel permite o controle mais preciso sobre as propriedades cristalinas, de morfologia e textura; conseqüentemente, também oferece melhor controle da composição química dos produtos obtidos (GONZALEZ *et al.*, 2013). A síntese sol-gel inclui quatro etapas: hidrólise, policondensação secagem e decomposição térmica. As propriedades dos produtos obtidos dependem destas etapas e, principalmente, da natureza dos precursores metálicos.

A preparação de catalisadores de cobre suportados em diversos nanomateriais tem sido muito estudada, usando metodologias chamadas de “*one step synthesis*”, que consistem na incorporação direta dos precursores metálicos na rede estrutural do suporte durante a preparação do gel. Estas estratégias têm sido usadas com sucesso para a preparação de nanomateriais contendo Cu, Zn e síntese de materiais lamelares do tipo hidrotalcita (ANZURES *et al.*, 2015; SANKAR *et al.*, 2012; GONZALEZ *et al.*, 2013).

2.8. MÉTODO SONOQUÍMICO DE PREPARO DE CATALISADORES

A síntese sonoquímica, mais conhecida como ultrassonicação, utiliza ondas de ultrassom para incorporar e reduzir metais e íons em solventes apropriados. SANKAR *et al.* (2012) e MIZOKOSHI *et al.* (1996) relataram a síntese de nanopartículas de natureza casca-núcleo como função dos parâmetros da sonicação, tais como a velocidade de agitação e a intensidade das ondas de ultrassom. Os autores mostraram que a morfologia destas nanopartículas depende destes fatores, por conta do colapso de bolhas dentro do líquido, que gera as nanoestruturas por efeitos mecânicos e térmicos (KAN *et al.*, 2003). Por outro lado, ANANDAN *et al.* (2008) mostraram que íons de ouro e paládio dissolvidos em etilenoglicol podem sofrer redução simultânea sob efeito da energia de sonicação, sendo este um método eficaz para o desenvolvimento de outros sistemas bimetálicos, como a preparação de partículas de Pt-Pd suportadas em nanotubos de carbono e nanopartículas com estrutura casca-núcleo de Au-Ag.

Em comparação com outros métodos usados para a síntese de nanopartículas, o método sonoquímico apresenta várias vantagens. Em primeira instância, não é necessário o uso de agentes redutores químicos, apresentando também taxas de reação elevadas e formação de partícula da ordem de 4 nm. A sonólise da água ou de solventes pode gerar radicais H^* capazes de agir como agentes redutores, transformando íons em solução em íons metálicos (ESTIFAEE *et al.*, 2014). Existem diferentes abordagens em relação ao estudo dos parâmetros da síntese sonoquímica para sistemas bimetálicos de partículas. ESTIFAEE *et al.* (2014) desenvolveram uma metodologia de preparação de

nanocatalisadores de Pd-Cu, variando parâmetros tais como o tempo de sonicação e a energia ministrada ao sistema. Os resultados mostraram a produção de materiais bem dispersos com respeito ao paládio e formação de ligas bimetálicas de Pd-Cu. Os autores encontraram condições adequadas para deposição simultânea de metais em um suporte.

LI *et al.* (2018) desenvolveram um método de deposição controlada de nanopartículas que não faz uso de qualquer agente estabilizante, obtendo catalisadores bimetálicos de Cu-M/TiO₂, em que M= Pt, Pd, Ru, Rh. Os autores obtiveram tamanhos para partículas bimetálicas de 2 nm, mediante sonicação consecutiva de precursores líquidos sobre o suporte de titânia.

O mecanismo de transferência de energia no processo de formação de nanopartículas a partir de técnicas de sonicação ocorre por cavitação acústica do meio líquido. A irradiação ultrassônica de líquidos aquosos gera radicais H⁺ e OH⁻ mediante mecanismos de sonólise em água. Quando um líquido é irradiado, as ondas expansivas e de compressão acústica criam bolhas (cavidades) que oscilam e acumulam energia ultrassônica, permitindo o crescimento e o colapso da bolha dentro do líquido. A implosão da bolha no líquido é um fenômeno de natureza localizada e transiente, resultando localmente em temperaturas de até 5000 K e pressões de até 1000 bar (ESTIFAE *et al.*, 2014). O controle preciso dos parâmetros de formação de nanoestruturas é limitado por vários fatores, incluindo o tempo de sonicação, a energia de irradiação e a pressão (SUSLICK, 1990). A síntese sonoquímica permite potencializar as propriedades da maioria dos materiais, com o fim de evitar, por exemplo, aglomeração de partículas. O método também permite aumentar a área disponível dos suportes a partir da segregação dos sólidos, por conta de fenômenos de fragmentação e de mudanças na morfologia.

WANG *et al.* (2007) descreveram uma metodologia simples para preparação de catalisadores bimetálicos de Pd, baseada na redução metálica de catalisadores de Ni-Co e Ni-Cu. Foi relatado que a substituição do Pd pelo Ni aconteceu por conta das diferenças no potencial de redução, sendo que, para espécies de Pd, o potencial de redução foi superior aos potenciais de redução do Cu⁺², Ni⁺² e Co⁺². Isto permitiu a substituição e a formação de catalisadores de Pd-Cu e Pd-Co.

Uma típica montagem de reator sonoquímico consiste em uma fonte de ultrassom e um elemento piezoelétrico acoplado a uma ponteira, que é inserida em um reator de vidro equipado com termostato como mostrado na Figura 8. A cavitação ocorre nas faixas de frequência de Hz a MHz.

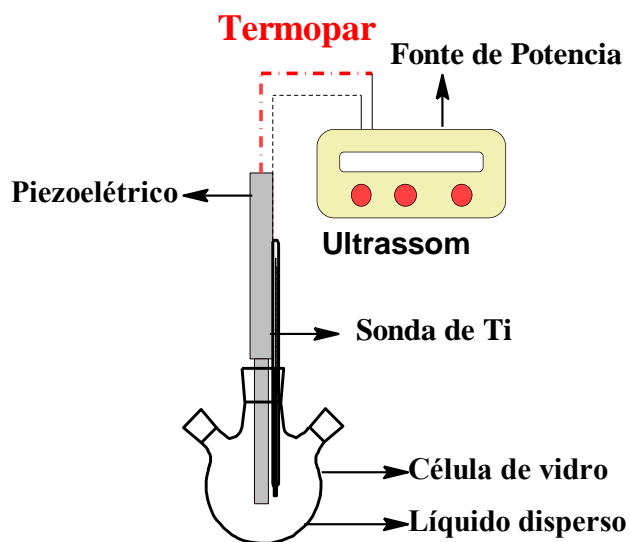


Figura 8. Típico aparelho sonoquímico com controle de temperatura, reator de sonicação e piezoelétrico cerâmico.

2.9. FLUTUAÇÕES EXPERIMENTAIS NA PRODUÇÃO CATALÍTICA DO VAM

De acordo com o que já foi exposto, a formação do VAM por acetoxidação requer a reação de acoplamento de etileno, a formação dos intermediários do AcOH e a ocorrência de mecanismos de dessorção e desidrogenação (HAN *et al.*, 2005). No entanto, sob condições de temperaturas acima de 150 °C, são esperadas também outras reações, como a combustão do etileno, que normalmente ocorre acima de 150 °C, quando o teor do metal é maior ao 5 % m/m, sendo obtida uma cinética de reação que é afetada pela formação simultânea do CO₂. Tipicamente, quando os teores de metal são baixos, espera-se a diminuição da energia de ativação, sendo que a formação do CO₂ é uma consequência da mudança da temperatura de reação ou devido a moléculas não acopladas nos sítios catalíticos de Pd, que tendem a produzir CO₂ e H₂O.

Em termos das flutuações experimentais, a reação de acetoxidação está sujeita a várias perturbações durante as medições, relacionadas ao controle de variáveis tais como a temperatura de reação e a pressão do sistema. HANRIEDER *et al.* (2016) e JESCHKE *et al.* (2014) observaram que essa reação requer um tempo de estabilização longo o suficiente para saturar a superfície do catalisador com AcOH, de forma que o tempo de estabilização deve ser avaliado. Durante a formação dos intermediários de AcOH, a primeira espécie formada é monômero de Pd. à medida que a superfície é saturada, tende-se a formar dímeros de Pd, que são as espécies que majoritariamente participam do mecanismo de formação do VAM. Se a saturação é baixa, pode-se esperar que a formação do VAM seja acompanhada da formação de outros subprodutos, tais como acetona, acetaldeído, etano e metano (STACCHIOLA *et al.*, 2005).

Para a elaboração de um modelo eficiente do processo, os parâmetros cinéticos devem ser estimados a partir dos dados experimentais com a ajuda de uma função objetivo que mede as diferenças entre as previsões do modelo e as observações experimentais. Admitindo a distribuição normal para os erros e medidas e considerando a hipótese do experimento bem feito, a função objetivo pode ser descrita pela Equação (26) (DA ROS *et al.*, 2017):

$$\mathbf{S}(\theta) = (\mathbf{y}^* - \mathbf{y}^e)^T \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{y}^* - \mathbf{y}^e) \quad (26)$$

Na Equação (26), \mathbf{y}^* é o vetor das respostas do modelo, \mathbf{y}^e é o vetor das respostas experimentais e \mathbf{V} é a matriz de covariâncias das flutuações experimentais. As respostas do modelo devem ser escritas em função das variáveis independentes \mathbf{x}^* e dos parâmetros calculados (Θ), conforme mostra a Equação (27):

$$\mathbf{y} = f(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\theta}) \quad (27)$$

A minimização da função objetivo requer a determinação dos valores dos parâmetros que conduzem ao menor valor da função objetivo. No entanto, os dados experimentais contêm incertezas que geram incertezas nos parâmetros calculados, descritos em termos da

matriz de covariâncias dos parâmetros, definida pela Equação (28) (SCHWAAB *et al.*, 2008):

$$\mathbf{V}_\theta = [\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}]^{-1} \quad (28)$$

em que B é a matriz de sensibilidade das respostas em relação aos parâmetros, cuja definição é dada pela Equação (29) (BARD, 1974).

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_{L,i}}{\partial \theta_i} & \frac{\partial y_{L,i}}{\partial \theta_{NP}} \\ \frac{\partial y_{L,i}}{\partial \theta_i} & \frac{\partial y_{NY,i}}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (29)$$

Quando a função objetivo de mínimos quadrados é usada, a matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros pode ser descrita pela Equação (30) (SCHWAAB *et al.*, 2008):

$$\mathbf{V}_\theta = \mathbf{S}^2 \left[\sum_{i=1}^{NB} \mathbf{B}_i^T \mathbf{B}_i \right]^{-1} \quad (30)$$

A diagonal principal desta matriz contém as variâncias dos parâmetros, que são úteis para a avaliação dos intervalos de confiança. Aqueles elementos que não estão na diagonal da matriz caracterizam a covariância entre pares de parâmetros, mostrando a dependência mútua existente entre os pares de estimativas. Normalizando-se o tamanho desta dependência, a matriz de correlações pode ser calculada a partir da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros, na forma da Equação (31) (DA ROS *et al.*, 2017):

$$\rho_{ij} = \frac{v_{ij}}{\sqrt{v_{ii}v_{jj}}} \quad (31)$$

Todos os valores de ρ_{ij} estão no intervalo [-1, 1]. À medida que o valor absoluto de ρ se aproxima de 1, maior é o grau de correlação existente entre as estimativas dos parâmetros e pior é a qualidade dos parâmetros, tendo em vista que a medida de cada parâmetro não pode ser feita de modo independente.

É importante observar na Equação (26) que todo o trabalho de modelagem e interpretação estatística dos dados se inicia com a determinação dos erros experimentais (nesse caso, expressa na matriz de covariâncias das medidas experimentais). Larentis *et al.*;2003 e Da Ros *et al.*, 2016 mostraram em particular que a matriz de covariâncias dos erros experimentais contém informações relevantes sobre a cinética e o mecanismo de reação. Aparentemente não há estudos reportados na literatura sobre o comportamento dos erros experimentais nas reações de acetoxidação do etileno para a produção do VAM e não há tampouco qualquer relato sobre o uso da matriz de covariâncias para interpretações mecanísticas e cinéticas da reação de produção do VAM.

2.9.1. Modelos cinéticos em superfícies heterogêneas

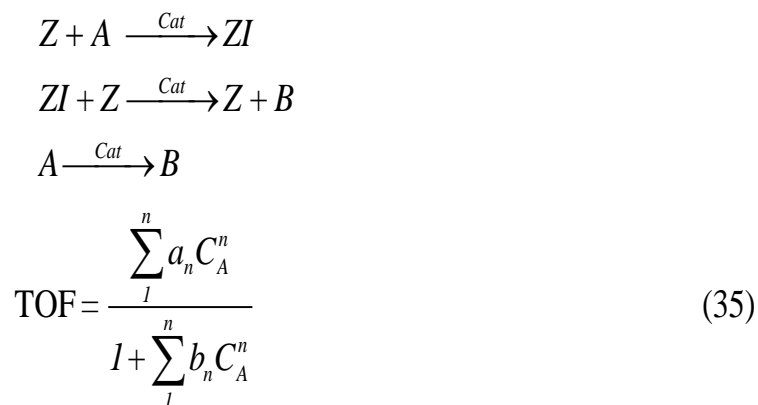
Como já relatado, os conceitos de reações sensíveis à estrutura foram introduzidos por Boudouard (VAN SANTEN, 2009). A síntese de acetato de vinila é uma reação sensível à estrutura, como relatado anteriormente (HANRIEDER *et al.*, 2015). Uma reação catalisada heterogeneamente é considerada sensível à estrutura se a taxa de reação em relação ao número de sítios ativos depende do tamanho de partícula do componente ativo ou de uma orientação cristalográfica da superfície exposta (HANRIEDER *et al.*, 2015). Baseado nesse conceito, GUTFRAIND *et al.* (1991) desenvolveram um modelo (Equação 32) que relaciona o TOF com a dispersão da partícula metálica (D), o tamanho da partícula envolvida na taxa de reação (r) e uma constante cinética k, na forma:

$$\log(\text{TOF}) = \log(K) + D(r-2)\log(r) \quad (32)$$

Os valores de TOF são calculados para os sítios catalíticos expostos; assim, a sensibilidade à estrutura é devida a alterações das propriedades físico-químicas, defeitos e propriedades eletrônicas da superfície. Por exemplo, pode-se estudar um mecanismo para duas moléculas (A_1, A_2) que reagem para produzir dois produtos (B_1, B_2) em dois sítios ativos (Z, Z_1). Este mecanismo normalmente implica que um dos intermediários de superfície é o mais abundante, enquanto todos os outros estão presentes em níveis muito inferiores de concentração. MURZIN (2011) desenvolveu vários estudos teóricos sobre modelos cinéticos úteis em nanocatálise, considerando reações modelo irreversíveis sobre superfícies heterogêneas, do tipo Langmuir-Hinshelwood, que descrevem diferentes etapas de reação, número de sítios metálicos e outras considerações matemáticas convenientes para simplificar os modelos, como mostrados nas Equações (33-35):

$$\begin{aligned}
 & Z + A_1 \xrightarrow{Cat} ZI + B_1 \\
 \text{TOF} = & \frac{(k_1 k_2 P_{A_1} P_{A_2} - k_{-1} k_{-2} P_{B_1} P_{B_2}) e^{(2\alpha-1)\eta/r}}{(k_1 P_{A_1} + k_{-2} P_{B_2}) e^{\alpha\eta/r} + (k_2 P_{A_2} + k_{-1} P_{B_1}) e^{(\alpha-1)\eta/r}} \quad (33)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & ZI + A_2 \xrightarrow{Cat} Z + B_2 \\
 & A_1 + A_2 \xrightarrow{Cat} B_1 + B_2 \\
 & A + Z \xrightarrow{Cat} ZA \quad (K_{1Eq}) \\
 \text{TOF} = & \frac{(k_3 K_1 P_A K_2 P_B) e^{(2\alpha(\eta_{solid} - f_A - f_B))/r}}{(1 + K_A P_A e^{(\eta_{solid} - f_A)/r} + K_2 P_B e^{(\eta_{solid} - f_B)/r})^2} \quad (34)
 \end{aligned}$$



Estes modelos evidenciam a grande importância do raio do *cluster* (r) na reatividade. Além disso, o conhecimento do mecanismo de reação permite a escolha do melhor ajuste para os dados de frequência de reação. Os modelos expostos anteriormente usam como variáveis as pressões parciais em fase gasosa (P_{Ai} , P_{Bi}), as constantes cinéticas (K_i), a variação do potencial químico, em que α representa o parâmetro de Polany para a etapa da reação. Se esta etapa é limitante, a taxa resultante é igual a zero. Estes modelos se mostraram capazes de representar experimentos, admitindo-se mecanismos do tipo Langmuir-Hinshelwood. O modelo apresentado na Equação (33) leva em conta também parâmetros cinéticos de adsorção (a_n , b_n), que representam as moléculas adsorvidas em uma partícula de metal ativo, obtendo-se parâmetros cinéticos dependentes do arranjo espacial das moléculas.

Nos modelos cinéticos, a equação de Arrhenius permite a determinação das constantes cinéticas de reação para as n reações presentes no sistema como funções da temperatura. A equação de Arrhenius representa a energia de barreira entre dois estados, que é controlada por um estado intermediário. Matematicamente ela se compõe de parâmetros que representam a frequência das colisões entre moléculas e a barreira energética das transições (SCHWAAB *et al.*, 2009). Estes parâmetros geralmente se encontram correlacionados entre si, de maneira que às vezes pode ser difícil estimá-los a partir de dados experimentais.

SCHWAAB *et al.* (2009) propuseram uma reparametrização da equação de Arrhenius, com o objetivo de minimizar a correlação entre os parâmetros da equação. Feito isto, obtém-se um parâmetro K_{ref} que é uma transformação matemática de K . Como consequência, uma temperatura de referência deve também ser usada para os cálculos

cinéticos. Este modelo foi usado para descrever a cinética de reação de um processo de isomerização, encontrando-se de forma eficiente a região de confiança e os parâmetros cinéticos do processo. A Equação (36) exhibe o procedimento de reparametrização da equação de Arrhenius, que pode ser expressada inicialmente como:

$$K = K_{T_{ref}} \exp \left[\frac{-E_{Act}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (36)$$

transformando a equação da forma:

$$K = \exp \left[A - \frac{E_{Act}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (37)$$

Fazendo:

$$K = K_{T_{ref}} \exp \left[B \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (38)$$

tem-se que:

$$K = \exp \left[A + B \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (39)$$

Reparametrizando, tem-se que:

$$K_{T_{ref}} = K_0 \exp \left[\frac{-E_{Act}}{R T_{ref}} \right] \quad (40)$$

$$A = \ln K T_{ref} = \ln k_0 - \left(\frac{E_{Act}}{R T_{ref}} \right) \quad (41)$$

$$B = \frac{E_{Act}}{R T_{ref}} \quad (42)$$

2.9.2. Análise estatística e planejamento de experimentos

Técnicas de planejamentos de experimentos são usadas para a escolha do melhor conjunto de experimentos e permitir a estimação adequada dos parâmetros. Se a explicação dos dados experimentais for feita de forma satisfatória, novos experimentos podem ser executados de forma sequencial, de acordo com critérios de otimização impostas ao procedimento (SANTOS *et al.*, 1998). Em um planejamento fatorial de experimentos, as condições em que devem ser realizadas as observações são uniformemente distribuídas na região experimental, sendo definidos os pontos de observação de cada variável e depois realizadas todas as combinações possíveis entre as variáveis. Isso permite obter parâmetros independentes em modelos lineares nos parâmetros e executar análises mais precisas (SCHWAAB *et al.*., 2008).

Durante a análise dos dados, a normalização de cada variável investigada em uma faixa de variação comum (por exemplo, entre -1 e 1) é vantajosa, pois permite analisar os efeitos que cada variável independente exerce sobre os fatores de saída de forma independente (SCHWAAB e PINTO, 2007). Quando a fenomenologia do processo resulta em relações não lineares entre os fatores, planejamentos fatoriais podem não constituir a escolha apropriada, já que alguns efeitos estatísticos podem não ser observados, a menos que sejam realizadas grandes quantidades de experimentos. Apesar disso, planos experimentais fatoriais foram usados na presente tese para geração dos dados experimentais e obtenção de modelos empíricos, junto com a análise estatística apropriada.

2.9.3. Comentários complementares

No presente capítulo foram abordados aspectos fundamentais associados aos métodos de preparação e à utilização de catalisadores à base de paládio e cobre para a produção do acetato de vinila por acetoxidação do etileno. Por exemplo, mostrou-se que essas reações são sensíveis à estrutura do catalisador e que os intermediários da reação podem ser dímeros e trímeros de paládio. Foram discutidos, em particular, aspectos relacionados aos processos de preparo de catalisadores por sonificação de partículas metálicas e apresentados mecanismos de reação que podem ser usados para explicar o

andamento da reação em diferentes condições experimentais. Mostrou-se ainda que a produção catalítica do VAM pela rota selecionada pode estar associada a efeitos de combustão e de dissociação preferencial de alguns dos reagentes. Finalmente, não foram identificados estudos prévios na literatura sobre o comportamento dos erros experimentais nas reações de acetoxidação do etileno para a produção do VAM, não havendo tampouco qualquer relato sobre o uso da matriz de covariâncias para interpretações mecanísticas e cinéticas da reação de produção do VAM.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo descreve a parte experimental e numérica que foi adotada no presente trabalho.

3.1. REAGENTES UTILIZADOS

A Tabela 6 apresenta os principais reagentes utilizados no presente trabalho para a síntese dos catalisadores.

Tabela 6. Reagentes utilizados para a preparação dos catalisadores.

Reagente	Fase	Massa molar (g/mol)	Procedência	Cidade e País
Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	Líquida	327,6	Sigma-Aldrich 70% em propanol	Berlin-Alemanha
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Líquida	284,2	Sigma-Aldrich 99.9% de propanol	Berlin-Alemanha
Al[OCH(CH ₃)C ₂ H ₅] ₃	Líquida	46,1	Sigma-Aldrich 97% em butanol	Berlin-Alemanha
(CH ₃) ₂ CHOH	Líquida	60,1	Sigma-Aldrich 99.5% de pureza	Berlin-Alemanha
Cu(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	Sólida	261,8	Sigma-Aldrich 97%	Berlin-Alemanha
Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	Sólida	304,6	Sigma-Aldrich 99%	Berlin-Alemanha
HNO ₃	Líquida	63,0	Merck diluído em água a 65% m/m	Berlin-Alemanha
H ₂ SO ₄	Líquida	98,1	Sigma-Aldrich 99.9%	Berlin-Alemanha
CH ₃ CO ₂ H	Líquida	60,05	Sigma-Aldrich 99.9%	Berlin-Alemanha
CHCl ₃	Líquida	119,38	Sigma-Aldrich 99%	Berlin-Alemanha

3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Todos os suportes foram sintetizados pelo método sol-gel. Este método permitiu obter materiais com alto grau de pureza e diversas morfologias (ANZURES *et al.*, 2015; PRINCE *et al.*, 2009). Usou-se o método sonoquímico para a incorporação das fases ativas de Pd e Cu. Como o grau de oligomerização e a reatividade dos precursores sol-gel são diferentes para as fases do suporte, cada sistema usou solventes diferentes e condições de pH e temperatura distintas, como descrito a seguir (GONZALEZ *et al.*, 2013).

Foram sintetizados separadamente suportes catalíticos de ZrO_2 -i, em que i representa o agente dopante (neste caso, átomos de Al^{+2} e Ti^{+4}). Foram seguidas as recomendações de PRINCE *et al.* (2009), SOHN *et al.* (2006), ESTIFAE *et al.* (2014) e ANZURES *et al.* (2015), introduzindo-se algumas modificações próprias, como discutido a seguir.

3.2.1. Preparação do suporte de ZrO_2 - TiO_2

23,3 mL de solução de propóxido de titânio (99% m/m) em propanol, foram diluídos com 145 mL de etanol em um béquer na temperatura ambiente durante 1 h. Subsequentemente, foram adicionados 53,1 mL de solução de propóxido de Zircônio ao 70% em etanol e 1.85 mL de ácido nítrico diluído (0.25 N), até atingir um pH igual a 3. A solução foi mantida sob agitação durante 24 h sem aquecimento. A formação do gel foi promovida por intermédio da hidrólise, adicionando 34,8 mL de uma solução de EtOH/ H_2O com razão volumétrica de 5:1. Os materiais formados foram secos em mufla a 100 °C durante 24 h e calcinados a 400 °C durante 5 horas, sob 150 cm^3/min de fluxo de ar purificado e taxa de aquecimento de 2 °C/min. Este material sólido foi referenciado como ZT (ZrO_2 - TiO_2).

3.2.2. Preparação do suporte ZrO_2 - Al_2O_3

5 mL de solução de tri-secbutóxido de alumínio ao 97% (m/m) em butanol foram diluídas em 372 mL de etanol durante 1 h na temperatura de 70 °C em um béquer de 500 mL. Em seguida, 0,7 mL de solução aquosa de HNO_3 (1 N) foram adicionados gota a gota, mantendo-se a agitação magnética e constante igual a 300 RPM. Depois de 1 h, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente e 5,63 mL de ácido acético foram adicionados, formando um complexo de boehmita e formando uma solução transparente, que foi resfriada até 0 °C. Posteriormente, adicionaram-se 62,8 mL de solução de propóxido de Zircônio ao 70% (m/m) em propanol, formando um gel branco, que foi mantido sob agitação durante 18 h. O gel foi seco em estufa a 100 °C durante 18 h, obtendo-se um pó que foi calcinado em reator de quartzo sob 150 cm^3/min de fluxo de ar purificado na

temperatura de 400 °C por 5 horas, com rampa de aquecimento de 2 °C/min para formar o óxido misto $ZrO^2-Al_2O_3$ (ZA).

3.2.3. Incorporação das fases ativas de paládio e cobre

Para incorporação das fases ativas de Pd e Cu, usou-se o método sonoquímico. Esta técnica de preparação constitui uma alternativa promissora para incorporação de partículas de metal dispersas em um meio líquido sobre um sólido, usando ondas de ultrassom. Foram preparadas soluções de acetato de cobre (3 % m/m) em clorofórmio, que é um solvente que solubiliza totalmente os precursores de cobre e paládio. Previamente 10 g de suporte catalítico ZrO^2-Ti^{+4} e ZrO^2-Al^{+2} foram secos a 100 °C durante 24 h, antes do processo de sonicação. A Figura 9 mostra o sistema usado no processo de sonicação.

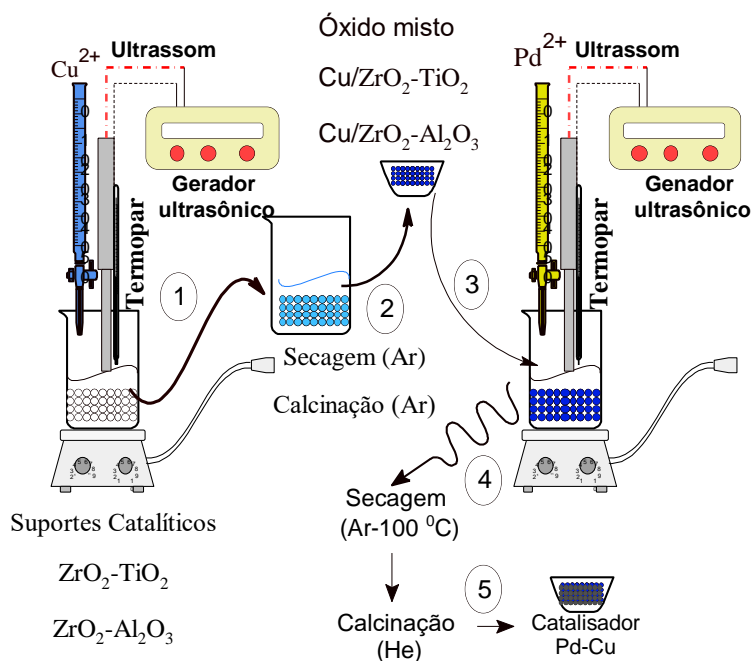


Figura 9. Esquema ilustrativo do sistema usado para sonicação das fases ativas dos catalisadores.

10 g dos suportes catalíticos (ZrO^2-Ti^{+4} e ZrO^2-Al^{+2}) foram diluídos em etanol puro (500 mL) durante 1 h, em um béquer. Separadamente, foram preparadas soluções de acetato de cobre (0,03 g/mL) em clorofórmio. A sonificação foi realizada usando um forno sonoquímico Autotune Series 600 (Mettler Electronics, New York, EUA), a uma frequência

de 40 kHz, potência efetiva de 90 W e diâmetro de sonda de 13 mm. Durante 45 minutos a solução foi irradiada com uma energia efetiva de 243 kJ. Após o processo de sonicação, o sólido impregnado foi seco em estufa a 120 °C durante 24 h, formando um pó de cor azul, que foi calcinado em reator de quartzo sob 150 cm³/min de fluxo de ar purificado na temperatura de 400 °C por 6 horas e rampa de aquecimento de 2 °C/min. A Tabela 7 apresenta a composição nominal dos catalisadores preparados.

Tabela 7. Composição química nominal (% m/m) dos catalisadores de Pd-Cu sobre ZrO₂ modificada.

<i>Catalisador</i>	<i>Zr/n (n= Ti⁺⁴, Al⁺³)</i>	<i>R-OH/ZrO₂</i>	<i>H₂O/ZrO₂</i>	<i>HNO₃/ZrO₂</i>	<i>Pd/Cu</i>
PCZT	1	30	4	0,42	0,5
PCZA	1	60	1	0,03	0,5

Após a calcinação, os óxidos mistos CZT e CZA foram sonificados novamente, adicionando-se o precursor de paládio. 10 g de óxido calcinado foram dispersos em etanol puro durante 1 h. Em seguida, foi adicionada uma solução de acetato de paládio em clorofórmio (0,02 g/mL) para impregnar 1,5 % m/m de Pd⁺² durante 95 minutos, usando as mesmas condições de sonicação do Cu⁺². De acordo com o reportado na literatura, o tempo de sonicação para um segundo metal impregnado no mesmo suporte deve ser maior (ANANDAN *et al.*, 2008; SUSLICK, 1989), para favorecer a dispersão do metal nobre sobre a estrutura monometálica. Os catalisadores bimetálicos foram rotulados como PCZT e PCZA e foram armazenados em um dessecador à vácuo, para prevenir a absorção de água.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.3.1. Difração de raios-X (DRX) ex-situ e in situ

A estrutura dos catalisadores foi analisada por DRX. As medições foram feitas em um analisador Miniflex (Rigaku, Texas, EUA), com radiação de cobre (CuK α λ = 1,5418

Å) e varredura angular de 2 a 90°, com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s/passos. O tamanho médio de cristalito (L_{hkl}) das fases foi determinado usando a Equação de Scherrer (Equação 38), com os valores de largura a meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*, em graus) do pico referente ao plano cristalográfico hkl da respectiva fase. Em todos os cálculos foram descontados o erro associado à função instrumental (erro inerente ao equipamento), que varia em função de 2θ . Na Equação (43), K é a constante de Scherrer e depende da forma do cristalito, sendo admitido o valor de 0,893 (SCHMAL M, 2016). λ é o comprimento de onda da radiação (1,5418 Å), θ_{hkl} é metade do ângulo de Bragg do plano e $\Delta 2\theta_{hkl}$ é a largura à meia altura do pico de difração, em radianos, de acordo com a Equação (44).

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\cos \theta_{hkl} \Delta 2\theta_{hkl}} \quad (43)$$

$$\Delta 2\theta_{hkl} = \frac{\pi FWHM}{180} \quad (44)$$

Realizaram-se análises de DRX *in situ* na temperatura ambiente e a 300 °C com os catalisadores bimetálicos PCZT e PCZA. O processo de redução foi realizado usando uma mistura de 10% v/v de H₂/He até 300 °C. Os difratogramas das amostras reduzidas e a temperatura ambiente foram obtidos em um difractômetro DMAX 2500 PC (Rigaku, Texas, EUA), usando radiação de cobre ($CuK\alpha = 1,5488 \text{ \AA}$) e varredura de $20^\circ < 2\Theta < 80^\circ$, 2°/min e passo de 0,05°.

3.3.2. Fluorescência de raios-X

A composição química dos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios-X em equipamento RIX 3100 (Rigaku, Texas, EUA), equipado com tubo de raios-X com alvo de ródio (Rh) e potência de 4 kW. Foram usadas pastilhas de catalisador, com massa de 0,3 g e sem pré-tratamento.

3.3.3. Área específica (método BET)

A área específica dos catalisadores foi medida por meio de adsorção física de N₂ sobre o catalisador, em equipamento ASAP modelo 2020 (Micromeritics, Norcross, EUA). Todas as amostras foram pré-tratadas durante 24 h sob vácuo (1,0x10⁻⁶ mmHg) na temperatura de 200 °C. Após a secagem, determinou-se o valor da massa em base seca e a análise foi conduzida. O método de BET baseia-se na determinação do volume de N₂ adsorvido a diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido de -196 °C. Foi empregado para o cálculo uma equação que permite, a partir de dados experimentais disponíveis, determinar o volume de N₂ necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvente. O modelo para multicamadas é representado pela Equação 45 (SCHMAL M. 2016)

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad (45)$$

Em que P é a pressão de operação, V é o volume de N₂ adsorvido na pressão P , P_0 é a pressão de saturação de N₂ líquido, C é uma constante termodinâmica que está relacionada com a entalpia de adsorção do gás sobre a amostra, e V_m é o volume da monocamada. Com este modelo e os dados experimentais obtidos, foi calculada a área específica e a distribuição do tamanho de poros, com auxílio do método BJH, a partir dos dados da isoterma de dessorção (SCHMAL, 2016)

3.3.4. Redução a temperatura programada (TPR)

As análises de redução a temperatura programada foram usadas para determinar as faixas de temperatura em que ocorre a redução das espécies metálicas, os tipos de redução para cada metal (que dependem em grande medida das interações metal-suporte) e o consumo de hidrogênio, que foi quantificado previamente com padrões de CuO e NiO. A redução foi realizada em uma unidade de bancada constituída por um reator de quartzo

acoplado a um forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle da vazão do gás redutor (1.5% v/v, H₂/Ar) e do gás de arrastre (He) e um controlador de condutividade térmica acoplado a um espectrômetro de massas modelo Balzers-Pfeiffer, para acompanhar a formação de vapor da água no processo de redução. O pré-tratamento de 150 mg de amostra consistiu na secagem a 200 °C por 1 h sob 30 cm³/min de ar a uma taxa de 10 °C/min. O reator foi resfriado até a temperatura ambiente e o fluxo trocado para uma mistura de 1.5% v/v H₂/Ar na vazão de 30 cm³/min, sendo iniciado o aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até 500 °C, mantido posteriormente constante e isotérmico por 1 h.

3.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras dos catalisadores foram avaliadas por MEV em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM), modelo *Quanta 400* (FEI Company, Hillsboro, EUA), operado entre 10-20 kV, equipado com sistema de microanálise por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Foi necessário o recobrimento da amostra com ouro para avaliação da estrutura. A preparação da amostra consistiu da dispersão do catalisador na forma de pó sobre um filme de carbono condutor, aderido à superfície de um porta-amostras de latão. Após a dispersão do catalisador, estes foram metalizados com ouro, com auxílio da técnica de *sputtering*, utilizando um metalizador (FEI, Hillsboro, EUA).

3.3.6. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (TEM)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas com um microscópio eletrônico de emissão de campo ChemiSTEM FEI Titan 80-200 (ThermoFisher Scientific, Hillsboro, EUA). As amostras de TEM foram preparadas por diluição do sólido em isopropanol puro. Após a diluição, as amostras foram suportadas sobre grades de cobre revestidas de carbono. As análises foram realizadas com os catalisadores PCZT e PCZA. Medições complementares foram realizadas com as amostras, isolando algumas regiões e fazendo a difração de elétrons, com o objetivo de conhecer os

possíveis arranjos estruturais das partículas pequenas (5 nm) que não são visíveis pelo método convencional. A análise de EDS foi realizada nessas regiões, para conhecer a razão composicional de Pd-Cu. Foram realizadas medições de EDS de tunelamento simultaneamente nas regiões em que foram detectadas as partículas bimetálicas, para visualizar a distribuição elementar dos elementos por mapeamento com resolução de 3000 K e 70 nm de aproximação.

3.3.7. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de termogravimetria (TG) e de termogravimetria diferencial (DTA) foram conduzidas em um equipamento Rigaku TAS-100 (Rigaku, Texas, EUA), equipado com acessório TG 8110. As amostras dos suportes catalíticos e dos catalisadores contendo cobre sem calcinar foram submetidas a aquecimento de 10 °C/min até 800 °C, sob fluxo de 15% v/v de uma mistura gasosa de N₂/O₂, acompanhando a perda de massa das amostras (TG) e verificando a derivada em relação à temperatura (DTA).

3.3.8. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X é uma técnica de análise de superfície que fornece informações acerca das energias de ligação química entre vários elementos, a partir da excitação dos elétrons das camadas internas e externas. A amostra é bombardeada com raios-X e os elétrons emitidos são analisados em termos da energia de ligação, expressa em eV. A maior parte do sinal surge das primeiras monocamadas. A caracterização elementar da superfície pode ser obtida com 0,1% de limite de detecção e as informações das ligações químicas podem ser obtidas a partir de diferenças entre as energias de ligação. As análises de XPS foram realizadas em um analisador SPECS PHOIBOS 150 (SPECS TM, Berlin, Alemanha) com potência de 200 W. As amostras foram distribuídas em seis porta-amostras, coladas com uma fita de carbono e submetidas a vácuo (10⁻⁹ bar). As amostras foram analisadas com uma fonte monocromática de Ae-*k*α *dual*, cuja energia de excitação *e*⁻ de 1486,61 eV. Os espectros foram coletados e analisados

no software SpecsLab2 (SPECS TM, Berlin, Alemanha), e Casa XPS (Japão), respectivamente.

3.3.9. Dessorção de CO a temperatura programada

A técnica de dessorção de CO foi utilizada com o objetivo de determinar qualitativamente e quantitativamente a natureza irreversível da dessorção de CO sobre os sítios ativos do catalisador, de forma a avaliar experimentalmente a área específica do metal ativo (M_{SA}), a dispersão metálica (D_{Me}) e o tamanho médio de partícula (d_{Me}) dos catalisadores investigados. As Equações (46-48) foram usadas para a quantificação dos sítios ativos, do tamanho do cristal e da dispersão metálica.

$$M_{SA} = 2V_{CO} N_{AV} \sigma_{Me} \quad (46)$$

$$D_{Me} = \frac{200V_{CO} W_{Me}}{\left(\frac{C_{Me}}{100}\right)} \quad (47)$$

$$d_{Me} (nm) = \frac{n}{D(\%)} \quad (48)$$

Nestas equações, M_{SA} é a massa da superfície ativa, V_{CO} é o consumo do CO calculado pela área abaixo da curva obtida do processo de dessorção, N_{AV} é o número de Avogadro, σ_{Me} é a secção transversal do metal, que corresponde a $4.99 \text{ \AA}^2 / \text{átomo}$ para Pd (111) e $4.08 \text{ \AA}^2 / \text{átomo}$ para Pd (FRUSTERI *et al.*, 2017), W_{Me} é o peso atômico do paládio (106,42 g/mol), C_{Me} é o teor do metal ativo (1,5% Pd) e n é um parâmetro cujo valor é 120 para Pd (FRUSTERI *et al.*, 2017).

100 mg de amostra foram submetidas a secagem sob fluxo de hélio de 30 mL/min até 200 °C durante 1 h. Posteriormente, as amostras foram reduzidas usando uma mistura de 10% (V/V) de H₂/Argônio (30 cm³/min) com taxa de aquecimento de 10 °C da temperatura ambiente até 400 °C, permanecendo nessa temperatura durante 1 h. Logo, o sistema foi

resfriado até a temperatura ambiente sob atmosfera de He. Realizou-se, então, a adsorção sob o fluxo constante de 5% v/v CO/He por 1 h na temperatura e pressão ambiente. Depois disso, foi removido o CO fisissorvido com He durante 1 h. As dessorções foram realizadas da temperatura ambiente até 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, registrando-se os picos de dessorção e as respectivas temperaturas de dessorção de CO. Acompanharam-se simultaneamente as formações de CO₂, H₂O e H₂. Com as informações das áreas abaixo da curva para cada catalisador, realizaram-se os cálculos de CO dessorvido e as propriedades de dispersão dos catalisadores.

3.3.10. Quimissorção de H₂

300 mg dos catalisadores foram submetidos à quimissorção de H₂ para determinação da área metálica e dispersão de Paládio. As análises foram realizadas em equipamento ASAP-2020 (Micromeritics®). O procedimento consistiu em evacuar a amostra a 300 °C, por 30 min, resfriá-la a 40 °C e reduzi-la sob mistura de 10% H₂/Ar a 300 °C, por 30 min, sob aquecimento a taxa de 10 °C/min, levando à redução completa das amostras. Posteriormente o sistema foi resfriado a 400 °C e evacuado por 1 h a 1,0x10⁻⁶ mmHg para eliminação de H₂ fisissorvido. Posteriormente, outro resfriamento foi realizado até 70 °C, que foi a temperatura de aquisição das isotermas de H₂.

3.4. TESTES CATALÍTICOS

3.4.1. Testes de reação superficial a temperatura programada (TPSR)

Com o objetivo de avaliar a atividade dos catalisadores e identificar produtos da reação entre AcOH, O₂ e C₂H₄, foram realizados testes de reação superficial a temperatura programada, que consistiram em acompanhar a evolução da reação de acordo com as condições escolhidas, como função da temperatura de reação. Para este propósito, foi utilizada uma unidade de micro-reação que continha um controlador de vazão MKS (MKS Instruments, USA) e um sistema de válvulas micrométricas, para o controle das misturas e

dos gases puros, em um forno com controle de temperatura. Para observar a desfragmentação dos reagentes e produtos, usou-se um espectrômetro de massas (Balzers-Pfeiffer, Berlin, Alemanha) e seguiu-se o procedimento descrito abaixo.

500 mg de catalisador foram colocados no reator de quartzo para aquecimento, sob fluxo de 50 mL/min de hélio até 200 °C durante 1 h, com rampa de aquecimento de 5 °C/min. Posteriormente, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, mantendo-se a vazão de He constante (50 mL/min). Os catalisadores foram pré-reduzidos com uma vazão de H₂/He (10% v/v) de temperatura ambiente até 400 °C durante 1 h, com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura de redução das espécies e mantendo uma rampa de aquecimento de 5 °C/min. Finalmente, o sistema foi resfriado com vazão de He de 50 mL/min até 150 °C, iniciando-se o acompanhamento por espectrômetro de massas. O ácido acético foi parcialmente saturado, borbulhando 100 mL/min de He na temperatura ambiente (fração molar de ácido acético ($X_{AcOH}=0.02$)). Foram ajustadas as vazões de etileno puro (9,61 mL/min) e O₂ ao 5% (v/v) em gás Hélio (25 mL/min) no controlador de vazão. Iniciou-se então a programação do forno de 150 °C até 400 °C com rampa de aquecimento de 5 °C/min. Foram monitoradas as massas do C₂H₄ (m/z= 26,27), AcOH (m/z= 45,60), O₂ (m/z= 16, 32), acetato de vinila (m/z= 15,43), água (m/z= 17,18), CO (m/z=28), CO₂ (m/z= 44), H₂ (m/z = 2), metanol (m/z=31), etano (m/z=30), acetato de etila (m/z = 61,70,88), etanol (m/z=29,46) e acetato de metila (m/z= 59,74).

3.4.2. Testes catalíticos do Planejamento I: Efeito da concentração do AcOH e da velocidade espacial

Foi desenvolvida uma unidade de reação em fase gasosa, formada por um sistema de saturação para AcOH, um controlador de vazão (AF-2400, Cosmo Instruments, Itupeva, Brasil), sistemas de by-pass e válvulas Parker, Swagelok e válvulas distribuidoras para realizar o *by-pass* do reator e do saturador, conforme ilustrado na Figura 10.

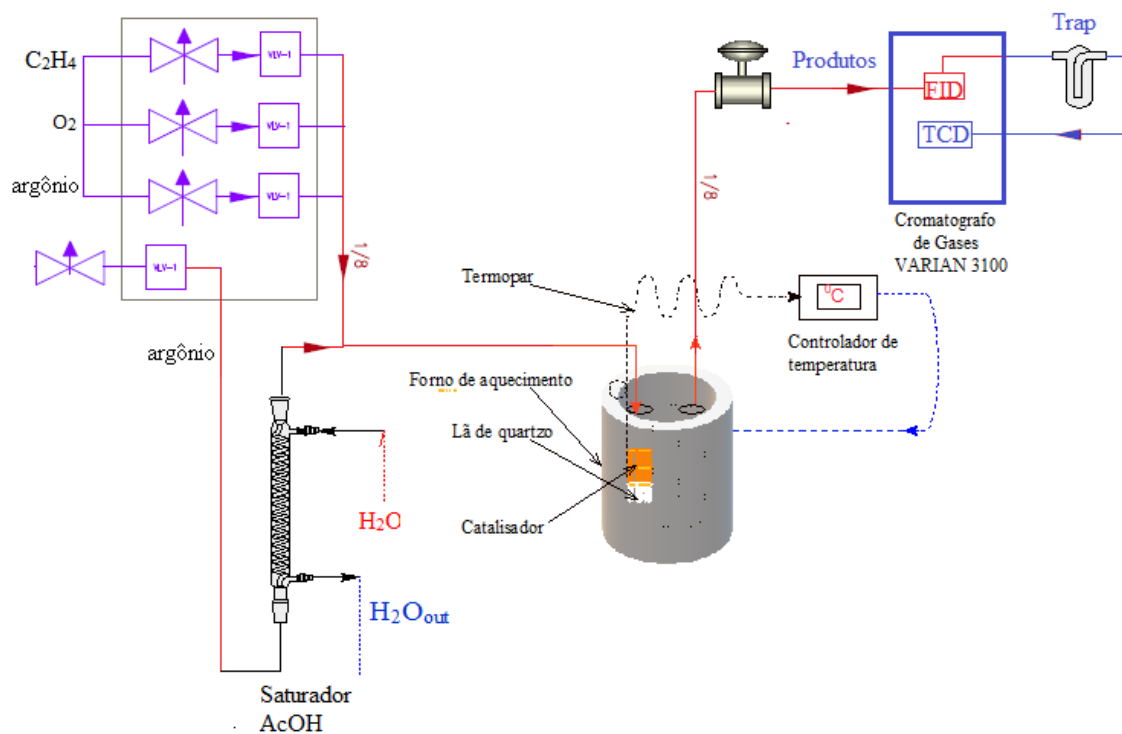


Figura 10. Esquema ilustrativo da unidade de reação utilizada na tese.

No processo químico, o etileno entra na unidade e é misturado com O_2 . Separadamente, argônio é borbulhado no saturador aquecido, permitindo o arraste de AcOH. Na saída do saturador as correntes de gás e AcOH se juntam, para entrar no reator de quartzo ou fluir pelo *by-pass*. Todas as tubulações da unidade foram aquecidas e mantidas a $160\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar condensação dos reagentes e produtos. Os produtos foram quantificados pelo cromatógrafo de gases VARIAN Star 3110 (Agilent Instruments, Santa Clara, EUA), equipado com um sistema de duas válvulas para analisar simultaneamente hidrocarbonetos e oxigenados no detector de chama fotométrica (FID) e obter os gases sem compostos oxigenados e água, para serem analisados no detector de condutividade térmica (TCD). Os balanços, assim como os cálculos estequiométricos, foram realizados em base seca.

Foram usadas técnicas de planejamento de experimentos para a execução dos testes de reação química. No primeiro planejamento experimental as variáveis independentes foram a temperatura de reação (T), a velocidade espacial (G) e o catalisador (C). As temperaturas foram variadas em três níveis, de $150\text{ }(-1)$, $180\text{ } (0)$ e $200\text{ }^\circ\text{C}\text{ } (1)$, enquanto

para a velocidade espacial foram estabelecidos também três níveis de 15,06 (-1), 15,92 (0) e 22,08 (1) $\text{m}^3/\text{h.kg}_{\text{cat}}$. Dois catalisadores foram usados: PCZT (-1) e PCZA (1). Estes valores foram escolhidos com base nos valores reportados nos trabalhos de JESCHKE *et al.* (2015), HANRIEDER *et al.* (2015) e HAN *et al.* (2005) para baixas pressões. As limitações experimentais inerentes à operação da unidade (por exemplo, a temperatura de saturação e a concentração de alimentação do AcOH estão relacionadas, por conta do uso do saturador) não permitem a manipulação livre e independente de todas as variáveis de entrada. Por essa razão, o "ponto central" do plano proposto não corresponde exatamente ao zero, como recomendado na análise estatística convencional (SCHWAAB *et al.*, 2008). Da mesma forma, nem todos os experimentos associados às menores velocidades espaciais puderam ser realizados. Por isso, a Tabela 8 mostra que a matriz de experimentos proposta para o Planejamento 1, continha 15 condições experimentais, ao invés de 18 ($3 \times 3 \times 2 = 18$), sendo que cada condição experimental foi analisada em triplicata.

Tabela 8. Matriz de experimentos proposta para o Planejamento I

<i>NE</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
<i>T</i>	-1	0,1	1	-1	0,1	1	-1	0,1	1	-1	0,1	1	-1	0,1	1
<i>G</i>	-0,36	-0,36	-0,36	-0,36	-0,36	-0,36	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
<i>C</i>	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1
G: $\text{m}^3/\text{h.kg}_{\text{Cat}}$					15.06					15.92					22.08
Variável normalizada					-1					0					1
T: °C					150					180					200
Variável normalizada					-1					0					1
C: tipo de Catalisador					PCZT				PCZA						
Variável normalizada					-1				1						

O cálculo da pressão do vapor para cada condição testada do AcOH foi realizado usando a Equação (49) (DEAN, 1990). A composição do AcOH foi calculada para cada ponto a partir da relação entre a pressão parcial e a pressão total para 30 °C, 45 °C e 63 °C, conforme mostra a Tabela 9.

$$P=10^{7,18-\frac{1.416,7}{211+T}} \quad (49)$$

Tabela 9. Concentração de alimentação de AcOH no Planejamento I

T_{sat} (°C)	Fração do AcOH (%)	G (m ³ /h.kg _{Cat})
30	2,01	15,06
45	6,41	15,92
63	15,45	22,08

3.4.3. Testes catalíticos do Planejamento II: Efeito da concentração de O₂ na carga

O Planejamento II foi realizado com o objetivo de avaliar os efeitos da vazão de entrada de O₂ sobre a formação do VAM, as conversões e as seletividades. Com este propósito, fixaram-se alguns parâmetros, como a velocidade espacial, a vazão de alimentação de etileno e a temperatura de reação. A temperatura foi fixada em 150 °C porque a TOF pode ser maximizada nessa condição, dentre as condições testadas (HANRIEDER *et al.*, 2015; JESCHKE *et al.*, 2013). Foram considerados três níveis da vazão de O₂; no entanto, os experimentos preliminares mostraram que, na máxima vazão escolhida, a combustão dos reagentes inibiu a formação do VAM, produzindo em maior parte acetona, CO e CO₂. Para efeitos de normalização das variáveis, o cálculo da vazão de O₂ baseou-se na razão molar entre O₂ e etileno. Foram realizadas corridas de 19 h em cada condição experimental. Assim, cada ponto experimental foi replicado 9 vezes, para fins de quantificação das matrizes de covariância das flutuações experimentais. A reação foi estabilizada durante 3 horas, antes de realizar a quantificação por cromatografia, e cada ponto foi medido a cada 90 minutos. A Tabela 10 exibe a matriz de experimentos associada ao Planejamento II.

Tabela 10. Matriz de experimentos proposta para o Planejamento II.

<i>Catalisador</i>	<i>Vazão do O₂</i>	<i>Réplicas</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Vazão do O₂</i>
-1	1	9	PCZA	-1 2 mL/min
-1	-1	9	PCZT	1 8 mL/min
1	-1	9		
1	1	9		
T	150 °C	P	1 Atm	t (h) 19
T_s(AcOH)	45 °C	G	15.92 (m ³ /h.kg _{Cat})	

As conversões foram definidas na forma:

$$X_i = \frac{y_{i_{entrada}} - y_{i_{saida}}}{y_{i_{entrada}}} \quad (50)$$

enquanto as seletividades foram definidas como:

$$S_i = \frac{y_i}{\sum y_i} \quad (51)$$

Nestas equações, y_i representa a fração molar do componente i , X_i representa a conversão do componente i e S_i representa a seletividade para o componente i . Uma estimativa inicial da velocidade de reação para cada componente pode ser calculada com auxílio da Equação (52):

$$r_i = \frac{P_p^i X_i F_{molar}}{M_{Metal}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{Metal} \text{ s}} \right] \quad (52)$$

Em que P_p^i representa a pressão parcial para o componente i , X_i representa a conversão do componente i , F_{molar} representa a vazão molar do componente i e M_{metal} representa a massa de metal estimada no leito catalítico. A frequência de *turnover* da reação foi calculada com a Equação (53):

$$\text{TOF (s}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Mol}_{\text{VAM}}}{D\text{Mol}_{\text{Pd}} \text{ min}} \quad (53)$$

Em que D é a dispersão metálica, Mol_{Pd} (Mols de Paládio) é calculado a partir da área metálica obtida na análise e Mol_{VAM} (Mols de VAM) obtidas por cromatografia (APÊNDICE 1-Página 194).

3.5. MODELAGEM TERMODINÂMICA USANDO HYSYS V 7.1

Considerando que as misturas de ácido acético e etileno em fase gasosa são sistemas não ideais, foi proposta uma modelagem termodinâmica usando o modelo de atividade UNIQUAC para o equilíbrio vapor/líquido (ANDERSON, 1998). Este modelo permitiu definir todas as interações termodinâmicas do sistema, usando conceitos de composição local. Esta equação descreveu adequadamente sistemas em equilíbrio líquido-líquido e vapor-líquido para misturas de álcoois, ácidos carboxílicos e oxigenados (NAGATA *et al.*, 1981). O modelo também é aplicável a sistemas contendo moléculas de tamanhos maiores, como soluções ou misturas de monômeros e polímeros (LINDVIG *et al.*, 2004). O *software* Hysys (GALEOTTI *et al.*, 2008) contém todos os parâmetros necessários para simulação em seus bancos de dados, considerando os componentes envolvidos no processo estudado. O modelo termodinâmico UNIQUAQ pode descrito na forma:

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 0.5Z \ln \left(\frac{\theta_i}{x_i} \right) + L_i - \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) \sum_{j=1}^n L_j x_j + q_i \left(1 - \ln \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{ki}} \quad (54)$$

em que os termos L_i , θ_i , τ_i , ϕ_i estão representados pelas Equações (55-58) como segue:

$$L_i = 0.5Z \left(r_i - q_i - r_i + 1 \right) \quad (55)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (56)$$

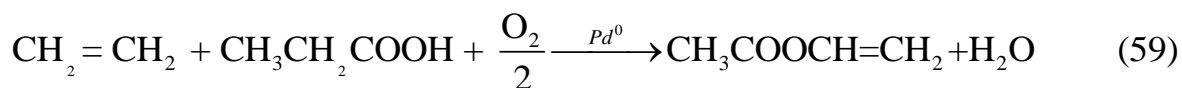
$$\tau_{ij} = \exp \left[- \frac{a_{ij} + b_{ij} T}{RT} \right] \quad (57)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (58)$$

em que γ_i é o coeficiente de atividade do componente i ; x_i é a fração molar do componente i ; T é a temperatura (K); n é o número total de componentes; Z é o número de coordenação, tipicamente igual a 10; a_{ij} é o parâmetro de interação de energia entre os componentes i e j (cal/gmol), não dependente da temperatura; b_{ij} é o parâmetro de interação de energia entre os componentes i e j (cal/gmol), dependente da temperatura; q_i é o parâmetro de área de Van der Waals; A_{wi} é a área de Van der Waals; r_i é o parâmetro do volume de Van der Waals; e V_w é o volume de van der Waals.

Com base em um conjunto de variáveis de entrada, como a temperatura de reação, pressão e razões molares dos reagentes, determinaram-se as frações molares no equilíbrio para os reagentes e produtos, usando de maneira unificada os conceitos do equilíbrio de fases e de equilíbrio químico (GAO *et al.*, 2017). A partir de um pacote de reações químicas inseridas pelo usuário, Hysys calcula as frações molares no equilíbrio. O algoritmo usado para a determinação das composições no equilíbrio como função da temperatura, pressão e composição de entrada, foi determinado pelas rotinas de cálculo matemático do *software* baseadas em algoritmos de minimização de energia livre de Gibbs. De uma maneira geral, o cálculo segue os seguintes passos: (i) inserção da lista de componentes do banco de dados do *software*; (ii) escolha do modelo termodinâmico a ser utilizado; (iii) inclusão das reações químicas para a minimização da energia livre de Gibbs; (iv) definição do reator de equilíbrio. Feito isto, foi desenvolvido um estudo de caso, selecionando-se as variáveis independentes: pressão, temperatura e razão molar etileno/ácido acético na alimentação. Acompanham-se as variáveis de saída, como as

frações molares no equilíbrio e a conversão de CO₂ e etileno. As reações consideradas para modelar o sistema de reação foram:



3.6. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (DRIFT-MS): ESTUDO DO MECANISMO DE REAÇÃO *IN SITU*

As análises de DRIFTS-MS foram realizadas em um espectrômetro Thermo Nicolet (ThermoFisher Instruments, Texas, EUA), equipado com um detector MCT-A de resolução de 4 cm⁻¹ e em uma câmara de alta temperatura (SpectraTech INC, NorCross, EUA) com janelas de ZnSe. A saída da câmara foi acoplada a um espectrômetro de massa Pfeiffer, modelo QMS Prisma (Berlin, Alemanha), equipado com detector CH-TRON (PFEIFFER VACUUM, Berlin, Alemanha). O catalisador foi pré-reduzido sob fluxo de H₂ puro (40 mL/min) da temperatura ambiente até 300 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 1 h. Após a redução, a amostra foi esfriada até 150 °C. O AcOH foi saturado durante 1 h a 30 °C (2,01 % molar de AcOH) para estabilizar a concentração. Posteriormente, as vazões de O₂ (20 mL/min, 5% v/v em H) e de C₂H₄ puro (10 mL/min) foram ajustadas no medidor de fluxo (MKS-10, MKS Instruments, Texas, UEA). A mistura foi estabilizada por mais 10 minutos através do saturador, enquanto a câmara isolada com o catalisador permaneceu alinhada ao *by-pass*. Antes de começar a reação, foram coletados 15 espectros para conhecer os modos vibracionais da superfície antes da reação. Posteriormente, a câmara foi mantida a 150 °C e a reação começou nesta temperatura. Foram coletados 150 espectros para cada ponto, resultando em um espectro único de medida. Este procedimento foi repetido na mesma temperatura a cada 15 minutos, durante 1 h. Após finalizar a reação a 150 °C, a superfície foi limpa com He até a eliminação de produtos, reagentes e subprodutos na câmara. Espectros foram coletados para acompanhar este processo. O sistema foi aquecido progressivamente até 180 °C, repetindo o procedimento anterior e até a temperatura máxima de 200 °C. Finalmente, a câmara foi

limpa e foram coletados espectros após a reação para verificar a presença de intermediários superficiais que ficaram acoplados nos sítios ativos de Pd. Foi realizada a deconvolução da região de IR, para os intermediários do AcOH, pois é nessa região que usualmente aparecem os compostos intermediários do VAM, evidenciando possíveis rotas reacionais (HANRIEDER *et al.*, 2016).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O método sol-gel permitiu obter materiais de baixa cristalinidade e de natureza amorfa. Dada a natureza higroscópica dos materiais, foi necessário secar o material durante 24 h antes do processo de impregnação. Os resultados de difração de raios-X evidenciaram as mudanças estruturais, à medida que cada metal foi adicionado. A Figura 43 mostra o Difratoograma de Raios-X dos catalisadores contendo Pd e Cu. A escolha do método sol-gel como técnica para a preparação dos catalisadores foi motivada pela natureza dos materiais a serem preparados, como descrito na Seção 3.2. A síntese foi terminada com o uso do método sonoquímico, que permite reduzir os tempos de preparação e melhorar as propriedades de morfologia e textura, como descrito na Seção 3. Outra vantagem do método é que o *ultrassom* muda a segregação das partículas no meio líquido, diminuindo a aglomeração, que usualmente ocorre quando se usam métodos de impregnação. A Tabela 11 apresenta os materiais sintetizados e a codificação utilizada na apresentação dos resultados.

Tabela 11. Catalisadores e suportes catalíticos preparados no estudo.

<i>Codificação</i>	<i>Catalisador</i>	<i>Função</i>
ZA	ZrO ₂ -Al ⁺³	Suporte catalítico
ZT	ZrO ₂ -Ti ⁺⁴	Suporte catalítico
CZA	Cu/ZrO ₂ -Al ⁺³	Catalisador monometálico
CZT	Cu/ZrO ₂ -Ti ⁺⁴	Catalisador monometálico
PCZA	Pd-Cu/ZrO ₂ -Al ⁺³	Catalisador bimetálico
PCZT	Pd-Cu/ZrO ₂ -Ti ⁺⁴	Catalisador bimetálico

O difratograma da Figura 11 evidenciou os efeitos do Al e Ti, adicionados na rede da ZrO₂ modificada, além das mudanças induzidas pela adição de Pd e Cu. O efeito da

adição de titânia induz a transição de fases cristalinas. TROITZSCH *et al.* (2006) reportaram que a titânia cria defeitos e distorções sobre a estrutura da ZrO_2 , reduzindo o volume de célula e mudando o fator de ocupação dos átomos de oxigênio na rede. Ao adicionar titânia, a intensidade dos picos aumentou, no entanto, ao adicionar Cu e Pd a intensidade dos picos diminuiu. Em relação a estrutura da ZrO_2 pura sintetizada pelo método sol-gel, o efeito do dopante está associado a variações na cristalinidade, pelos efeitos de incorporação dos metais Al e Ti.

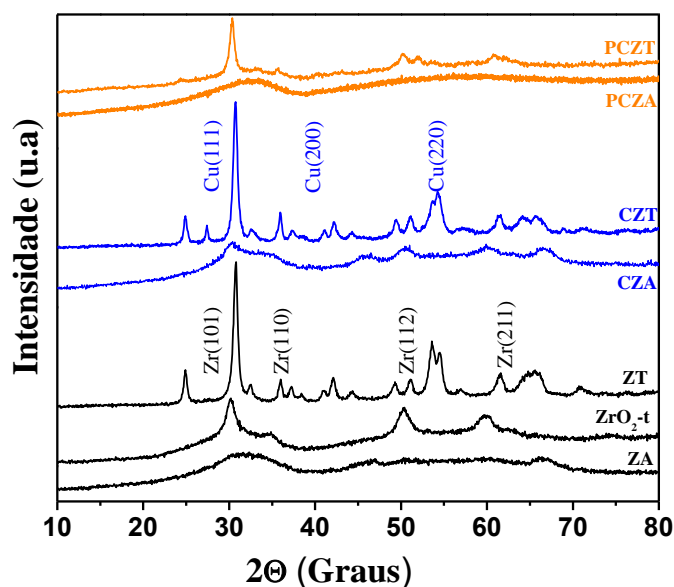
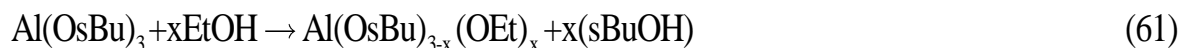


Figura 11. Difratomogramas de raios-X dos suportes catalíticos (ZA, ZT, ZrO_2 -t pura), catalisadores monometálicos (CZA, CZT) e catalisadores bimetálicos (PCZA, PCZT) na temperatura ambiente.

O grau de oligomerização das cadeias poliméricas formadas na síntese sol-gel usualmente depende da afinidade química dos precursores alcóxidos (VALENTE *et al.*, 2007). Neste sentido, precursores propóxido usualmente formam partículas de menor tamanho e tendem a ser mais fáceis de se misturar com outros precursores. Por outro lado, quando o grau de saturação dos precursores aumenta, a solubilidade fica mais dependente da temperatura. Baseado nisto, durante a preparação dos catalisadores dopados com titânia, foi necessário aquecer a solução de propóxido de titânio até 40 °C, para em seguida ajustar

o pH até 3 e adicionar o precursor de Zr. A preparação do composto ZA requereu inicialmente a formação de boehmita em solução, conforme mostra a Equação (61):



O composto intermediário da boehmita ($\text{Al}(\text{OsBu})_{3-x}$) pode oligomerizar. Isto foi evitado, hidrolisando-se parcialmente o produto com uma fração mínima de HNO_3 e AcOH , conforme mostra a Equação (62):



A adição da Zr é feita após a formação de boehmita, para em seguida adicionar o precursor a 6 °C e obter o composto ZrAlO_x , após os processos de secagem e calcinação. O parâmetro fundamental na escolha da temperatura de calcinação e das condições de ativação foi determinado a partir da temperatura de reação máxima do processo de acetoxidação. ANZURES *et al.* (2014) analisaram o efeito da temperatura de calcinação em ZrO_2 modificadas com titânia e promovidas com cobre, encontrando que aumentava a taxa de formação de partículas de cobre nanodispersas, com 5 nm de diâmetro, nas temperaturas de calcinação próximas a 400 °C. GONZALEZ *et al.* (2013) reportaram partículas de 5 nm de diâmetro usando condições similares às usadas na preparação para outros metais ativos. A preparação da ZrO_2 pura utilizando o método sol-gel, mostra em principio as fases predominantes características da estrutura tetragonal da Zr (Apêndice VIII). No entanto, por conta da adição de dopantes Al e Ti, observou-se a presença da fase monoclinica e possíveis ligações do tipo ZrTiO_x (Figura 12a) ou ZrAlO_x (Figura 12b), sendo observada também a fase cúbica da alumina no óxido misto. Na Figura 12 apresentam-se ainda os resultados do refinamento Rietveld para os catalisadores contendo Pd e Cu. Durante a transformação estrutural, foram observadas mudanças no tamanho de cristalito.

Usualmente as mudanças nas posições cristalográficas indicam formação de *clusters* metálicos que promovem propriedades redox (SAMSON *et al.*, 2014). Como observado na Figura 12, a adição de Pd gera distorção na rede cristalina; como consequência, os catalisadores bimetálicos adquirem caráter nanocristalino. Espécies de CuO com tamanhos de cristalitos entre 5 a 20 nm foram identificados (Figura 11, Figura 12a, Figura 12c).

Quando o Pd foi adicionado por ultrassonicação, promoveu-se formação de estruturas Pd-Cu de natureza cúbica (Figura 12b). Os padrões de difração da Figura 12 sugerem a presença de espécies bimetalicas de PdCu em $2\theta = 32, 35, 51, 54^\circ$ com tamanho de cristalito variando de 4 a 10 nm (ÁGUILA *et al.*, 2008). A amostra PCZT mostrou estrutura cúbica em hkl (001) e hkl (111) e tamanhos de cristalitos de 11 e 6,5 nm (JIANG *et al.*, 2015). Para os materiais dopados com alumina, foi evidenciada baixa cristalinidade, com apenas um pico em hkl (001) e tamanhos de cristalitos de 4,7 nm.

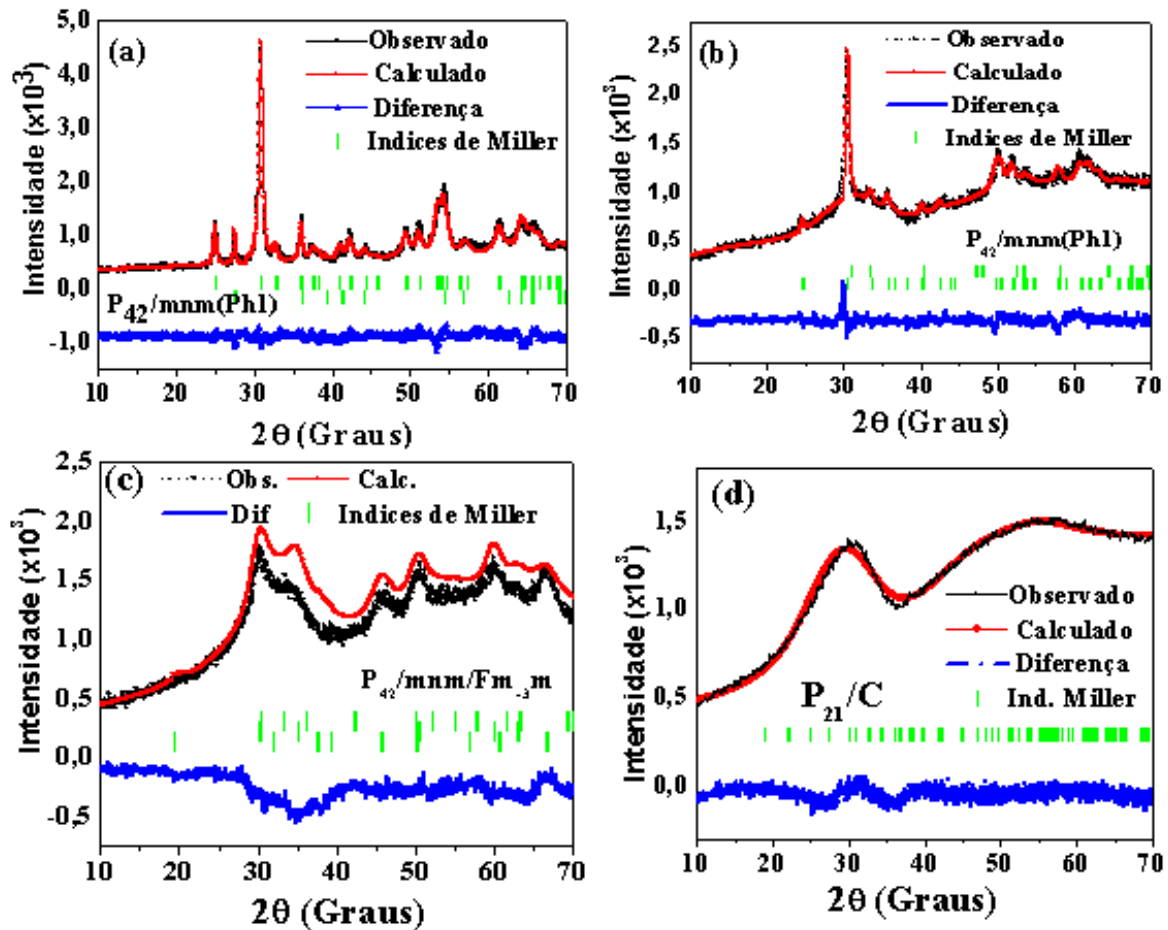


Figura 12. Refinamento Rietveld dos catalisadores contendo Pd e Cu: (a) CZT, (b) PCZT, (c) CZA e (d) PCZA. O refinamento foi conduzido, considerando distorções da fase tetragonal da zircônia e transições cúbicas.

A Tabela 12 resume os resultados obtidos após o refinamento Rietveld e as fases cristalinas consideradas para o refinamento em cada caso.

Tabela 12. Parâmetros e coeficientes de correlação obtidos após conduzir o refinamento Rietveld.

<i>Parâmetros de célula</i>	<i>CZA</i>	<i>CZT</i>	<i>PCZA</i>	<i>PCZT</i>
a (tetragonal)	3,705	4,59	4,815	3,906
b (tetragonal)	3,705	4,59	5,511	3,906
c (tetragonal)	4,621	2,966	6,062	4,458
O ₁ Occ Ph ₁	1,341	0,1948	0	0,875
V (Å ³)	63,444	62,486	158,770	68,02
O ₂ Occ Ph ₂	0,01	4,907	0	1,098
	P _{42/n m c} (Ph ₁)	P _{42/mnm} (Ph ₁)	P _{21/C}	P _{42/mnm} (Ph ₁)
Grupo espacial	F m _{-3 m} (Ph ₂)	P _{bcn} (Ph ₂)	P _{21/C}	P _{bcn} (Ph ₂)
	F d _{-3 m} (Ph ₃)	P _{bcn} (Ph ₂)		P _{bcn} (Ph ₂)
R_w	5,566	12,24	1,403	8,6

Foram observadas distorções no refinamento nos catalisadores PCZT e CZT, relacionadas com o ajuste do parâmetro b da célula unitária, que se intensificou quando o Pd foi adicionado. A diferença entre o modelo usado para o refinamento e os dados experimentais foi mais marcada nesse caso. Caso contrário ocorreu com os catalisadores CZA e PCZA, que apresentaram distorções causadas pela inserção de átomos de Al na rede cristalina da ZrO₂, transformando o material em nanocristalino após a adição de Pd, observando-se uma diferença entre os dados experimentais e o modelo usado para o refinamento Rietveld.

PRINCE *et al.* (2009) reportaram que a natureza nanocapsular destas estruturas é causada pela sua baixa cristalinidade, observando-se também distorções nas bordas (VALENTE *et al.*, 2007), que são visíveis por microscopia de alta resolução (High Resolution Transmission electron microscopy (HRTEM)). Não se observou formação de solução sólida entre os metais do suporte (Zr, Al, Ti) com os metais ativos (Pd, Cu), já que os modelos usados no refinamento não detectaram óxidos mistos da forma PdZr ou CuTi, tendo sido incluídas fases puras de óxidos, tais como ZrO₂ e (ZrTiO)_x e metais incorporados na rede dos óxidos como metais livres ou mistura de óxidos do tipo Cu_xO_y ou Pd_xO_y, correspondentes às fases monoclinica, cúbica, tetragonal e anatase (Tabela 12). Observou-se variações no fator de ocupação do oxigênio na rede, devido as mudanças ocorridas.

Com base nas mudanças dos parâmetros de rede, mostrados na Tabela 12, os materiais apresentaram várias transições de fase, por conta da formação de *clusters* metálicos de Pd e Cu (ANZURES *et al.*, 2015). A ZrO_2 monoclinica, conhecida como baddeleyita, é uma estrutura distorcida, com átomos coordenados pelo raio do cátion de zircônio, que é pequeno para estabilizar pares de ZrO_8 , mas tem tamanho suficiente para garantir a estabilidade de ZrO_6 octaédrica na temperatura ambiente (MIRGORODSKY *et al.*, 1995). A Figura 13 apresenta os fatores de ocupação do O para cada catalisador.

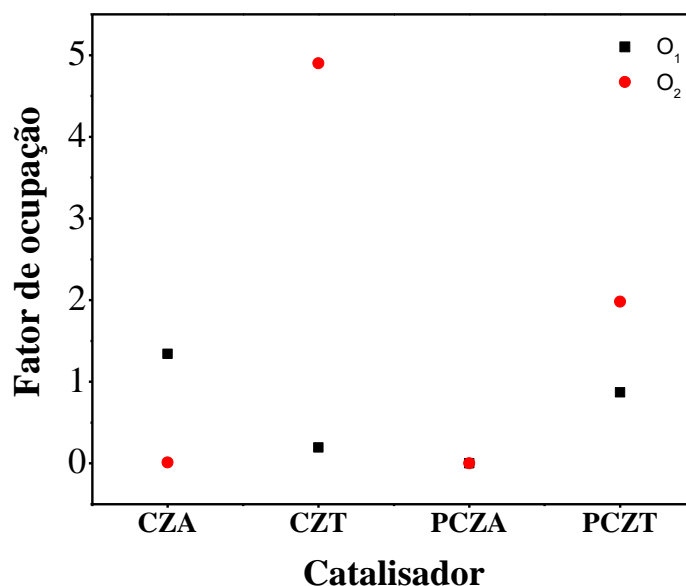


Figura 13. Fator de ocupação dos átomos de oxigênio nas estruturas cristalinas estudadas.

As mudanças estruturais destes sistemas foram avaliadas a partir da posição de átomos de O na rede cristalina. Assim, a estrutura parece apresentar dois sítios de Oxigênio (O^1 e O^2). Na estrutura do tipo (100), os sítios O^2 são tetraedros coordenados com estrutura da fluorita, enquanto que os sítios O^1 estão coordenados na forma triangular. O fator de ocupação do O^2 está relacionado a estruturas tetragonais, enquanto o fator do O^1 representa a distorção dada pela fluorita. Isto está de acordo com a seleção das fases cristalográficas resultantes do refinamento Rietveld (MIRGORODSKY *et al.*, 1995).

O fator de ocupação O^2 foi maior nos materiais dopados com titânia (CZT, PCZT). Por outro lado, os materiais dopados com Al não mostraram variações significativas destes fatores. Como consequência, o volume da célula unitária resultou menor para os materiais contendo titânia conforme mostra a Tabela 12. Quando o fator de ocupação apresenta diferenças, isto implica em mudanças que podem ser atribuídas a distorções da célula unitária, por conta da mobilidade e posição dos átomos de oxigênio, como foi relatado por TROITZSCH (2006), que reportou mudanças similares como função da concentração molar de TiO_2 adicionada à estrutura da ZrO_2 . Para os materiais sintetizados, um aumento da estabilização pode ser atribuído à diminuição do volume da célula unitária, quando o Pd foi incorporado na estrutura contendo cobre. Os resultados do refinamento Rietveld são apresentados no Apêndice II.

Os resultados de difração de raios-X *in situ* da Figura 14 mostraram a formação de cristais na fases Pd (200) e Pd(111).

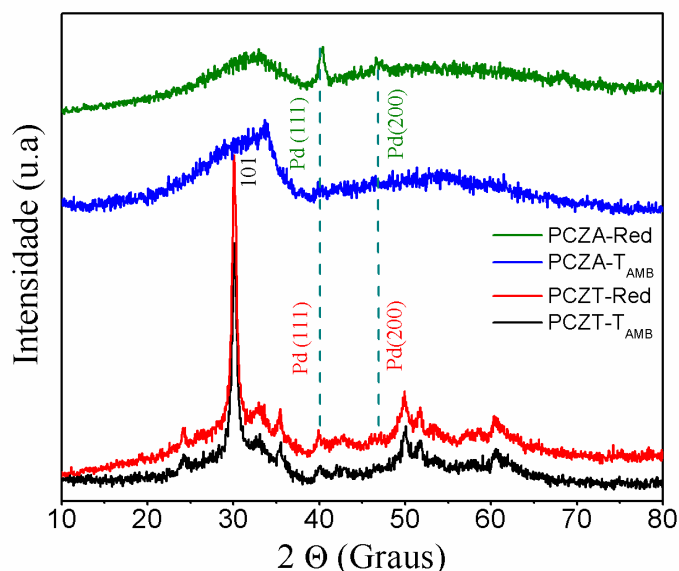


Figura 14. Difratograma de raios-X das amostras reduzidas *in situ* e a temperatura ambiente para os catalisadores PCZT e PCZA.

Os resultados de DRX *in situ* sugerem partículas metálicas a $2\theta = 40,02^\circ$ e 47° , relativas às fases Pd (111) e Pd (200) na amostra PCZA (JIAN *et al.*, 2015), como mostrado na Figura 14, sugerindo interações fracas de Pd com o suporte de ZrO_2 e a existência de *clusters* de cobre que facilitam a redução de Pd a partir da estrutura cúbica. Além disso, a

amostra reduzida de PCZA exibe cristais de Pd(111) de maior tamanho, sugerindo a existência de partículas metálicas mais expostas. Por outro lado, as partículas de Pd(111) no catalisador PCZT sugerem a formação de cristais de Pd menores que migraram para a superfície durante o processo de calcinação, sem mudanças aparentes nos padrões de difração entre o catalisador calcinado e o catalisador reduzido. Isto sugere a presença de partículas de Pd metálico, pelo efeito da calcinação com He. Os resultados mostraram que na amostra PCZT as intensidades mudaram muito pouco, o que pode indicar que as partículas de Pd já estão provavelmente na fase metálica antes da redução.

Nos catalisadores PCZA, a migração de Pd ocorreu durante a redução na estrutura da rede do Pd (111). O tamanho do cristalito resultou maior em relação ao cristalito de Pd obtido com o catalisador PCZT. A Tabela 13 resume os principais parâmetros de rede que descrevem as amostras reduzidas e o tamanho de cristalito para a rede Pd (111).

Tabela 13. Parâmetros de rede, célula unitária e tamanho de cristal de Pd^o.

Amostra/ Parâmetros de rede	<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	Pd (111) [nm]	V (nm³)
PCZT	0,39	0,39	0,45	1,5	0,068
PCZA	0,48	0,55	0,61	11,9	0,156

4.1.1. Conclusões parciais

Conclui-se das análises de raios-X e de refinamento Rietveld que os catalisadores de ZrO₂ modificada apresentaram estruturas híbridas, mostrando natureza cristalina e com distorções, que podem ter sido causadas pelo efeito dos solventes orgânicos utilizados na preparação e pela adição de um segundo metal, que alterou a rede cristalina. A adição de Pd e Cu de maneira consecutiva, utilizando o método sonoquímico, produziu um efeito de estabilização e formação de cristais de Pd-Cu para as duas amostras nas regiões das estruturas de rede do tipo (111) e (200). Os parâmetros de ocupação do oxigênio na rede foram inalteráveis nos catalisadores CZA e PCZA, indicando menor mobilidade de O₂ na estrutura cristalina. A formação de cristais de Pd no catalisador PCZA pode ser associada a efeitos de interações fracas metal-suporte. O padrão de difração do catalisador PCZA indica natureza amorfa, embora os dados de difração tenham sido refinados, considerando estrutura monoclinica. O tamanho de cristalito do catalisador PCZT foi menor,

evidenciando a possível formação de estruturas intermetálicas de Pd-Cu, não tendo sido observadas diferenças apreciáveis entre a amostra tratada na temperatura ambiente e a amostra reduzida. Assim pode-se afirmar que foram encontrados nas amostras dois tipos de sítios ativos de Pd nas regiões (111) e (200) da rede, que podem apresentar diferentes níveis de exposição do sítio ativo e, portanto, apresentarem diferentes reatividades.

4.2. TEM, EDS E ANÁLISE COMPOSICIONAL

Complementando as análises de DRX *in situ* em relação ao tamanho do cristalito e à presença de partículas bimetálicas de Pd-Cu, surgem hipóteses a respeito da natureza das partículas bimetálicas eventualmente formadas, já que os sítios ativos para acetoxidação devem ser associados a ligas bimetálicas, com características atribuídas aos dois metais (YIN *et al.*, 2012), sendo possível que um dos metais promova a dispersão metálica do outro e o tamanho da partícula dependa da interação intermetálica. Uma análise inicial sobre a natureza e o tamanho das partículas bimetálicas foi realizada por microscopia eletrônica, conforme mostra a Figura 15. As partículas encontradas por HRTEM mostraram caráter nanoesferoidal com pequenas deformações, sendo algumas partículas maiores que as outras, com distribuição de tamanhos um tanto heterogênea. O catalisador PCZA continha partículas de tamanhos similares e formas bem distribuídas em torno do tamanho médio de partícula de 30 nm. Já o catalisador PCZT mostrou partículas não homogêneas, com tamanhos variando entre 20 e 60 nm. Além disso, observou-se que existem três regiões que apresentavam diferentes distribuições de tamanhos de partícula, entre 5 e 20 nm, 50 e 80 nm e uma região intermediária entre 30 e 42 nm.

As micrografias da Figura 16 mostram estruturas nanoesferoidais e irregulares com tamanhos entre 10 nm e 50 nm. Uma aproximação mais detalhada é mostrada na Figura 53, revelando a uniformidade das partículas e a natureza dos cristais, sendo indicadas as diversas direções dos planos cristalográficos. Nas nanoestruturas apresentadas, o parâmetro de célula mais notório é o parâmetro b , que representa os espaços recíprocos de 0,304 e 0,324 nm respectivamente, que são característicos de nanoestruturas de Pd-Cu (MA *et al.*, 2002).

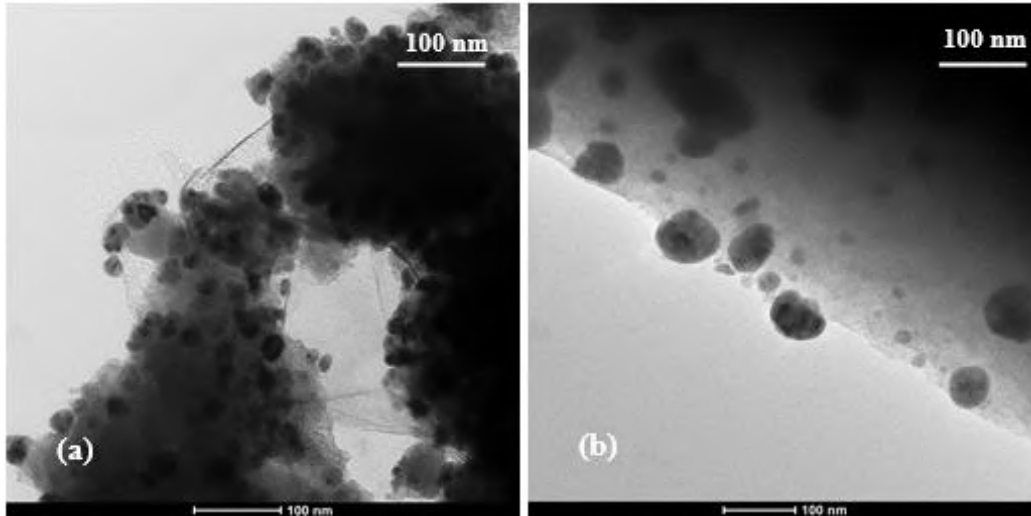


Figura 15. Micrografias das partículas de Pd-Cu encontradas nos catalisadores PCZA (a) e PCZT (b).
 Tipicamente, ligas de Pd-Cu apresentam menores distâncias no plano (111). No entanto, a distorção criada pelo suporte explica estas leves diferenças (BABER, *et al.*, 2010).

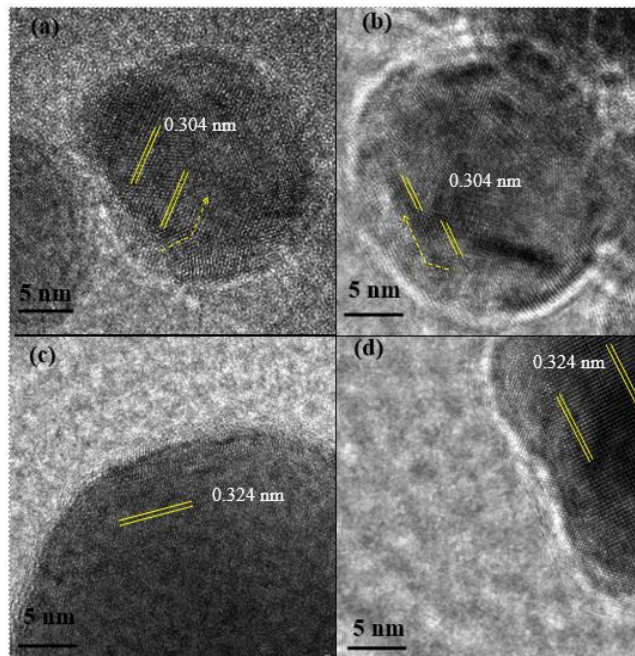


Figura 16. Micrografias de partículas selecionadas com diâmetros de 5 nm nos catalisadores PCZA (a,b) e PCZT (c,d).

Outro aspecto importante é a direção dos planos cristalográficos, que foram unidirecionados nos catalisadores PCZT, como mostrado na Figura 16c e Figura 16d, característicos de estruturas tetragonais com transições cúbicas. A estrutura do catalisador

PCZA, como mostrado na Figura 16a e Figura 16b, apresentou distorção da ZrO_2 nas bordas da partícula, por causa da presença da fase monoclínica. Com base na análise das imagens da Figura 17 e usando a transformada inversa de Fourier para o cálculo do espaço recíproco, confirmou-se a natureza das estruturas nanocúbicas de Pd-Cu. A Figura 17b mostra o plano (001), enquanto a Figura 17d mostra o plano (111). O arranjo estrutural sugere a presença de monocristais com estrutura cúbica de Pd-Cu (111).

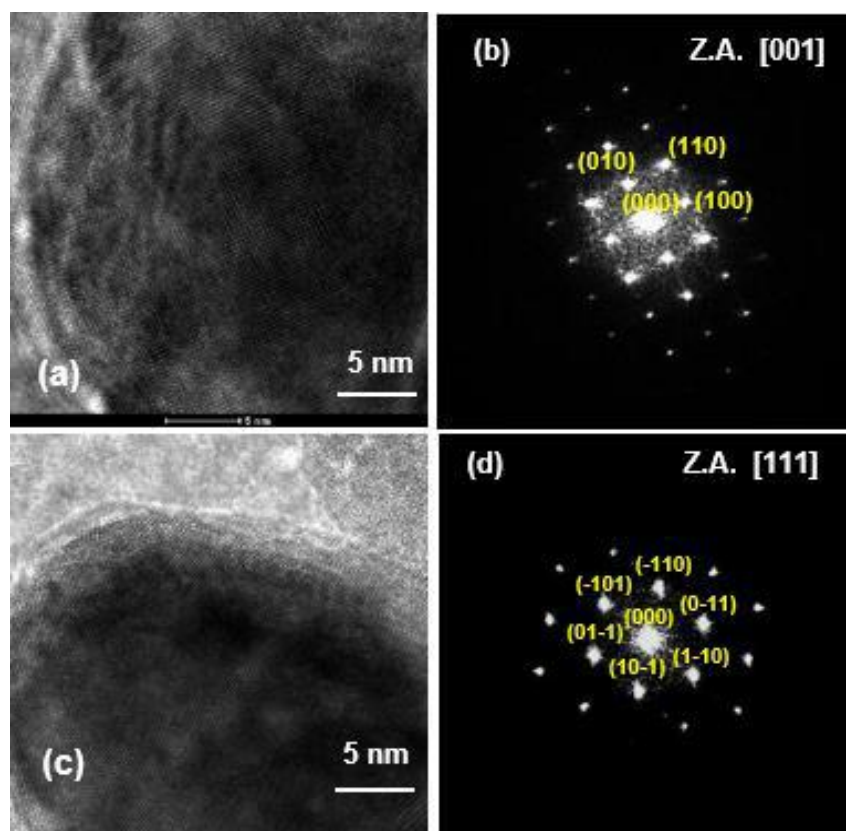


Figura 17. Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução e difração de elétrons de duas partículas na amostra PCZT nos planos (001) e (111).

O catalisador PCZA, mostrado na Figura 18, exibiu distorções, tornando-se uma estrutura com defeitos superficiais por conta da presença da fase monoclínica, que é uma estrutura assimétrica.

Os resultados da transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform (FFT)) revelaram que as partículas no catalisador PCZA estão aparentemente bem facetadas, tomando como base a distorção da estrutura da ZrO_2 , que neste caso mostrou natureza monoclínica.

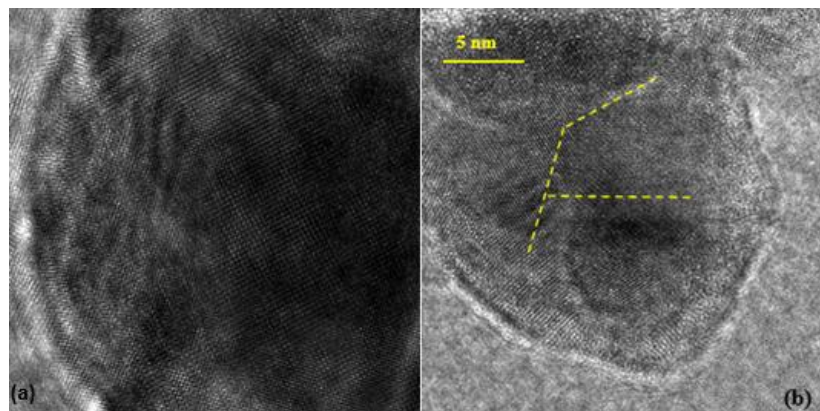


Figura 18. Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução para duas partículas no catalisador PCZA nos planos cristalográficos (001) e (111). As linhas amarelas indicam a direção dos planos. (a) PCZT (b) PCZA.

A composição destas partículas é mostrada na Figura 19 com auxílio da análise de EDS, realizada com as mesmas partículas da Figura 17a, Figura 17c e Figura 18b, respectivamente.

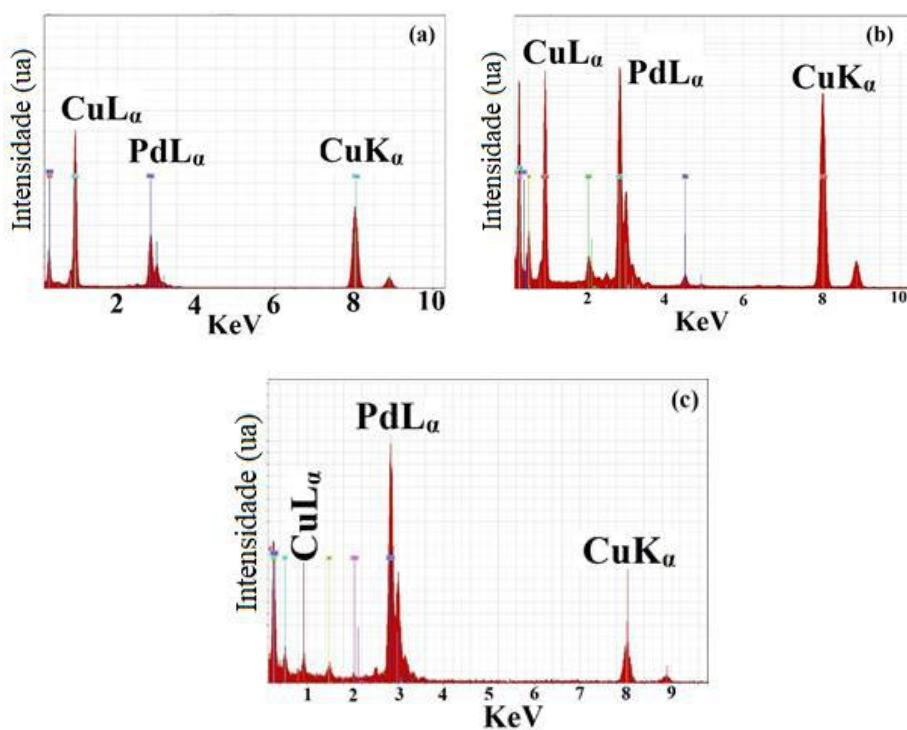


Figura 19. Espectros EDS das partículas da (a). Figura 17a, (b). Figura 17c e (c). Figura 18b.

Os espectros da Figura 19 sugerem a formação de espécies de Pd e Cu do tipo Cu_2Pd , Cu_3Pd e Cu-Pd , afiançando os resultados encontrados nas análises de DRX. Os espectros mostram diferentes razões molares de Pd/Cu e isto é atribuído aos efeitos de formação das nanoestruturas, já relatadas na literatura, considerando as variações da composição e da razão de Pd/Cu. Isto gera duas consequências: a primeira é que estas variações podem afetar as taxas de reação; a segunda é que as razões molares diferentes podem afetar a energia de adsorção do AcOH e do C_2H_4 e promover outros efeitos sinérgicos associados à diminuição da barreira energética entre as energias de ativação das reações de formação do VAM (MURZIN. 2011).

4.2.1. Análises químicas dos catalisadores de Pd-Cu

As estruturas bimetálicas de Pd foram analisadas por espectroscopia EDS em modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), como uma técnica complementar à de microscopia HRTEM, já que esta técnica permite observar o grau de aglomeração e a distribuição dos metais (YI *et al.*, 2005). A partir da composição atômica, podem-se obter preliminarmente fórmulas empíricas dos materiais. Os resultados das análises de EDS são exibidos na Figura 20 e na Tabela 15.

Existem diferentes estruturas de ZrO_2 modificadas, já que a razão atômica de Zr com o segundo metal (Al, Ti) foi diferente em cada caso. Materiais dopados e à base de ZrO_2 com outros metais normalmente são formados em condições que dependem da valência e tamanho do átomo adicionado (VALENTE *et al.*, 2009; PRINCE *et al.*, 2011). Isto é muito comum em materiais preparados pelos métodos clássicos de precipitação. No entanto, quando se usa o método sol-gel, a síntese destes materiais é mais fácil, embora a ligação entre os dois metais dependa do grau de oligomerização do segundo metal adicionado (GONZALEZ *et al.*, 2013).

Foram selecionadas as regiões 1 e 2 e coletados os dados de composição durante a análise simultânea de microscopia, isolando estas regiões e avaliando a composição elementar para Pd, Cu, O, Ti, Al e Zr. Os resultados obtidos por EDS revelaram que, no caso dos materiais dopados com titânia, foram formados óxidos mistos com proporções atômicas diferentes dos dois metais; no entanto, o suporte dopado com alumina manteve

uma proporção próxima a 1. Já os resultados de FRX da Tabela 15 revelaram proporções atômicas similares a 1, nas duas amostras.

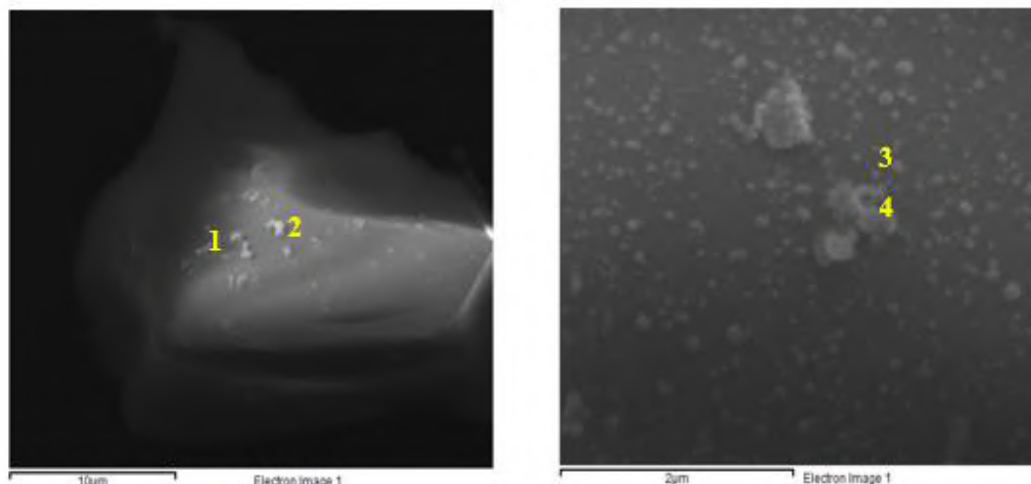


Figura 20. Micrografias de EDS das regiões selecionadas de análise: (a) PCZT e (b) PCZA.

Tabela 14. Resultados das análises de EDS da Figura 20 para as regiões selecionadas

<i>PCZT</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>média</i>	<i>PCZA</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>média</i>		
%W	O	40,70	38,73	39,72	%W	O	41,28	42,54	42,54
	Ti	13,34	14,04	13,69		Al	10,28	10,29	10,29
	Cu	1,15	1,21	1,18		Cu	1,52	1,07	1,07
	Zr	43,40	45,49	44,445		Zr	45,41	44,98	44,98
	Pd	1,40	0,53	0,97		Pd	1,51	1,12	1,12
%At	O	76,40	74,79	75,60	%At	O	73,78	74,26	74,26
	Ti	8,37	9,06	8,72		Al	10,89	11,75	11,75
	Cu	0,54	0,59	0,57		Cu	0,68	0,48	0,48
	Zr	14,29	14,41	14,35		Zr	14,24	13,9	13,90
	Pd	0,40	0,15	0,40		Pd	0,41	0,3	0,30
	Zr/Ti	1,65	Pd/Cu	0,71		Zr/Al	1,18	Pd/Cu	0,63
			Cu/Pd	1,41				Cu/Pd	1,60

PRINCE *et al.* (2009) observaram resultados similares, a partir da oligomerização da alumina em suspensão, ao adicionar um segundo metal. Houve um grau de substituição

maior de Zr na rede da alumina, provavelmente como consequência da formação de bohemita. Os resultados de fluorescência de raios X, apresentados na Tabela 15, apresentam razões molares similares dos dopantes e diferenças na razão molar Pd/Cu. Em contraste os resultados de difração da Figura 12 e os resultados de HRTEM das Figuras 18 e 19, evidenciaram a natureza dos óxidos mistos e a natureza das ligas bimetálicas de PdCu, garantindo que não houve segregação dos elementos no suporte. Já que é a natureza do suporte foi o que predeterminou a geometria das ligas bimetálicas e a orientação cristalográfica, repercutindo no grau de exposição do sítio ativo.

Amostra	Pd	Cu	Zr	O₂	Ti	Al	(Pd/Cu)_{Mol}	(Zr/n), n= Al, Ti	
PCZT	1,27	1,73	42,89	31,07	23,04	0,00	0,44	0,98	Zr/Ti
PCZA	1,72	2,70	49,92	31,26	0,00	14,40	0,38	1,03	Zr/Al

Como mostram as Tabela 14 e Tabela 15, os catalisadores avaliados apresentaram diferentes composições químicas de Pd e Cu. Finalmente, os resultados de EDS em modo STEM obtidos na microscopia HRTEM, permitiram visualizar a distribuição dos metais na estrutura, visando a distribuição e a concentração dos elementos em diferentes regiões das amostras, conforme mostra a Figura 21. Em condições de preparação similares, a composição dos metais ativos esperada deveria ser a mesma. No entanto, por conta da natureza dos suportes catalíticos, a incorporação depende da morfologia do suporte durante o processo de sonificação, obtendo-se mínimas diferenças na razão molar Pd/Cu em relação ao valor nominal. Os campos escuros nas regiões selecionadas mostraram distribuição uniforme de todos os elementos metálicos presentes nas amostras.

A amostra PCZT exibiu partículas ricas em Zr, com o mesmo nível de intensidade das partículas de titânio. O catalisador PCZA apresentou uma grande população de partículas distribuídas uniformemente no catalisador e uma baixa concentração de partículas de Zr.

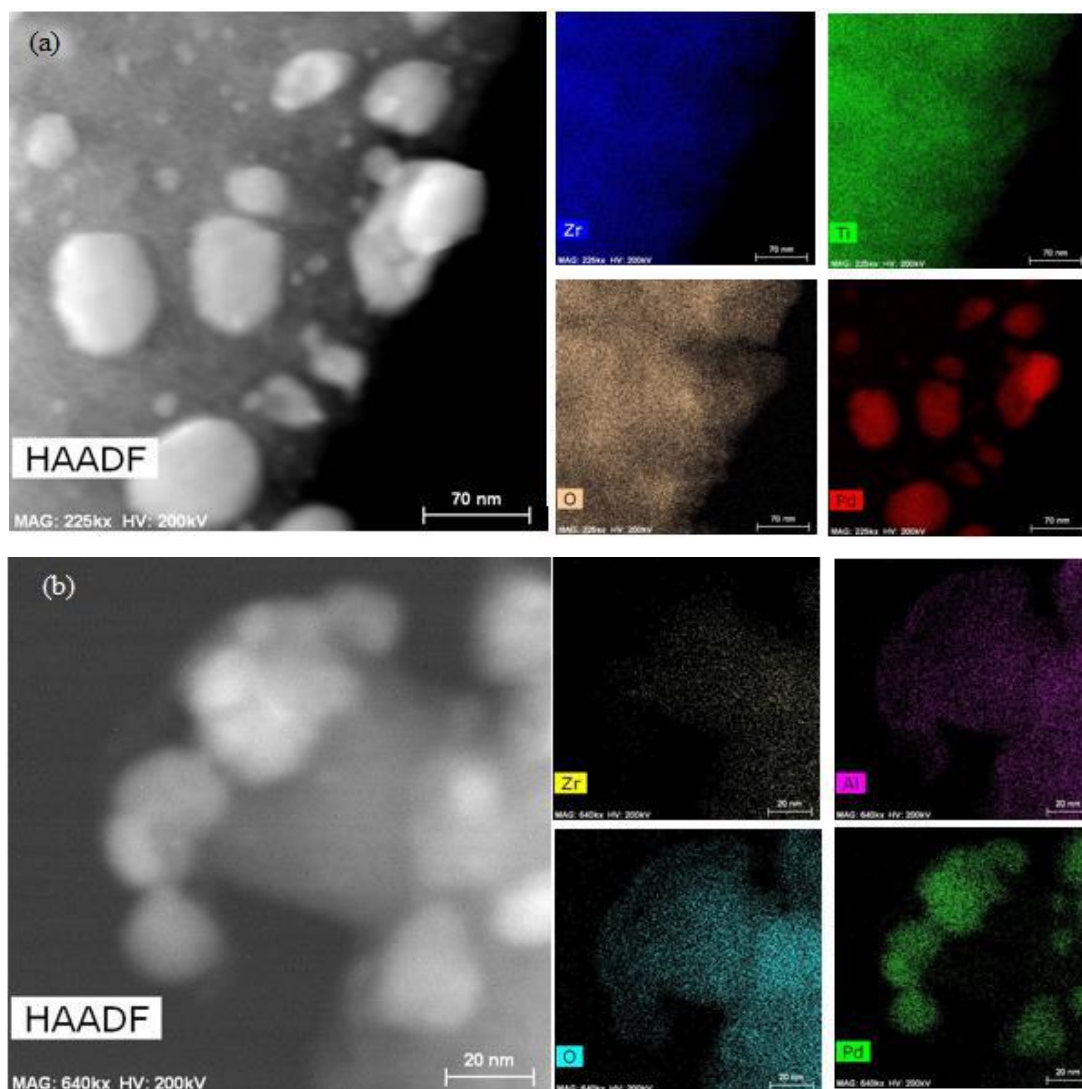


Figura 21. Mapeamento de campo escuro (HAADF) para elementos comuns (Pd, Zr, Al, Ti): PCZT (a), PCZA (b).

O mapeamento para Pd mostrou uma distribuição mais concentrada em pequenas ilhas, por conta de possíveis espécies de cobre, que permitiram formar nanoestruturas de Pd-Cu com morfologias diferentes. Por intermédio dos dados da composição química da análise de FRX, obtiveram-se as fórmulas empíricas para os catalisadores PCZT ($\text{Pd}_{0.5}\text{CuO}_{10}\text{Zr}_{1.97}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_8$) e PCZA ($\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{1.31}\text{O}_{15}\text{Zr}_4\text{Al}_{1.1}\text{O}_{1.1}$). A razão molar Pd-Cu define a geometria e a reatividade das partículas bimetálicas (MA *et al.*, 2002).

4.2.2. Conclusões Parciais

Na seção anterior foi estudada a morfologia e a composição dos catalisadores de Pd-Cu suportados em ZrO_2 modificada, por meio de técnicas de microscopia eletrônica de alta resolução e uso de procedimentos de transformada inversa de Fourier nas micrografias, com o intuito de desvendar a orientação dos planos cristalográficos. As estruturas de Pd-Cu suportadas sobre ZrO_2 modificada com Ti exibiram nanoestruturas mais ordenadas, com preferência de orientação cristalográfica unidirecional e tamanho de cristalito para a fase de Pd (111) menor. Já as estruturas bimetalicas de Pd-Cu suportadas sobre Zr modificada com Al^{+3} exibiram nanoestruturas com leves distorções e natureza quase amorfa, mostrando mais de uma direção nos planos cristalográficos. Por meio das análises de EDS em cada uma das regiões selecionadas dos catalisadores, foram encontrados três tipos de composições para Pd e Cu, o que é uma característica de ligas bimetalicas de natureza cúbica. Finalmente com auxílio das análises de alto contraste nas regiões selecionadas que continham partículas de Pd-Cu, foi possível determinar que nos catalisadores PCZT as concentrações de Pd foram maiores, indicando que o cobre promove menor segregação do metal ativo. No entanto, este comportamento não foi observado nos catalisadores PCZA, em que foram observadas pequenas *nanoilhas* com distribuições de Pd menos intensas, o que é um indicativo da possível segregação do Pd sobre o cobre, sem formação de liga Pd-Cu, isto implica que as diferenças de concentração do Pd nos catalisadores PCZA e PCZT pode influenciar na atividade catalítica e na distribuição dos produtos, a partir do conceito já explicado de sensibilidade estrutural. Neste sentido as interações fornecidas pelo suporte e pela modificação da zircônia, facilitou os processos de formação de ligas de PdCu no catalisador PCZT em relação ao catalisador PCZA, onde a concentração de Pd elementar foi fraca, indicando a possível formação de óxidos de PdO.

4.3. ANÁLISE DA TEXTURA DOS CATALISADORES, DA NATUREZA DOS SÍTIOS ATIVOS E DO NÚMERO DE SÍTIOS ATIVOS DISPONÍVEIS PARA REAÇÃO

4.3.1. Área específica BET

A textura dos catalisadores evidenciou a preparação de materiais mesoporosos com histerese, que foi mais pronunciada nos materiais contendo Al, como mostrado nas isotermas de adsorção da Figura 22.

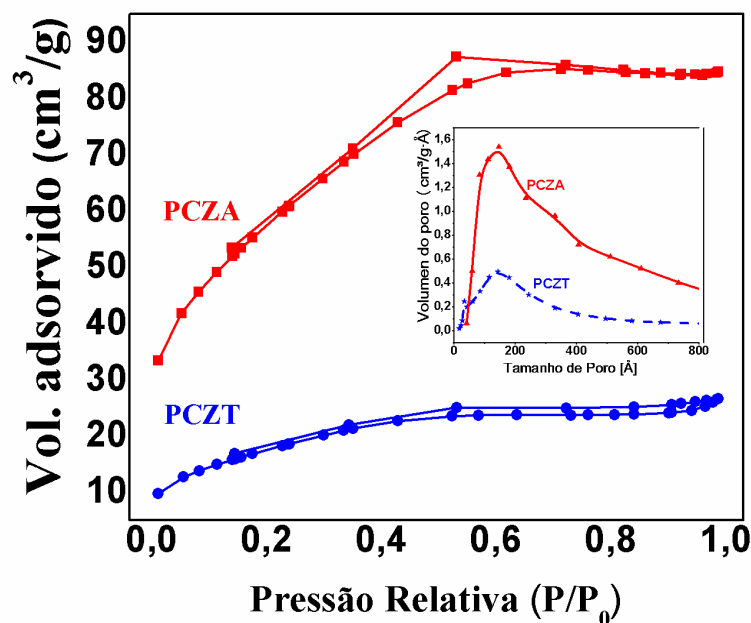


Figura 22. Isotermas de adsorção de N_2 e distribuição dos poros para os catalisadores PCZT e PCZA.

A Tabela 16 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores PCZT e PCZA:

Tabela 16. Propriedades texturais dos catalisadores			
Amostra	A (B.E.T) (m^2/g)	V_P cm^3/g	D_{poro} (BJH) nm
PCZT	61,4	0,03	2,67
PCZA	201,5	0,13	2,51

O catalisador PCZA apresenta microdeformações causadas pelo efeito da formação de boehmita durante a preparação do suporte e pela baixa cristalinidade, de maneira que a formação das ligas bimetálicas de Pd-Cu não ocorre sobre sistemas ordenados, mas de maneira aleatória, o que poderia ocasionar a histereses (VALENTE *et al.*, 2007). Estes materiais apresentaram maior área específica. Para a estrutura PCZT, os poros dos catalisadores mostraram distribuição uniforme com diâmetros de até 20 nm.

4.3.2. Resultados de análises de TPR, TPD e determinação dos sítios ativos.

Nesta seção serão analisados os efeitos da redutibilidade dos catalisadores mono e bimetálicos, com o objetivo de entender como a estrutura catalítica permitiu a formação de espécies metálicas de Pd-Cu e como, após o processo de redução e formação das espécies, o material potencializou o armazenamento de O₂. A reação de acetoxidação é promovida por grupos hidroxilas presentes na superfície do catalisador (YI *et al.*, 2005), assim como também pelo O₂ superficial adsorvido ou armazenado na estrutura (HUANG *et al.*, 2016). Em termos de interações eletrônicas, superfícies com alta capacidade de armazenamento de O₂ promovem propriedades como o *spillover* do H₂ em mecanismos de reação. A Figura 23 apresenta os perfis de redutibilidade das amostras contendo Pd e Cu.

A formação das vacâncias, para que ocorram os fenômenos de estocagem de O₂ e troca de elétrons, acontece após os processos de redução metálica. Foram observados quatro picos no catalisador CZA, sugerindo a presença de diferentes tipos de espécies de cobre, como Cu⁺² em solução sólida a 323 e 314 °C, CuO mássico a 381 °C e nanopartículas de CuO altamente dispersos a 175 °C no catalisador CZT (STACCHIOLA *et al.*, 2015; ANZURES *et al.*, 2015; KIKUGAWA *et al.*, 2017; CHARY *et al.*, 2005).

O consumo de H₂ nos catalisadores bimetálicos foi muito menor, devido ao Pd exposto na superfície; possivelmente por causa do método de preparação, as partículas de Pd estavam na forma metálica na temperatura ambiente. Os perfis de TPR sugerem que a estrutura cúbica de Pd-Cu na amostra PCZT promoveu a redução do paládio sob baixas temperaturas, sendo observado o início da redução a 46 °C.

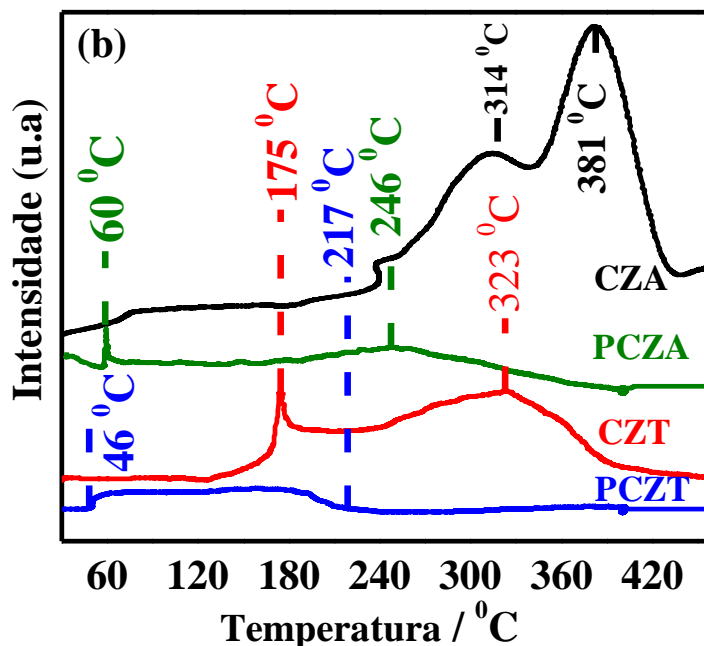


Figura 23. Perfis de TPR dos catalisadores CZT, CZA, PCZT e PCZA. Condições de 1.5% H₂/Ar, taxa de aquecimento de 10 °C/min e estágio isotérmico a 650 °C por 1 h.

A amostra PCZA exibiu redução de Pd a 60 °C e um pico de redução em 246 °C, atribuído provavelmente a partículas de Pd isoladas do suporte ZrO₂-Al³⁺ (MIERCZYNSKI *et al.*, 2017). Por outro lado, a amostra PCZT mostrou um pico de redução, desde 60 °C até 246 °C, sugerindo fortes interações metal-suporte e redução das espécies Pd-Cu sob baixas temperaturas (BATISTA *et al.*, 2001). A causa principal pela qual o catalisador bimetálico apresentou uma redução da menor temperatura está relacionada ao fato de que as partículas de Pd sobre Cu são muito pequenas, quando comparadas com as partículas de cobre, facilitando a migração (BATISTA *et al.*, 2001). A natureza dos picos de redução nas amostras está associada à migração de hidrogênio, desde a interface das espécies de CuO até as espécies bimetálicas de Pd-Cu (MCCUE *et al.*, 2015; BATISTA *et al.*, 2001). Os resultados dos ensaios de TPD com CO da Figura 24 mostraram perfis que permitem explicar a dessorção das moléculas de CO dos sítios ativos e, assim, avaliar os fenômenos de adsorção-dessorção do AcOH nos sítios ativos. A Figura 24 mostra os perfis de TPD dos catalisadores bimetálicos PCZT e PCZA. Foram realizados testes em branco como referência de dessorção.

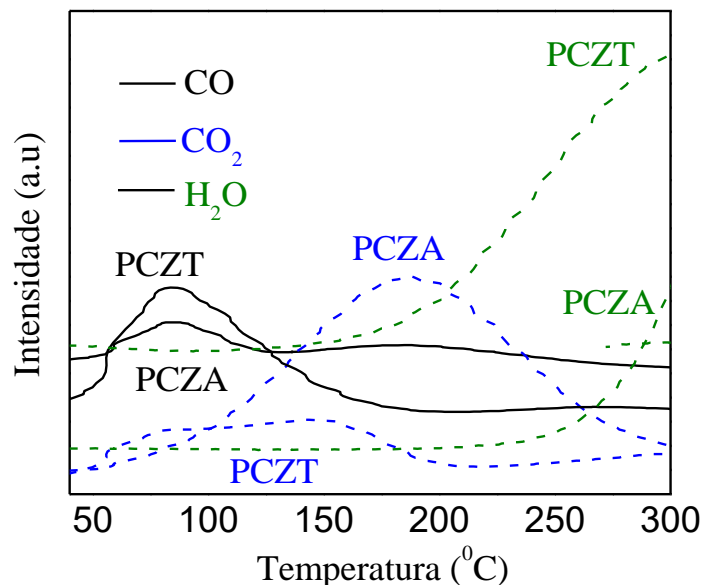


Figura 24. Perfil de TPD de desorção de CO: 0.3 g de catalisador a 1,013 bar e na faixa entre 30 e 300 °C.

Formou-se um pico máximo de desorção em torno de 70 °C, que correspondeu a CO adsorvido em Pd⁰ metálico (HAN *et al.*, 2005). No caso do catalisador PCZA, o pico de desorção pode ser atribuído à desorção nos sítios de Cu⁺², em concordância com os resultados de TPR da Figura 60, onde vários picos de redução de cobre no catalisador PCZA foram atribuídos a diversas espécies de cobre (CuO, Cu₂O₃). Em relação à desorção do CO₂ formado no processo, os picos apresentaram formas e tendências diferentes. Dois picos de desorção foram encontrados no catalisador PCZT a 80 e a 150 °C, enquanto no catalisador PCZA foi encontrado apenas um pico a 180 °C. Os picos de desorção são diferentes nos catalisadores em função dos fenômenos de acoplamento e desorção dos produtos.

4.3.3. Acetoxidação

A formação do CO durante o processo de acetoxidação pode ser atribuído ao acoplamento de AcOH com grupos CH₃ e grupos COOH, com a posterior reação destes grupos com grupos O-O na superfície do catalisador, que então são convertidos a grupos

CO (NEUROCK *et al.*, 1996). Isto significa que superfícies com maior oxigenação podem promover maior dessorção de CO. Por outro lado, quando a estrutura tem menor quantidade de O₂ superficial, estes grupos metila se transformam em CO₂ (DAVIS *et al.*, 1991).

A combustão de AcOH promove a formação de radicais CH₃ e COOH que transformam-se em CO e hidroxilas devido ao oxigênio sub-superficial (WEI *et al.*, 2014). Em contraste, quando a quantidade de oxigênio sub-superficial na rede é baixa, os grupos metila tendem a formar CO₂ (DAVIS,1991), conforme mostram as Equações (63-65):



HAN *et al.* (2005) mostraram que a presença de Au no catalisador comercial de Pd-Au inibiu a decomposição do AcOH e do C₂H₄. No entanto, com a presença de cobre nos catalisadores Pd-Cu, observaram-se efeitos diferentes. As espécies CuO_x, que fornecem O₂ na rede cristalina, e grupos hidroxila da ZrO₂ permitem a desidrogenação do acetato de vinila hidrogenado (HUANG *et al.*, 2016). Quando a interface de cobre com o suporte não interage com o Pd, pode-se favorecer a formação de subprodutos, como a acetona e o CO₂, formado usualmente nos sítios isolados de cobre. A Tabela 17 exhibe o consumo de H₂, CO e O₂ nos três processos de temperatura programada expostos anteriormente, bem como a área específica, volume de poro e diâmetro de partículas medidos por diferentes técnicas.

Tabela 17. CO dessorvido no ensaio de TPD, H₂ consumido no ensaio de TPR e resultados de caracterização das técnicas de temperatura programada.

Amostra	umols CO	umols H ₂	% Red ^{Pd}	umols O ₂ /gcat	Pd* _{TPD} (nm)	Pd _{DRX} (nm)	Pd _{TEM} (nm)	A(B.E.T) (m ² /g)	V _P (BJH) cm ³ /g
PCZT	4,35	3,6	16,84	272	2,87	1,5	5	61,4	0,03
PCZA	4,28	5,6	26,2	155	3,03	11,9	5,9	201,5	0,13

* Calculado a partir da equação 48 (Capítulo 2, Pág. 75)

Dados de quimissorção		
Amostra	m ² /g _{metal}	mols de Pd
PCZT	47,8	7,50E-04
PCZA	30,23	6,30E-04

HANRIEDER *et al.* (2015) mostraram que, nas condições de reação, o tamanho de partícula decresceu de 4 para 2 nm. Resultados similares foram reportados em outros estudos da disponíveis na literatura (HAN *et al.*, 2005). JESCHKE *et al.* (2014) mostraram que o aumento do tamanho de partícula do Pd diminuiu significativamente a produtividade do VAM.

Os catalisadores suportados em ZrO₂ mostraram diferenças pouco significativas no tamanho de partícula, em concordância com os resultados de HRTEM. As pequenas diferenças no tamanho de partícula foram associadas à orientação dos cristais de Pd-Cu. Em relação ao consumo de H₂, este foi maior para os catalisadores PCZA, indicando que as distorções nesta estrutura dificultam a redução metálica, embora os resultados de TPR mostram temperaturas de redução menores, é provável que espécies de cobre estejam sendo reduzidas simultaneamente junto com o paládio.

4.4. ESTABILIDADE TÉRMICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS CATALISADORES DE COBRE: EFEITO DA ESTRUTURA MONOMETÁLICA E MORFOLOGIA

A estrutura do catalisador monometálico de cobre apresenta características térmicas e morfológicas que influenciaram as interações com Pd durante a formação da liga bimetálica Pd-Cu. A Figura 25 exibe os resultados de termogravimetria e de análise térmica diferencial dos catalisadores contendo cobre (CZA e CZT). Estes resultados evidenciaram mudanças estruturais. Durante a decomposição térmica, os materiais apresentaram perda de água, grupos OH e eliminação de fragmentos alcóxidos presentes no suporte, como consequência do método de preparação (VALENTE *et al.*, 2009; PRINCE *et al.*, 2011). A perda de massa variou entre 20 e 40%, com picos endotérmicos a 72 °C e 90 °C.

A amostra CZT exibiu dois picos endotérmicos a 430 e 640 °C, que são atribuídos à modificação estrutural e a decomposição térmica em temperaturas superiores. Por outro lado, a amostra CZA evidenciou dois picos endotérmicos a 191,2 e 342 °C, devido à instabilidade causada pela incorporação de Cu⁺² na estrutura da ZrO₂ modificada (BHATTACHARYA *et al.*, 1996).

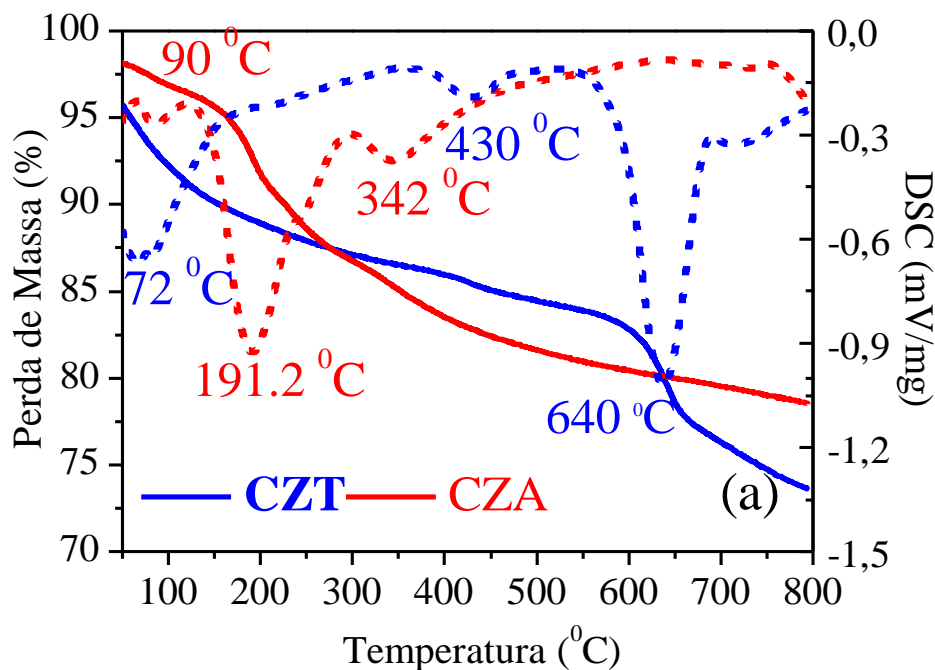


Figura 25. Resultados de TGA e DTA dos catalisadores contendo cobre sem calcinar.

A morfologia dos materiais contendo cobre depende da natureza das mudanças térmicas. Estas mudanças determinam a disposição e organização dos cristais, em termos de energia superficial durante a formação de óxidos mistos (PAULIDOU, 2005). As imagens dos catalisadores monometálicos e das ligas bimetálicas Pd-Cu são mostradas na Figura 26, indicando morfologias nanoesferoidais causadas pela implosão de bolhas de líquido durante o processo sonoquímico e posterior calcinação (BANG *et al.*, 2010). Os catalisadores suportados na Zircônia modificada com Ti, mostrados nas Figura 26a e Figura 26b, exibiram morfologia nanoesferoidal ordenada. Conforme mostram os resultados de difração da Figura 12 estes materiais apresentaram estruturas cúbicas com deformações. Os catalisadores suportados na Zircônia modificada com Al (Figuras 26c e 26d) exibiram morfologia nanoesferoidal, antes da adição de Pd. Após adição de Pd por sonicação, a cristalinidade foi reduzida, sofrendo uma mudança na morfologia, causada pela formação de ligas bimetálicas de Pd-Cu que exibem partículas pequenas (PEI *et al.*, 2017).

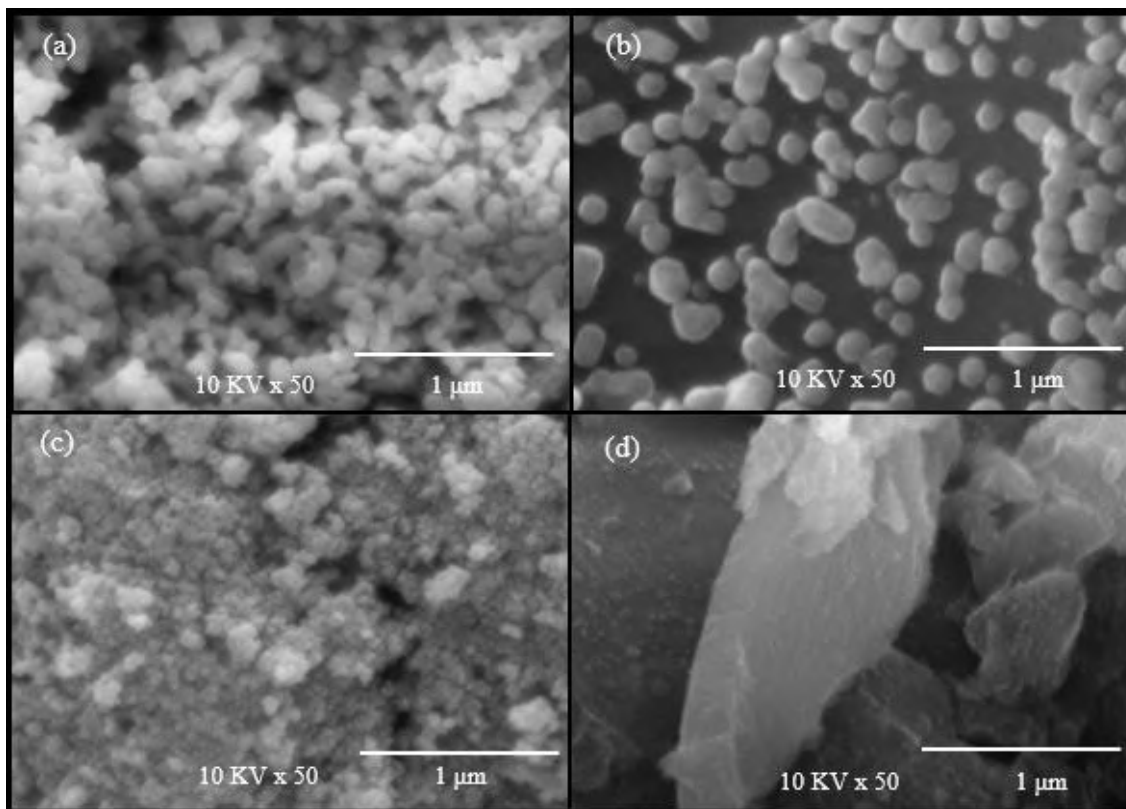


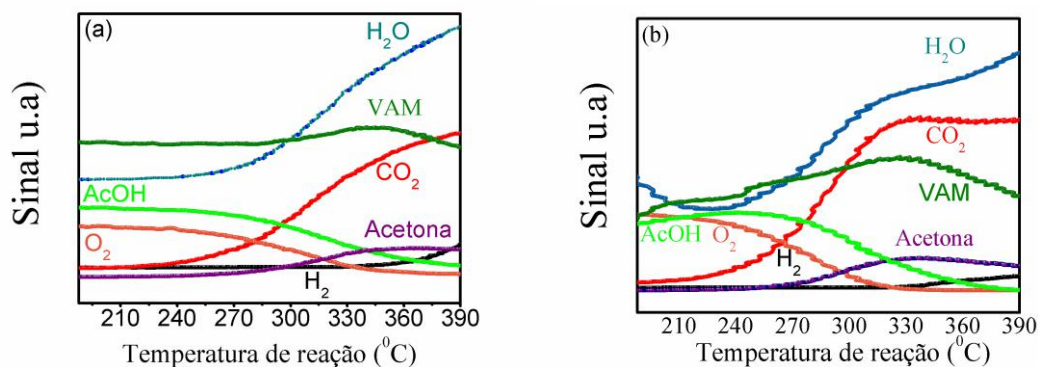
Figura 26. Micrografia eletrônica de varredura dos catalisadores contendo paládio e cobre: CZT (a), PCZT (b), CZA (c) e PCZA (d).

4.4.1 Conclusões Parciais

Nesta seção foram observados os efeitos da formação de Pd sobre estruturas de Cu suportadas em ZrO_2 modificada, para a formação de ligas bimetálicas de Pd-Cu. A formação destas estruturas facilitou a redução metálica das espécies por efeitos associados à exposição dos sítios ativos. A análise de morfologia revelou materiais nanoordenados no catalisador PCZT e materiais quase amorfos de baixa cristalinidade no catalisador PCZA. A dinâmica da dessorção foi diferente nos catalisadores, indicando que o catalisador PCZA promoveu a combustão, devido à formação do CO_2 no sítio ativo, durante a dessorção do CO. Em termos de estabilidade, as estruturas suportadas em ZrO_2 e modificadas com Ti^{+4} exibiram maior perda de massa, atribuída à instabilidade da estrutura pela presença de *clusters* de cobre de diferente natureza. Isto provavelmente facilitou a inserção de Pd na estrutura e promoveu a formação de ligas bimetálicas de Pd-Cu com distribuição de poros de menor tamanho.

4.5. ESTUDOS DE REATIVIDADE QUÍMICA PARA A REAÇÃO DE ACETOXIDAÇÃO: EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS NA REAÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA.

Existem duas regiões de redução metálica para as espécies de Pd-Cu. Quando a redução é feita a alta temperatura, acima de 300 °C, obtêm-se partículas de Pd reduzidas provenientes do óxido PdO. Quando o Pd foi adicionado, houve diminuição da temperatura de redução, mostrando picos mais largos e com menor altura, o que é indicativo de uma interação bimetálica destas partículas, pelos efeitos causados na redutibilidade do catalisador bimetálico (CAI *et al.*, 2016). Assim, duas temperaturas importantes para redução destas espécies foram 258 °C e 400 °C, de acordo com os resultados de TPR da Figura 23. Os resultados dos ensaios de reação a temperatura programada (TPSR) da Figura 27 mostraram a formação dos produtos principais, tais como H₂O, VAM, CO e CO₂, com o consumo simultâneo do AcOH, C₂H₄ e O₂. Os catalisadores foram reduzidos a 258 °C e 400 °C com o objetivo de avaliar os efeitos das espécies metálicas de Cu e Pd sobre o processo. Usualmente em processos de acetoxidação, é necessário um tempo de estabilização longo para iniciar a reação e promover a formação de intermediários do AcOH (HANRIEDER *et al.*, 2015). Além disso, camadas de H₂O podem ser formadas durante a reação. Como o consumo do C₂H₄ na reação foi baixo, isso talvez possa ser atribuído a efeitos de baixa cobertura de etileno sobre o Pd, que é dependente da pressão de operação do reator (HAN *et al.*, 2005).



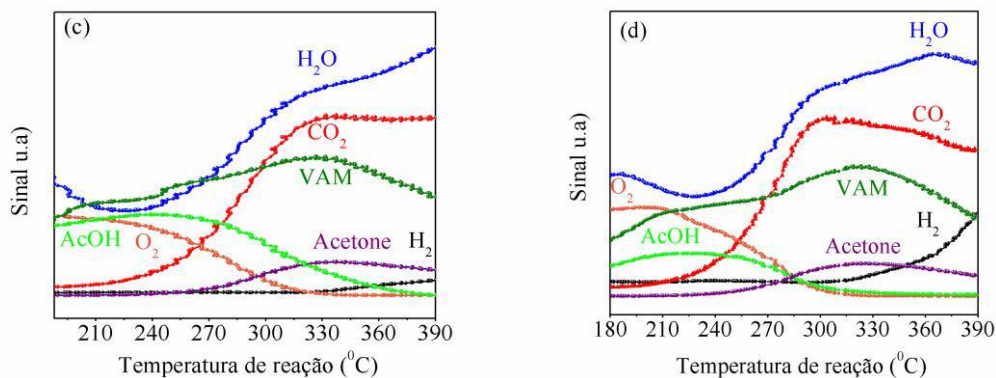


Figura 27. Resultados dos testes de temperatura programada de reação superficial nos catalisadores PCZT e PCZA reduzidos sob 258 °C e 400 °C.

Os catalisadores revelaram diferenças significativas quando foram reduzidos a 258 °C. A estrutura do catalisador PCZT reduzido a 258 °C (Figura 27a) mostrou que a reação começou a 250 °C com consumo de O₂, AcOH e C₂H₄ e formação predominante de CO, CO₂ e VAM. A formação de H₂O foi associada ao acoplamento do AcOH, formação do VAM e combustão dos reagentes, de acordo com as Equações (66) e (67).



O VAM foi formado a 350 °C. Em seguida, foi observada queda na formação de CO₂ e H₂O. Simultaneamente, foi formada a acetona a partir de 200 °C, sugerindo a ocorrência de oxidação parcial e reação inversa de deslocamento gás-água (HAN *et al.*, 2005). Por outro lado, o catalisador PCZA, reduzido a 258 °C (Figura 27c), causou maior consumo de O₂ e consumo total de AcOH até 200 °C, com formação simultânea de CO₂ e H₂O. Os testes de TPSR mostraram que há significativamente maior formação de VAM com o catalisador PCZT, com máximo em 330 °C e aumento da formação de CO₂, H₂O e H₂ até 400 °C. Os catalisadores reduzidos a 400 °C (Figura 27b e Figura 27d) mostraram maior reatividade a temperaturas mais baixas, sugerindo maior atividade, que pode ser atribuído a espécies de Cu⁺² que participam da reação. Neste caso, o fator eletrônico, causado pelas espécies de Cu⁺²/Cu⁰ e pela liga Pd-Cu, favoreceu a formação preferencial do VAM. No

entanto, a taxa de formação de H_2 aumentou em relação aos catalisadores reduzidos a 258 °C, devido à desidrogenação excessiva nos sítios ativos de Cu^{+2} (XU *et al.*, 2009).

4.5.1. Formação do VAM como função da temperatura de reação, velocidade espacial e catalisador sobre catalisadores de PdCu

Os catalisadores testados na reação de acetoxidação do C_2H_4 foram PCZT e PCZA. Foram realizados separadamente testes preliminares com os catalisadores monometálicos de cobre (CZT, CZA), com os suportes catalíticos (ZT, ZA) e no reator vazio, com o intuito de verificar a reatividade do suporte, do catalisador monometálico e da fase gasosa sem catalisador. A seletividade em conversões baixas foi de 98% na maioria dos experimentos e caiu até 2% a 180 °C. Nas Tabelas 18, 19 e 20 são mostrados os valores das frações molares na saída do reator para as três condições da velocidade espacial, como função da temperatura de reação. O índice superior da temperatura indica o catalisador utilizado. A produtividade foi baixa, considerando as condições de saturação do AcOH e pressão do sistema.

Tabela 18. Frações molares na saída do reator: PCZT e PCZA: 15,92 (m^3/hkg_{cat})

T^{PCZT}	AcOH	VAM	CO	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄
150	7,36E-02	1,08E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,10E-01	8,20E-01
	7,37E-02	9,79E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,20E-01	8,10E-01
	7,46E-02	9,39E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,10E-01	8,10E-01
180	7,89E-02	1,51E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,10E-01	8,10E-01
	7,53E-02	1,22E-05	0,00E+00	0,00E+00	9,00E-02	8,30E-01
	7,68E-02	1,20E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,00E-01	8,30E-01
200	8,24E-02	7,69E-06	9,03E-04	6,55E-03	1,00E-01	8,10E-01
	8,09E-02	1,54E-05	1,50E-03	2,08E-02	9,00E-02	8,10E-01
	8,65E-02	2,02E-05	2,61E-03	2,84E-02	0,00E+00	8,80E-01
T^{PCZA}	AcOH	VAM	CO	CO ₂	O ₂	C ₂ H ₄
150	8,18E-02	7,62E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,30E-01	7,90E-01
	7,97E-02	7,58E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,30E-01	7,90E-01
	8,43E-02	8,08E-05	0,00E+00	0,00E+00	1,10E-01	8,10E-01
180	7,67E-02	1,21E-04	2,32E-04	9,16E-04	1,30E-01	7,90E-01
	7,78E-02	1,29E-04	2,15E-04	1,03E-03	1,20E-01	8,00E-01
	7,67E-02	1,16E-04	2,03E-04	9,86E-04	1,30E-01	8,00E-01
200	6,80E-02	1,86E-05	1,96E-03	1,66E-02	1,10E-01	8,00E-01
	6,43E-02	2,38E-05	2,06E-03	2,91E-02	1,10E-01	8,00E-01
	5,80E-02	2,52E-05	2,59E-03	4,59E-02	1,10E-01	7,90E-01

Tabela 19. Frações molares na saída ao reator: PCZT e PCZA: 22,8 (m³/hkg_{Cat}).

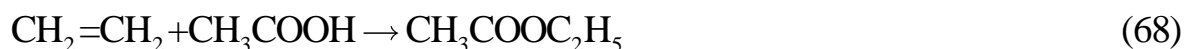
T^{PCZT}	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO</i> ₂	<i>EAM</i>	<i>Acetona</i>	<i>O</i> ₂	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄
150	9,5E-02	2,0E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	1,2E-01	7,8E-01
	8,9E-02	2,0E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	1,2E-01	7,9E-01
	8,9E-02	1,6E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	1,2E-01	7,9E-01
180	9,0E-02	2,8E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	1,1E-01	8,0E-01
	9,0E-02	2,3E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	9,0E-02	8,2E-01
	9,0E-02	2,3E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	1,0E-01	8,1E-01
200	8,2E-02	0,0E+00	8,3E-04	6,0E-03	0,0E+00	7,0E-02	9,0E-02	7,5E-01
	8,2E-02	0,0E+00	1,4E-03	1,9E-02	0,0E+00	7,0E-02	8,0E-02	7,4E-01
	8,3E-02	0,0E+00	2,2E-03	2,4E-02	0,0E+00	7,0E-02	7,0E-02	7,5E-01
T^{PCZA}	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO</i> ₂	<i>EAM</i>	<i>Acetona</i>	<i>O</i> ₂	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄
150	1,2E-01	6,9E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	1,2E-01	7,6E-01
	9,0E-02	4,2E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	1,2E-01	7,9E-01
	9,0E-02	3,5E-05	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	1,2E-01	7,9E-01
180	7,8E-02	7,3E-05	2,2E-02	6,2E-02	0,0E+00	0,0E+00	1,2E-01	7,2E-01
	7,4E-02	5,0E-05	3,0E-02	5,5E-02	0,0E+00	0,0E+00	1,2E-01	7,2E-01
	7,4E-02	3,5E-05	3,1E-02	5,5E-02	0,0E+00	0,0E+00	1,1E-01	7,3E-01
200	3,3E-02	0,0E+00	1,2E-03	8,7E-03	4,9E-04	6,0E-02	6,0E-02	8,4E-01
	3,3E-02	0,0E+00	2,0E-03	2,8E-02	4,8E-04	5,0E-02	6,0E-02	8,2E-01
	3,2E-02	0,0E+00	3,2E-03	3,5E-02	4,7E-04	5,0E-02	6,0E-02	8,2E-01

Tabela 20. Frações molares na saída do reator: PCZT e PCZA: 15,06 (m³/hkg_{Cat}).

T^{PCZT}	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i> ₂	<i>Acetona</i>	<i>O</i> ₂	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄
150	0,2319	0,02719	0	0	0,41	0,33
	0,2398	0,02722	0	0	0,4	0,33
	0,2396	0,02596	0	0	0,4	0,33
180	0,2402	0,000113	0	0,04	0,39	0,33
	0,2411	0,000108	0	0,04	0,39	0,33
	0,2411	9,78E-05	0	0,04	0,39	0,33
200	0,2488	0,000125	0,001375	0	0,41	0,34
	0,2473	0,000119	0,002885	0	0,41	0,34
	0,2473	0,000119	0,002885	0	0,41	0,34
T^{PCZA}	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO</i> ₂	<i>O</i> ₂	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄
150	0,05067	2,2E-05	0	0	0,5	0,45
	0,05158	1,64E-05	0	0	0,5	0,44
	0,05283	1,41E-05	0	0	0,5	0,45
180	0,04137	4,43E-05	0,05128	0,1466	0,4	0,36
	0,0417	4,88E-05	0,07134	0,1288	0,4	0,36
	0,04127	4,76E-05	0,07117	0,1285	0,4	0,36
200	0,05001	5,32E-05	0,002755	0,01998	0,48	0,44

0,0006339	6,81E-05	0,005693	0,07914	0,59	0,32
0,0002866	6,76E-05	0,00878	0,0956	0,56	0,33

Os resultados experimentais revelaram que, para velocidades espaciais maiores, promoveu-se a formação de subprodutos como acetato de etila (EAM) e acetona. Da mesma forma, para velocidades espaciais menores, a degradação do AcOH em acetona ocorre por possíveis efeitos de mínima saturação, que limita o acoplamento e promove a combustão do AcOH para formar acetona e CO₂. Na máxima condição de saturação (63 °C) e máxima velocidade espacial, a formação do EAM ocorre devido ao suporte ZrO₂, conforme mostra a Equação (68):



O EAM foi formado nos sítios ácidos da ZrO₂, constituindo uma reação paralela (GASPAR *et al.*, 2010). Neste caso, o AcOH reagiu nos sítios isolados do Pd/ZrO₂ através de rotas de desidrogenação. A formação de CO₂ ocorreu após 180 °C, simultaneamente com a formação de acetona, CO e de outros subprodutos. A Tabela 21 mostra as conversões dos reagentes nas três condições testadas do Planejamento Experimental I.

Tabela 21. Conversões dos reagentes para as três condições testadas da velocidade espacial em função da temperatura de reação.

T	15,06 (m ³ /hkg _{Cat})						15,92 (m ³ /hkg _{Cat})					
	PCZT			PCZA			PCZT			PCZA		
	X-Et	X-AcOH	X-O ₂	X-Et	X-AcOH	X-O ₂	X-Et	X-AcOH	X-O ₂	X-Et	X-AcOH	X-O ₂
150	3,7	5,0	3,8	3,1	18,7	1,8	5,7	11,1	5,5	14,4	17,0	4,7
	3,1	5,0	3,5	3,4	18,4	1,8	5,5	11,0	5,8	14,5	16,8	4,3
	3,6	5,2	3,5	3,3	18,3	1,6	5,2	11,2	5,8	14,6	16,6	4,2
180	3,6	4,3	5,3	1,2	17,9	1,5	1,4	6,5	15,9	16,3	19,9	7,5
	3,9	4,5	5,3	1,7	17,3	1,5	1,5	6,3	15,5	16,2	20,1	7,5
	3,7	4,7	5,3	1,5	18,0	1,5	1,2	6,3	15,7	16,3	20,3	7,5
200	3,5	6,3	3,4	39,6	72,1	68,6	9,0	6,3	50,0	14,0	33,0	17,7
	3,7	6,1	3,9	39,6	72,2	68,4	8,5	6,6	50,2	13,8	32,6	17,7

3,7 6,4 3,8 39,3 72,6 68,4 8,6 6,9 50,2 14,9 32,5 18,0

$22,8 (m^3/hkg_{Cat})$						
<i>PCZT</i>			<i>PCZA</i>			
<i>T</i>	<i>X-Et</i>	<i>X-AcOH</i>	<i>X-O2</i>	<i>X-Et</i>	<i>X-AcOH</i>	<i>X-O2</i>
150	4,7	15,0	2,6	3,4	4,0	1,8
	4,8	15,2	2,1	3,7	3,8	1,6
	4,8	14,3	1,8	4,5	3,4	2,1
180	19,5	6,9	6,8	7,0	7,3	2,7
	18,6	6,5	6,1	7,0	8,0	2,7
	19,4	6,4	6,1	7,0	7,7	2,8
200	6,1	62,8	23,5	12,8	13,7	57,3
	6,6	62,3	22,6	12,8	14,2	58,1
	6,4	61,6	23,0	12,9	14,1	58,0

Os resultados revelaram que, na velocidade espacial de $(15,92 m^3/hkg_{Cat})$, as conversões foram moderadas. As conversões de O_2 sob pressão atmosférica costumam ser baixas (YI *et al.*, 2005); no entanto, estes valores foram maiores que aqueles obtidos com o catalisador comercial à base de Pd-Au, para o qual foram reportadas conversões menores ao 4% (HAN *et al.*, 2005). As Figuras 28 ,29 e 30 mostram as conversões do etileno, do AcOH e do O_2 para os catalisadores PCZT e PCZA sob 150, 180 e 200 °C.

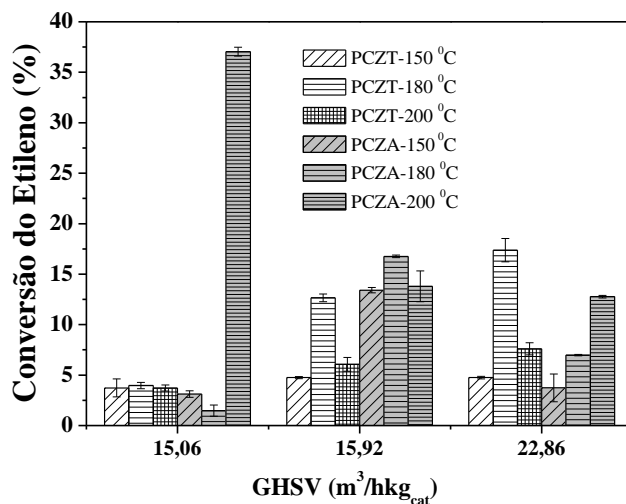


Figura 28. Conversão do etileno como função da temperatura para as três velocidades espaciais testadas.

Para as condições de pressão atmosférica, a cobertura dos sítios ativos com o C_2H_4 e o AcOH foram muito baixas (KUNUGI *et al.*,1970), especialmente para o etileno, com

conversão máxima de 19% a 180 °C para o catalisador PCZT, associada à combustão do etileno. Para o catalisador PCZA, a conversão máxima foi de 17%, sendo que a conversão decresceu com o aumento da velocidade espacial. Esta tendência ocorreu devido à diminuição do tempo de residência e ao menor contato entre as fases gás-sólido, limitando assim a adsorção do etileno e de AcOH sobre os sítios ativos. Usualmente nas condições de pressão atmosférica, as velocidades espaciais usadas são baixas, já que para altos valores, a formação do VAM é acompanhada pela combustão do etileno, limitando os processos de acoplamento e diminuindo a seletividade (CHEN *et al.*, 2008).

A Figura 29 apresenta os resultados de conversão para o AcOH. A conversão do AcOH nas temperaturas moderadas é baixa.

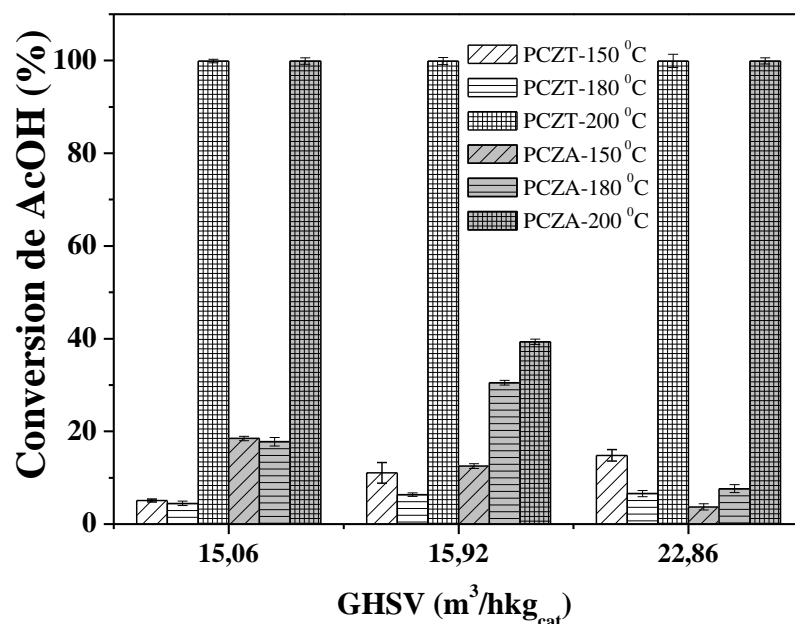


Figura 29. Conversão do AcOH como função da temperatura para as três velocidades espaciais testadas.

Na dinâmica da adsorção do AcOH, há etapas de desidrogenação e formação de monômeros com Pd. No caso do catalisador comercial de Pd-Au/SiO₂, a estabilidade dos sítios ativos depende da carga catiônica do potássio presente no catalisador comercial. No entanto, para o sistema estudado sugere-se que esta dinâmica também ocorre sobre *clusters* de Pd-Cu que contribuem com outros efeitos sinérgicos, de doação de elétrons e hidroxilas,

e que participam da reação, como foi relatado por HUANG *et al.* (2016). As conversões do AcOH foram baixas até 180 °C. Em 200 °C, a seletividade caiu por conta da formação de CO₂, CO, acetona e acetato de etila, ocorrendo fenômenos de desidrogenação e combustão do AcOH (CAO *et al.*, 2015). A conversão do O₂ é mais fácil de acompanhar durante a reação já que, de acordo com vários estudos mecanísticos, a reatividade para o VAM depende da formação de intermediários do AcOH e C₂H₄ (NEUROCK *et al.*, 1996). O oxigênio exerce um papel fundamental na reação, baseado na difusão e adsorção de O₂ nos sítios ativos de Pd. No entanto, partículas de Pd são transformadas em PdO no mecanismo de reação (HAN *et al.*, 2005).

A Figura 30 apresenta a conversão para o O₂ nas condições mencionadas. A conversão de O₂ foi maior para o catalisador PCZT com velocidade espacial de 15,92 m³/h.kg_{cat}. No entanto, a 200 °C a conversão aumentou excessivamente, com perda parcial da seletividade.

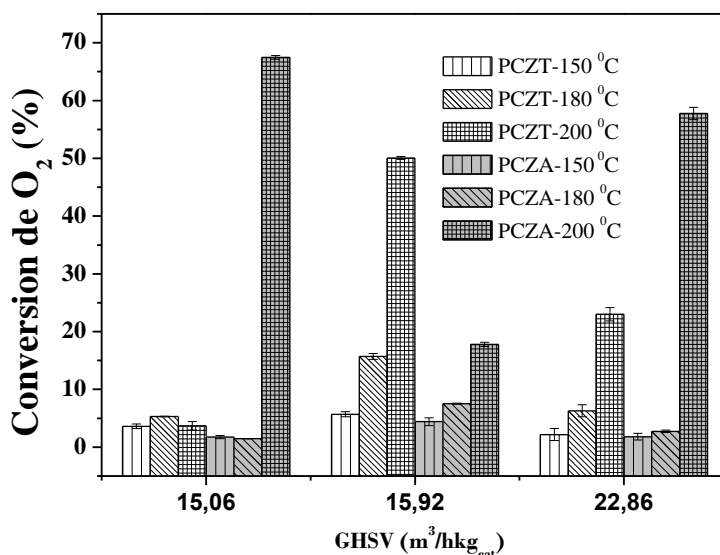


Figura 30. Conversão do O₂ como função da temperatura para as três velocidades espaciais testadas.

A estrutura cristalina e o grau de exposição do sítio ativo influenciaram a atividade catalítica destas ligas bimetálicas. De fato, na estrutura mais facetada, as distorções causadas pelos efeitos de agregação nas partículas, mostradas nas micrografias TEM da Figura 18b, promoveram a difusão rápida do O₂, produzindo CO₂ pela combustão dos

reagentes. Teoricamente, a maior eficiência atômica das ligas bimetálicas é atingida quando o tamanho da partícula é igual ao tamanho das partículas individuais. No entanto, o decréscimo do tamanho conduz a efeitos de agregação (PEI *et al.*, 2017). Entretanto, um dos parâmetros usados para medir a estabilidade foi a capacidade de armazenamento de O₂, que foi maior para os catalisadores PCZT (272 $\mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$) em relação ao catalisador PCZA (155 $\mu\text{mols/g}_{\text{cat}}$). A Tabela 22 exibe os valores de seletividade e conversão do O₂ para 15,92 $\text{m}^3/\text{h.kg}_{\text{Cat}}$.

Tabela 22. Resultados de seletividade para VAM (G= 15,92 $\text{m}^3/\text{hkg}_{\text{Cat}}$).

<i>Catalisador</i>	<i>GHSV ($\text{m}^3/\text{hkg}_{\text{Cat}}$)</i>	<i>X_{O2}</i>	<i>T (°C)</i>	<i>S_{VAM}</i>
PCZT	15,92	5,68	150	100
		15,70	180	100
		50,06	200	81
PCZA	15,92	4,41	150	100
		7,52	180	53
		17,79	200	0

Embora o catalisador PCZA tenha resultado em valores mais altos para as conversões, a seletividade decresceu nas condições testadas. A formação do VAM favoreceu os subprodutos, principalmente acetona, CO e CO₂. No entanto, a estrutura cúbica do catalisador influenciou a formação preferencial do VAM nos sítios ativos, já que o VAM pode ser fragmentado, transformando-se ou decompondo-se em acetato de etila e acetona (RIVALTA *et al.*, 2010).

4.5.2. Análise estatística

Uma forma de analisar os efeitos globais das condições de entrada sobre as variáveis de saída é a análise da matriz de correlações das variáveis de entrada e saída do Planejamento I. Neste caso, é possível observar alguns efeitos associados às correlações existentes entre os compostos produzidos e os reagentes consumidos. A Tabela 23 mostra a matriz de correlações entre as frações molares de saída e as variáveis de entrada.

Tabela 23. Matriz de correlações das variáveis analisadas no Planejamento I.

	<i>T</i>	<i>G</i>	<i>CAT</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>	<i>X_{et}</i>	<i>X_{ac}</i>	<i>X_O</i>
<i>T</i>	1,00											
<i>G</i>	0,00	1,00										
<i>CAT</i>	0,00	0,00	1,00									
<i>AcOH</i>	-0,11	-0,24	-0,56	1,00								
<i>VAM</i>	-0,31	-0,20	-0,24	0,50	1,00							
<i>CO</i>	0,11	-0,06	0,35	-0,26	-0,09	1,00						
<i>CO₂</i>	0,33	-0,09	0,43	-0,41	-0,13	0,87	1,00					
<i>O₂</i>	-0,05	-0,58	0,11	0,29	0,28	0,22	0,28	1,00				
<i>C₂H₄</i>	-0,02	0,53	0,02	-0,49	-0,38	0,29	-0,32	-0,95	1,00			
<i>X_{et}</i>	0,36	-0,03	0,35	-0,41	-0,16	-0,15	0,16	0,12	0,03	1,00		
<i>X_{ac}</i>	0,41	-0,01	0,24	-0,43	-0,17	0,01	0,31	0,21	-0,11	0,63	1,00	
<i>X_O</i>	0,63	0,01	0,13	-0,41	-0,14	-0,14	0,20	-0,02	0,09	0,63	0,53	1,00

*Correlações mais fortes

A matriz da Tabela 23 apresenta várias correlações importantes e significativas (mostradas em vermelho), no limite de confiança de 95%. A correlação mais forte está associada às frações molares de CO e CO₂. Vimos, na análise de resultados do TPD da Figura 24, que a formação de intermediários do AcOH está relacionada com a dessorção de grupos metila e posterior formação do CO e CO₂ nos sítios catalíticos de Pd. Como consequência da variação de concentração do AcOH na carga, modifica-se a distribuição destes dois produtos na saída, especialmente para temperaturas acima de 180 °C, onde prevalece a decomposição do AcOH e os fenômenos de combustão dos reagentes (HANRIEDER *et al.*, 2016). A combustão incompleta resulta no simultâneo aumento dos teores de CO e CO₂. A segunda correlação relevante foi a correlação inversa entre a fração molar de O₂ e do etileno na saída do reator. Para altas concentrações de O₂ na saída, promove-se maior consumo do etileno; ou seja, se a reatividade do O₂ for baixa, o consumo do etileno é alto, o que parece estar associado ao predomínio da formação do VAM, uma vez que os fenômenos de combustão resultam em consumo simultâneo dos dois reagentes. Ressalta-se que as primeiras expressões da velocidade de reação em processos de acetoxidação foram propostas com base na combustão do etileno (HAN *et al.*, 2005). No estudo citado, avaliaram-se temperaturas mais altas e acima de 180 °C.

Uma correlação um pouco menos significativa ocorre entre a fração molar do AcOH na saída do reator e a estrutura do catalisador (CHEN *et al.*, 2008). Considerando que a reatividade do AcOH depende da dinâmica dos sítios ativos (HANRIEDER *et al.*, 2015),

como foi encontrado nos resultados de caracterização, as mudanças na orientação dos planos cristalograficos produz diferentes reatividades (RIVALTA *et al.*, 2010), o que pode explicar a correlação observada.

De forma geral, a matriz de correlações indica que a estrutura do catalisador, assim como as frações molares dos reagentes na saída, atestam a variabilidade na atividade catalítica. Com os dados experimentais das réplicas, calcularam-se a média a variância e o desvio padrão em cada ponto, como apresentado na Tabela 24.

Tabela 24. Média, variância e desvio padrão das réplicas do planejamento I.						
<i>PCZT: 15,06 m³/hkg_{cat}</i>						
<i>T</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>
<i>Média</i>						
150	0,091232	0,000019	0,000000	0,000000	0,120940	0,787809
180	0,090055	0,000025	0,000000	0,000000	0,098590	0,811330
200	0,063452	0,000023	0,002202	0,030511	0,107293	0,796519
<i>Variância</i>						
150	5,09E-06	3,68E-10	2,48E-05	1,83E-05	4,33E-07	3,20E-06
180	2,33E-07	0,00E+00	9,99E-07	1,80E-04	8,09E-07	1,48E-04
200	2,03E-05	5,16E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,40E-05	7,11E-07
<i>Desvio Padrão</i>						
150	0,000482	0,000000	0,000999	0,013412	0,000900	0,012153
180	0,004510	0,000718	0,000000	0,000000	0,003748	0,000843
200	0,000503	0,000008	0,000000	0,000000	0,000468	0,001015
<i>PCZT: 15,06 m³/hkg_{cat}</i>						
<i>Média</i>						
<i>T</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>
150	0,240790	0,000106	0,000000	0,000000	0,391193	0,330597
180	0,247817	0,000121	0,000000	0,002382	0,409301	0,340378
200	0,051695	0,000018	0,000000	0,000000	0,500047	0,448241
<i>Variância</i>						
150	2,53E-07	5,86E-11	0,00E+00	0,00E+00	2,19E-07	1,03E-06
180	7,78E-07	1,30E-11	0,00E+00	7,60E-07	1,03E-05	1,02E-05
200	1,17E-06	1,65E-11	0,00E+00	0,00E+00	1,14E-05	1,45E-05
<i>Desvio Padrão</i>						
150	0,000882	0,000004	0,000000	0,000872	0,003204	0,003191
180	0,001083	0,000004	0,000000	0,000000	0,003371	0,003805
200	0,000227	0,000002	0,011532	0,010328	0,000687	0,000854
150	0,000882	0,000004	0,000000	0,000872	0,003204	0,003191

PCZT : 15,92 m³/hkg_{cat}						
<i>Média</i>						
<i>T</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>
150	0,073967	0,000010	0,000000	0,000000	0,112186	0,813837
180	0,076969	0,000013	0,000000	0,000000	0,099211	0,823807
200	0,083252	0,000014	0,001669	0,018578	0,062346	0,834142
<i>Variância</i>						
<i>T</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>
150	3,34E-07	5,35E-13	0,00E+00	0,00E+00	1,49E-05	1,60E-05
180	3,36E-06	3,08E-12	0,00E+00	0,00E+00	9,56E-05	1,35E-04
200	3,36E-06	3,08E-12	0,00E+00	0,00E+00	9,56E-05	1,35E-04
<i>Desvio Padrão</i>						
<i>T</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>
150	0,001834	0,000002	0,000000	0,000000	0,009778	0,011607
180	0,002868	0,000006	0,000863	0,011075	0,054364	0,041920
200	0,002278	0,000003	0,000000	0,000000	0,010846	0,008947
PCZA : 15,92 m³/hkg_{cat}						
<i>T</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>
150	0,081942	0,000078	0,000000	0,000000	0,120786	0,797195
180	0,077059	0,000122	0,000217	0,000978	0,126549	0,795076
200	0,063452	0,000023	0,002202	0,030511	0,107293	0,796519
<i>Variância</i>						
<i>T</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>
150	5,19E-06	7,89E-12	0,00E+00	0,00E+00	1,18E-04	8,00E-05
180	4,12E-07	4,48E-11	2,13E-10	3,36E-09	7,04E-06	5,06E-06
200	2,59E-05	1,20E-11	1,16E-07	2,17E-04	1,83E-06	8,11E-05
<i>Desvio Padrão</i>						
<i>T</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>
150	0,000642	0,000007	0,000015	0,000058	0,002653	0,002250
180	0,005090	0,000003	0,000340	0,014729	0,001355	0,009008
200	0,003560	0,000002	0,000000	0,000000	0,001618	0,002836
PCZT : 22,08 m³/hkg_{cat}						
<i>Média</i>						
<i>T</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>
150	0,075626	0,000053	0,027613	0,057531	0,115673	0,723504
180	0,032762	0,000000	0,002122	0,023642	0,061091	0,825283
200	0,237122	0,026787	0,000000	0,000000	0,402182	0,333569
<i>Variância</i>						
<i>T</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>

150	1,27E-05	5,12E-12	0,00E+00	0,00E+00	2,62E-06	8,04E-06
180	1,03E-07	8,27E-12	0,00E+00	0,00E+00	3,87E-05	3,49E-05
200	2,59E-05	1,20E-11	1,16E-07	2,17E-04	1,83E-06	8,11E-05
150	1,27E-05	5,12E-12	0,00E+00	0,00E+00	2,62E-06	8,04E-06
Desvio Padrão						
150	0,000321	0,000003	0,000000	0,000000	0,006217	0,005911
180	0,005090	0,000003	0,000340	0,014729	0,001355	0,009008
200	0,003560	0,000002	0,000000	0,000000	0,001618	0,002836
PCZA : 22,08 m³/hkg_{cat}						
Média						
T	AcOH	VAM	CO	CO₂	O₂	C₂H₄
150	0,091232	0,000019	0,000000	0,000000	0,120940	0,787809
180	0,090055	0,000025	0,000000	0,000000	0,098590	0,811330
200	0,101128	0,000049	0,000000	0,000000	0,121414	0,777409
Variância						
150	1,27E-05	5,12E-12	0,00E+00	0,00E+00	2,62E-06	8,04E-06
180	1,03E-07	8,27E-12	0,00E+00	0,00E+00	3,87E-05	3,49E-05
200	3,72E-04	3,25E-10	0,00E+00	0,00E+00	9,15E-06	2,65E-04
Desvio Padrão						
150	0,000321	0,000003	0,000000	0,000000	0,006217	0,005911
180	0,019293	0,000018	0,000000	0,000000	0,003025	0,016291
200	0,002256	0,000019	0,004984	0,004276	0,000658	0,001790

Utilizando o teste t-Student e a distribuição χ^2 , podem ser obtidos os intervalos de confiança para a média e para a variância, com o objetivo de determinar se os valores obtidos podem ser considerados equivalentes em toda a faixa de temperaturas de reação (VIEIRA, 2012). Assim, para um nível de confiança de 95%, tem-se que:

$$P_{AC} \ t_{1,2} = -4,30 \qquad P_{AC} \ t_{2,2} = 4,30 \qquad (69)$$

$$P_{AC} \ \chi_{1,2}^1 = 0,0506 \qquad P_{AC} \ \chi_{2,2}^1 = 7,3778 \qquad (70)$$

Os dados obtidos são apresentados nas Tabelas 25 e 26:

Tabela 25. Intervalos de confiança da variância experimental para as réplicas do Planejamento I.

<i>PCZT-15,06 m³/hkg_{cat}</i>									
<i>T</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>		
	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	
150	2,0E-04	1,4E-06	1,5E-08	1,0E-10	1,7E-05	1,2E-07	1,3E-04	8,7E-07	
180	9,2E-06	6,3E-08	1,8E-02	3,2E-6	3,2E-05	2,2E-07	5,8E-03	4,0E-05	
200	8,0E-04	5,5E-06	2,0E-05	1,4E-07	5,5E-04	3,8E-06	2,8E-05	1,9E-07	

<i>PCZA-15,06 m³/hkg_{cat}</i>									
<i>T</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>		
	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	
150	1,0E-05	6,9E-08	2,3E-09	1,6E-11	8,6E-06	5,9E-08	4,1E-05	2,8E-07	
180	3,1E-05	2,1E-07	5,1E-10	3,5E-12	4,1E-04	2,8E-06	4,0E-04	2,8E-06	
200	4,6E-05	3,2E-07	6,5E-10	4,5E-12	4,5E-04	3,1E-06	5,7E-04	3,9E-06	

<i>PCZT-15,92 m³/hkg_{cat}</i>									
<i>T(°C)</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>		
	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	
150	1,3E-05	9,1E-08	2,1E-11	1,4E-13	5,9E-04	4,0E-06	6,3E-04	4,3E-06	
180	1,3E-04	9,1E-07	1,2E-10	8,3E-13	3,8E-03	2,6E-05	5,3E-03	3,7E-05	
200	3,2E-04	2,2E-06	1,6E-09	1,1E-11	1,2E-01	8,0E-04	6,9E-02	4,8E-04	

<i>PCZA-15,92 m³/hkg_{cat}</i>									
<i>T(°C)</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>		
	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	
150	2,1E-04	1,4E-06	3,1E-10	2,1E-12	4,6E-03	3,2E-05	3,2E-03	2,2E-05	
180	1,6E-05	1,1E-07	1,8E-09	1,2E-11	2,8E-04	1,9E-06	2,0E-04	1,4E-06	
200	1,0E-03	7,0E-06	4,7E-10	3,2E-12	7,2E-05	5,0E-07	3,2E-03	2,2E-05	

<i>PCZT-22,92 m³/hkg_{cat}</i>									
<i>T(°C)</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>		
	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	
150	5,0E-04	3,4E-06	2,0E-10	1,4E-12	1,0E-04	7,1E-07	3,2E-04	2,2E-06	
180	4,1E-06	2,8E-08	3,3E-10	2,2E-12	1,5E-03	1,0E-05	1,4E-03	9,5E-06	
200	1,0E-03	7,0E-06	4,7E-10	3,2E-12	7,2E-05	5,0E-07	3,2E-03	2,2E-05	

<i>PCZT-22, 92 m³/hkg_{cat}</i>									
<i>T(°C)</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>		
	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	σ_i^2	σ_s^2	
150	6,1E-04	5,4E-06	2,6E-10	1,4E-12	1,0E-04	7,1E-07	3,2E-04	2,2E-06	
180	4,1E-03	3,8E-07	3,3E-10	2,2E-12	1,5E-03	1,0E-05	1,4E-03	9,5E-06	
200	1,7E-01	1,8E-05	1,3E-08	8,8E-11	3,6E-04	2,5E-06	1,0E-02	7,2E-05	

Tabela 26. Intervalos de confiança da média experimental para as réplicas do Planejamento I

<i>PCZT-15,06 m³/hkg_{cat}</i>								
<i>T(°C)</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>	
	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>
150	8,44E-02	9,81E-02	7,31E-05	7,71E-05	1,19E-01	1,23E-01	7,82E-01	7,93E-01
180	8,86E-02	9,15E-02	2,49E-05	2,99E-05	9,59E-02	1,01E-01	7,74E-01	8,48E-01
200	4,97E-02	7,72E-02	0,00E+00	2,21E-03	9,59E-02	1,19E-01	7,94E-01	7,99E-01
<i>PCZA-15,06 m³/hkg_{cat}</i>								
<i>T(°C)</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>	
	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>
150	2,39E-01	2,42E-01	8,29E-05	1,29E-04	3,90E-01	3,93E-01	3,28E-01	3,34E-01
180	2,45E-01	2,51E-01	1,10E-04	1,32E-04	4,00E-01	4,19E-01	3,31E-01	3,50E-01
200	4,84E-02	5,50E-02	5,17E-06	2,99E-05	4,90E-01	5,10E-01	4,37E-01	4,60E-01
<i>PCZT-15,92 m³/hkg_{cat}</i>								
<i>T(°C)</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>	
	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>
150	7,22E-02	7,57E-02	7,77E-06	1,22E-05	1,00E-01	1,24E-01	8,02E-01	8,26E-01
180	7,14E-02	8,25E-02	7,76E-06	1,84E-05	6,95E-02	1,29E-01	7,88E-01	8,59E-01
200	7,45E-02	9,20E-02	7,76E-06	3,36E-05	1,73E-01	2,77E-01	7,07E-01	9,62E-01
<i>PCZA-15,92 m³/hkg_{cat}</i>								
<i>T(°C)</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>	
	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>
150	7,22E-02	7,57E-02	7,77E-06	1,22E-05	8,78E-02	1,54E-01	7,70E-01	8,24E-01
180	7,14E-02	8,25E-02	7,76E-06	1,84E-05	1,18E-01	1,35E-01	7,88E-01	8,02E-01
200	7,45E-02	9,20E-02	7,76E-06	3,36E-05	1,03E-01	1,11E-01	7,69E-01	8,24E-01
<i>PCZT-22,80 m³/hkg_{cat}</i>								
<i>T(°C)</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>	
	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>
150	6,48E-02	8,65E-02	4,58E-05	5,96E-05	1,11E-01	1,21E-01	7,15E-01	7,32E-01
180	3,18E-02	3,37E-02	7,35E-06	8,75E-06	4,22E-02	8,00E-02	8,07E-01	8,43E-01
200	2,22E-01	2,53E-01	2,15E-02	2,68E-02	3,98E-01	4,06E-01	3,06E-01	3,61E-01
<i>PCZA-22,80 m³/hkg_{cat}</i>								
<i>T(°C)</i>	<i>AcOH</i>		<i>VAM</i>		<i>O₂</i>		<i>C₂H₄</i>	
	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>	<i>u_i</i>	<i>u_s</i>
150	7,22E-02	7,57E-02	7,77E-06	1,22E-05	1,16E-01	1,26E-01	7,79E-01	7,96E-01
180	7,14E-02	8,25E-02	7,76E-06	1,84E-05	7,97E-02	1,18E-01	7,93E-01	8,29E-01
200	7,45E-02	9,20E-02	7,76E-06	3,36E-05	1,12E-01	1,31E-01	7,28E-01	8,27E-01

As variâncias experimentais apresentaram diferenças nos intervalos de confiança para as frações molares do AcOH e etileno, já que em alguns pontos os intervalos de confiança não se intersectam. Portanto, as flutuações experimentais mudam na região avaliada e não deveriam ser consideradas constantes. Isso pode indicar que as réplicas contêm informação cinética útil (LARENTIS *et al.*, 2003 *et al.*,2003 ; DA ROS *et al.*, 2017). Uma análise mais detalhada consiste em realizar o teste F com dois graus de liberdade no numerador e no denominador e com 95% de confiança:

$$0.025641 \leq F \leq 39 \quad (71)$$

Comparando as variâncias para 150 °C e fazendo:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (72)$$

A desigualdade se cumpre para o valor de F calculado entre as variâncias a 150 °C em relação a 180 e 200 °C para AcOH, VAM, O₂ e C₂H₄. Assim os erros experimentais podem ser considerados equivalentes para a faixa de temperaturas de reação avaliadas. Isso significa que as mudanças de variabilidade podem estar associadas aos procedimentos de medição, uma vez que mudam com os componentes, mas, para um mesmo componente, se mantêm constantes na faixa experimental considerada. O resultado pode ser também decorrente do baixo número de graus de liberdade do sistema experimental estudado.

A variabilidade experimental foi menor para as frações molares do O₂, o que pode justificar o desenvolvimento de um modelo empírico para a conversão do O₂ (variável de saída medida com maior precisão) como função dos parâmetros de entrada: a velocidade espacial, a temperatura de reação e o tipo de catalisador. A conversão do O₂, pode ser escrita como:

$$X_{O_2} = \lambda_0 + \lambda_1 T + \lambda_2 G + \lambda_3 T^2 + \lambda_4 C + \lambda_5 TC + \lambda_6 CG + \lambda_7 G^2 \quad (73)$$

Refinando o modelo e tirando os parâmetros não significativos, tem-se que:

$$X_{O_2} = \lambda_0 + \lambda_1 T + \lambda_3 T^2 + \lambda_6 CG \quad (74)$$

A Tabela 27 apresenta os parâmetros calculados para o modelo e o nível de significância de cada parâmetro obtido.

Tabela 27. Parâmetros do modelo empírico da conversão de O_2 , obtidos com o *software* STATISTICA

	λ_0	λ_1	λ_3	λ_6
Parâmetro estimado	6,507722	16,78410	13,51792	5,892488
Erro	3,158459	2,23337	3,86831	2,233368
t	2,060410	7,51515	3,49453	2,638386
valor p	0,044582	0,00000	0,00100	0,011076
Função	$X_{O_2} = \lambda_0 + \lambda_1 T + \lambda_3 (T^2) + \lambda_6 TC$			
R	0,776			
Variância	60,20%			

Conforme mostra a Figura 31, os dados experimentais estão muito dispersos em relação ao modelo, de forma que o modelo não representa bem o comportamento do processo, a despeito de identificar efeitos importantes da temperatura (λ_1 e λ_3) e do catalisador (λ_6) sobre a reação.

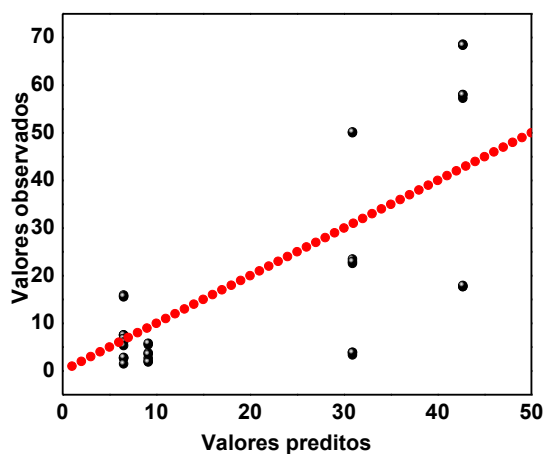


Figura 31. Correção entre valores observados e valores preditos pelo modelo empírico da Equação (74).

O fato da conversão não ser bem descrita pelo modelo pode indicar que outros fatores afetam a taxa de reação do O₂ (e a cinética da reação), como por exemplo a possível variabilidade dos efeitos associados à preparação do catalisador. O modelo obtido reflete que a conversão do O₂ depende fortemente da temperatura de reação e do tipo do catalisador. Considerando que os processos de acetoxidação dependem da estrutura do catalisador e da temperatura da reação, os efeitos identificados parecem ser consistentes. O fato da velocidade espacial não ser significativa pode indicar a proximidade de condições de equilíbrio termodinâmico, que tornam os efeitos de velocidade menos relevantes.

Outros modelos podem ser também construídos e testados, como modelos para descrever a fração molar de VAM na saída do reator, considerando os interesses particulares do trabalho proposto. Nesse caso, a Equação (75) relaciona a fração do VAM com a temperatura, a velocidade espacial e o tipo do catalisador:

$$y_{VAM} = \lambda_0 + \lambda_1 T + \lambda_2 G + \lambda_3 C + \lambda_4 T^2 + \lambda_5 CG + \lambda_6 T^2 G + \lambda_7 T^2 C + \lambda_8 TGC \quad (75)$$

Tirando os parâmetros não significativos, tais como o parâmetro λ_2 e λ_3 , que descrevem de forma individual os efeitos da velocidade espacial e o tipo do catalisador, tem-se que:

$$y_{VAM} = \lambda_0 + \lambda_1 T + \lambda_4 T^2 + \lambda_5 CG + \lambda_6 T^2 G + \lambda_7 T^2 C + \lambda_8 TGC \quad (76)$$

A Tabela 28 apresenta os parâmetros calculados após eliminar os parâmetros λ_2 e λ_3 .

Tabela 28. Parâmetros do modelo empírico da fração molar de VAM, obtidos com o <i>software</i> STATISTICA							
	λ_0	λ_1	λ_4	λ_5	λ_6	λ_7	λ_8
Parâmetro obtido	0,000068	-0,00223	0,002214	0,002254	-0,00335	-0,00223	-0,00335
Erro	0,001025	0,00073	0,001256	0,000725	0,00089	0,00073	0,00089
t	0,066798	-3,08046	1,762583	3,106675	-3,77412	-3,07694	-3,77170
valor-p	0,947026	0,00345	0,084473	0,003205	0,00045	0,00348	0,00045

O parâmetro λ_0 pode ser eliminado, já que não é significativo. O modelo final resultante é descrito pela Equação (77):

$$y_{VAM} = \lambda_1 T + \lambda_4 T^2 + \lambda_5 CG + \lambda_6 T^2 G + \lambda_7 T^2 C + \lambda_8 TGC \quad (77)$$

Os parâmetros calculados são apresentados na Tabela 29:

Tabela 29. Parâmetros finais do modelo empírico da fração molar do VAM, obtidos com o software

STATISTICA						
	λ_1	λ_4	λ_5	λ_6	λ_7	λ_8
Valor	-0,00222	0,002269	0,002255	-0,00335	-0,00222	-0,00334
Erro	0,00072	0,000718	0,000718	0,00088	0,00072	0,00088
t	-3,09397	3,16035	3,1419	-3,81554	-3,09171	-3,80118
p	0,00329	0,002728	0,002874	0,00039	0,00331	0,00041

O modelo mostra dependência forte em função da temperatura a , diretamente proporcional ao quadrado da temperatura e também proporcional a velocidade espacial, os outros parâmetros do modelo mostram uma relação inversa com o produto entre a velocidade espacial e o tipo de catalisador. Implicitamente isto mostra que os catalisadores mostram uma tolerância diferente em relação à vazão, devido à natureza dos poros para cada catalisador. A Figura 32 mostra o Gráfico dos resíduos, considerando que o modelo segue a distribuição normal.

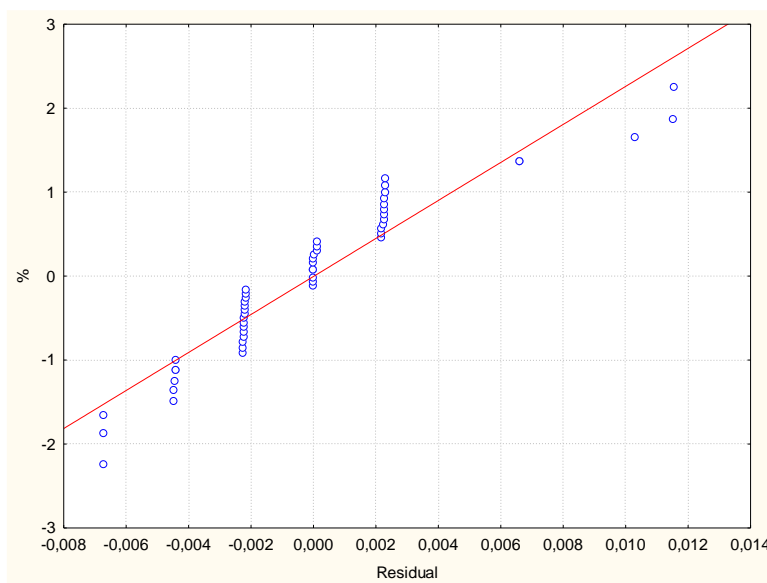


Figura 32. Gráfico dos resíduos para a distribuição normal da variável y_{VAM}

O gráfico de probabilidade normal dos residuais, mostra que para este modelo a suposição de que os experimentos seguem a distribuição normal, não é correta, no entanto, os experimentos estão menos dispersos que o modelo anteriormente descrito. Finalmente a Figura 33, exibe o histograma dos resíduos para a distribuição normal dos dados experimentais.

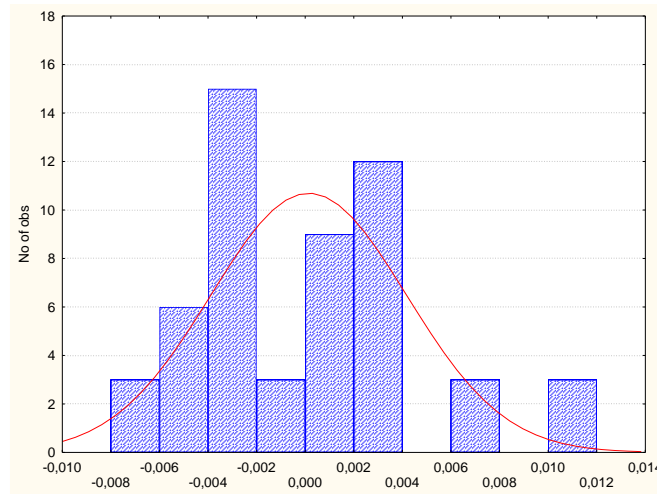


Figura 33. Histograma dos resíduos dos dados experimentais

A Figura 33, mostra que alguns experimentos ficaram fora do comportamento normal, sendo considerados *outliers*, neste caso estes experimentos devem ser feitos novamente, produzindo um modelo empírico mais refinado e mais preciso. Os valores finais da função objetivo são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30. Valores da função objetivo em cada passo e valores finais dos parâmetros

<i>Passo</i>	<i>Fobj</i>	<i>R</i>
1	8,9039E-04	0,7488
2	8,9042E-04	0,7894
3	8,9044E-04	0,8891
<i>Parâmetros Finais</i>		
λ_1	-0,00222	
λ_4	0,002269	
λ_5	0,002255	
λ_6	-0,00335	
λ_7	-0,00222	
λ_7	-0,00334	

4.5.3. Formação do VAM em função da razão molar entre etileno e O₂

A matriz de correlações da Tabela 23 mostrou que existe correlação entre as concentrações de etileno e oxigênio na saída do reator. Estudos reportados por CHEN *et al.* (2008) e JESCHKE *et al.* (2014) observaram que a combustão do AcOH a altas concentrações de O₂ produziram simultaneamente VAM e CO₂, tendo sido considerados alguns modelos de potências para as expressões da velocidade de reação. No entanto, de acordo com estudos de sensibilidade estrutural realizados por SAMANOS *et al.* (1971) e estudos mecanísticos reportados por HANRIEDER *et al.* (2015), estas expressões matemáticas, assim como a natureza dos intermediários formados, somente são válidas para estruturas de Pd-Au. Com o intuito de avaliar a influência da razão molar C₂H₄/O₂, foram obtidos os resultados do segundo planejamento de experimentos, conduzido a 150 °C. Os dados experimentais mostraram os efeitos de formação de VAM e subprodutos como função da concentração relativa de O₂ na carga a 150 °C, por ser esta a condição que promoveu a mais alta seletividade para VAM (JESCHKE *et al.*, 2014). Assim, as variáveis importantes no planejamento de experimentos foram a vazão volumétrica de O₂, que modificou a concentração de oxidante na carga, e a estrutura do catalisador, que influenciou a taxa de reação, devido à sensibilidade estrutural da reação de acetoxidação. Foram realizadas corridas de 19 horas para cada condição experimental da vazão de O₂, mantendo-se constante a temperatura de reação, a temperatura de saturação do AcOH, a vazão do C₂H₄ e a vazão do argônio, mostrados na Tabela 31.

Tabela 31. Frações molares na saída do reator nos experimentos do Planejamento II.

<i>Catal.</i>	<i>Vazão O₂</i>	<i>AcOH</i>	<i>VAM</i>	<i>ACET</i>	<i>Acetaldeído</i>	<i>O₂</i>	<i>C₂H₄</i>
PCZA	1	1,42E-01	1,59E-04	7,15E-06	1,95E-06	6,47E-02	7,93E-01
PCZA	2	1,83E-01	3,86E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,04E-02	7,57E-01
PCZA	2	1,81E-01	1,63E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,01E-02	7,59E-01
PCZT	2	1,09E-01	5,41E-05	1,83E-06	2,40E-06	2,13E-01	6,78E-01
PCZT	2	1,08E-01	5,23E-05	1,60E-06	2,42E-06	2,12E-01	6,80E-01
PCZT	1	9,79E-02	5,86E-05	5,05E-06	3,37E-06	9,03E-02	8,12E-01
PCZA	1	1,40E-01	1,26E-04	7,53E-06	0,00E+00	6,46E-02	7,95E-01
PCZT	1	9,78E-02	4,50E-05	3,94E-06	1,31E-06	9,03E-02	8,12E-01

PCZA	1	1,42E-01	1,70E-04	7,07E-06	1,81E-06	6,44E-02	7,93E-01
PCZT	2	1,07E-01	6,48E-05	2,28E-06	3,14E-06	2,12E-01	6,81E-01
PCZA	2	1,83E-01	3,86E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,04E-02	7,57E-01
PCZT	1	9,69E-02	3,58E-05	4,69E-06	1,44E-06	9,04E-02	8,13E-01
PCZT	2	1,06E-01	8,71E-05	1,99E-06	4,70E-06	2,11E-01	6,83E-01
PCZT	1	9,67E-02	3,16E-05	2,63E-06	1,86E-06	9,02E-02	8,13E-01
PCZT	2	1,06E-01	1,07E-04	2,14E-06	5,27E-06	2,09E-01	6,85E-01
PCZT	1	9,64E-02	3,02E-05	4,00E-06	1,21E-06	9,04E-02	8,13E-01
PCZT	1	9,64E-02	3,13E-05	4,50E-06	1,20E-06	9,04E-02	8,13E-01
PCZT	2	1,05E-01	1,32E-04	1,71E-06	6,65E-06	2,09E-01	6,87E-01
PCZA	2	1,84E-01	3,16E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,13E-02	7,55E-01
PCZA	2	1,80E-01	2,28E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,08E-02	7,59E-01
PCZA	2	1,88E-01	2,07E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,02E-02	7,51E-01
PCZA	1	1,42E-01	1,16E-04	7,90E-06	1,01E-06	6,44E-02	7,93E-01
PCZT	1	9,60E-02	3,56E-05	4,65E-06	0,00E+00	9,08E-02	8,13E-01
PCZA	1	1,42E-01	9,86E-05	6,92E-06	0,00E+00	6,42E-02	7,94E-01
PCZA	1	1,41E-01	9,24E-05	7,73E-06	1,77E-06	6,42E-02	7,95E-01
PCZA	2	1,81E-01	1,92E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,14E-02	7,58E-01
PCZA	2	1,81E-01	1,76E-05	0,00E+00	0,00E+00	6,32E-02	7,56E-01
PCZT	1	9,63E-02	4,00E-05	4,43E-06	0,00E+00	9,09E-02	8,13E-01
PCZT	2	1,06E-01	1,62E-04	1,64E-06	7,92E-06	2,08E-01	6,86E-01
PCZA	1	1,42E-01	8,48E-05	6,83E-06	9,90E-07	6,44E-02	7,93E-01
PCZT	2	1,04E-01	1,97E-04	1,42E-06	9,59E-06	2,07E-01	6,89E-01
PCZT	2	1,04E-01	2,08E-04	1,34E-06	1,01E-05	2,08E-01	6,88E-01
PCZA	1	1,42E-01	7,74E-05	6,04E-06	0,00E+00	6,44E-02	7,94E-01
PCZA	1	1,41E-01	7,45E-05	6,79E-06	0,00E+00	6,41E-02	7,94E-01
PCZT	1	9,58E-02	3,88E-05	3,20E-06	0,00E+00	9,05E-02	8,14E-01

As Tabela 32 e Tabela 33 apresentam os dados de conversão dos reagentes, as taxas de reação e as frequências *turnover* para as 9 réplicas conduzidas em cada condição experimental estudada.

Tabela 32. Dados de conversão dos reagentes para as réplicas conduzidas em cada condição experimental no Planejamento II.

PCZA-C ₂ -150 °C			PCZA-C ₁ -150 °C			PCZA-C ₂ -150 °C			PCZA-C ₂ -150 °C		
X-Et	X-AcOH	X-O ₂	X-Et	X-AcOH	X-O ₂	X-Et	X-AcOH	X-O ₂	X-Et	X-AcOH	X-O ₂
5,40	4,84	20,14	1,29	14,11	3,04	0,77	1,41	0,58	0,86	19,38	1,23
6,94	5,36	20,02	0,85	15,12	3,04	0,32	2,28	1,00	1,41	19,49	1,82
4,61	5,51	19,09	1,61	14,53	3,92	0,56	3,40	0,95	1,64	20,18	1,94
5,00	0,58	19,50	1,62	15,05	4,28	0,22	4,46	1,41	1,54	20,37	2,15
5,02	5,39	18,52	1,62	15,45	4,39	0,48	5,18	2,16	1,58	20,64	2,03
5,74	5,84	16,63	2,42	15,28	4,62	0,33	5,86	2,42	1,87	20,59	2,32
5,16	5,42	19,42	2,59	15,58	4,93	0,33	5,49	2,68	1,92	20,97	1,87
4,73	5,12	20,14	2,09	15,62	4,93	0,20	7,10	3,12	2,32	20,65	2,21

Tabela 33. Dados de frequência *turnover* dos reagentes para as réplicas conduzidas em cada condição experimental no Planejamento II.

PCZT-C ₁ -150		PCZT-C ₂ -150		PCZA-C ₂ -150		PCZA-C ₁ -150	
TOF (s ⁻¹)	r _{VAM}	TOF (s ⁻¹)	*r _{VAM}	TOF (s ⁻¹)	r _{VAM}	TOF (s ⁻¹)	r _{VAM}
2,54E-07	1,53E-05	1,13E-06	6,80E-05	8,35E-09	5,01E-07	2,43E-08	1,46E-06
2,43E-07	1,46E-05	1,46E-06	8,76E-05	7,82E-09	4,69E-07	2,05E-08	1,23E-06
2,51E-07	1,51E-05	1,79E-06	1,08E-04	6,82E-09	4,09E-07	1,92E-08	1,15E-06
2,85E-07	1,71E-05	2,19E-06	1,31E-04	6,77E-09	4,06E-07	1,75E-08	1,05E-06
3,19E-07	1,92E-05	2,70E-06	1,62E-04	7,40E-09	4,44E-07	1,59E-08	9,57E-07
3,54E-07	2,12E-05	3,05E-06	1,83E-04	8,00E-09	4,80E-07	1,54E-08	9,25E-07

Foi analisada a matriz de correlações das frações molares na saída do reator, mostrada na Tabela 34.

Tabela 34. Matriz de correlações das variáveis analisadas no Planejamento II.

	Catal	Vazão O ₂	AcOH	VAM	Acetona	Acetal.	O ₂	C ₂ H ₄
Catal	1,00							
Vazão O₂	0,00	1,00						
AcOH	-0,90	0,37	1,00					
VAM	0,18	0,02	-0,35	1,00				
Acetona	-0,11	-0,87	-0,33	0,33	1,00			
Acetal.	0,59	0,40	-0,51	0,75	-0,20	1,00		
O₂	0,72	0,48	-0,59	0,54	-0,27	0,86	1,00	
C₂H₄	-0,27	-0,84	0,04	-0,43	0,56	-0,71	-0,83	1,00

*Correlações mais fortes

Apresentaram-se várias correlações fortes, havendo uma vez mais uma correlação forte entre a fração do AcOH na saída e a estrutura do catalisador (-0.9), evidenciando o efeito do catalisador sobre a adsorção e conversão do AcOH. A segunda correlação relevante foi observada entre a fração molar de acetona e a vazão de O₂. O sinal negativo indica que a formação de acetona depende do consumo de O₂. O fato novo é que essa correlação não parecia ser muito importante nas temperaturas mais altas e condições menos favoráveis de oxidação, indicando mudanças de seletividade da reação com a mudança da temperatura e de concentração de oxigênio, como esperado. A formação do acetaldeído também apresentou correlação com a fração do O₂ na saída, surgindo como um intermediário importante na formação do VAM, formado a partir da desidrogenação do AcOH e a posterior formação do VAM. Isso explica a correlação existente entre a fração molar do VAM e a fração molar do acetaldeído, que foi positiva, indicando que este composto é chave para a formação do VAM. Outra correlação encontrada foi entre a fração do O₂ na saída e a estrutura do catalisador, indicando que a adsorção do O₂ varia em função da estrutura cristalina do catalisador.

A Figura 34 exhibe a relação entre os coeficientes de correlação da matriz com o AcOH. Estas correlações aparecem como consequências da sensibilidade estrutural da reação de acetoxidação, que afeta a adsorção e reação de AcOH e, dessa forma, toda a rede de reações.

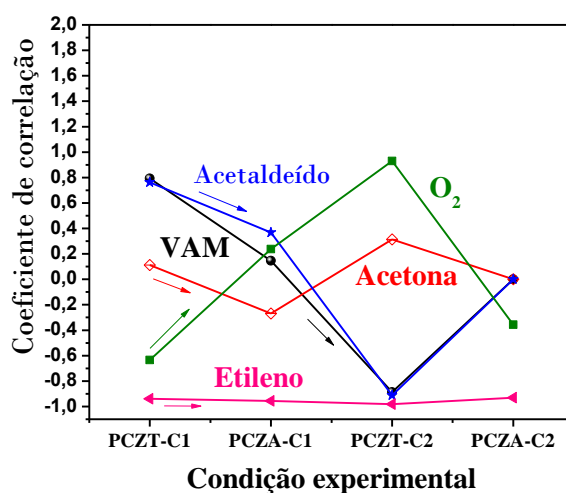


Figura 34. Coeficientes de correlação entre o AcOH e demais reagentes.

A Figura 34 indica que as correlações do VAM e do acetaldeído se assemelham e apresentam tendências similares (linhas azul e preta), indicando que estes dois compostos são formados simultaneamente. Por outro lado, o etileno manteve a correlação com o AcOH constante, indicando que, independentemente da condição experimental, a taxa de consumo não se correlaciona com consumo do AcOH. De acordo com HAN *et al.* (2005), o grau de cobertura para as espécies do C_2H_4 nos sítios de Pd(111) é mais dependente da pressão de operação, mantida baixa nas condições testadas. Isso faz sentido, se é considerado que nas condições de pressão atmosférica a 150 °C, a formação de espécies derivadas do etileno foram mínimas e não foi detectada taxa apreciável de combustão. O acetaldeído emerge como um intermediário importante da reação, apresentando uma correlação alta na menor vazão do O_2 , que foi diminuindo nas mais altas vazões do O_2 . Em contraste, a correlação entre o VAM e o AcOH também diminuiu, sendo promovida somente pela vazão do O_2 . HANRIEDER *et al.* (2015) sugerem que a reatividade do AcOH e do O_2 é que permite a formação dos intermediários do acetato de Pd e a formação do VAM consecutivamente.

A correlação do VAM com o AcOH resulta negativa, à medida que aumenta a vazão do O_2 , indicando que, quando o AcOH é consumido, VAM é formado. A correlação com o acetaldeído apresenta a mesma tendência, indicando que acetaldeído é um intermediário que promove a formação do VAM. A Figura 35 representa um possível mecanismo de reação, a partir destas correlações.

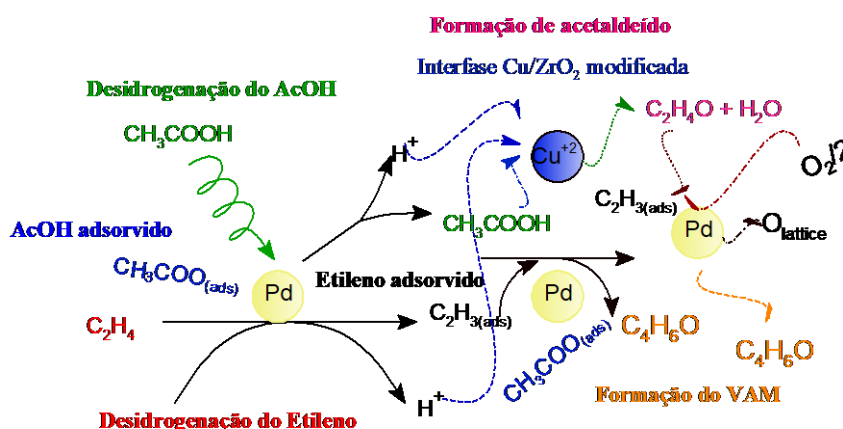
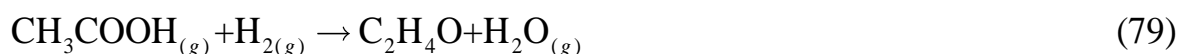


Figura 35. Possível mecanismo de reação para a formação do VAM via acetoxidação do etileno, baseado nas correlações observadas, indicando a formação do acetaldeído e adsorção dos reagentes.

A presença de cobre como promotor influenciou a reatividade, associado com a formação do acetaldeído como intermediário chave, como foi reportado para os sistemas em fase homogênea usando catalisadores de Pd-Cu. Isto explicaria a segunda correlação entre o AcOH e O₂ na formação de acetaldeído (SATO *et al.*, 2013). A última correlação foi a encontrada entre o VAM formado e o acetaldeído na saída. Tipicamente, nos processos de acetoxidação que usam catalisadores de Pd-Au, conforme mostra a literatura, a taxa de reação pode ser expressa em relação ao consumo de O₂ (JESCHKE *et al.*, 2014). No entanto, neste caso, como mostrou a segunda correlação, existe uma forte dependência entre o acetaldeído intermediário formado e O₂ na saída do reator. A correlação da acetona com o AcOH é menor nos catalisadores PCZT e a sua formação é promovida na menor vazão do oxigênio. No entanto, esta formação flutua nas condições testadas, sem manter qualquer tendência aparente. O acetaldeído costuma ser formado por meio de mecanismos de hidrogenação do AcOH e a hidrogenação acontece por conta de moléculas de H₂ dissociadas nos processos de acoplamento do C₂H₄ nos sítios ativos. Admitindo que duas moléculas de C₂H₄ dissociam-se em um par de sítios ativos de Pd, as Equações (78) e (79) apresentam o possível mecanismo de formação do acetaldeído:



OLCAY *et al.* (2010) reportaram estudos de hidrogenação de AcOH sobre vários metais, mostrando que óxidos de cobre, ferro e estanho foram os mais ativos para a hidrogenação de AcOH, mesmo com baixas conversões de etileno, devido ao fato de ser o reagente mais abundante na reação. O AcOH apresentou tendência para a formação de compostos de acetato de Pd por intermédio de mecanismos de desidrogenação. A Figura 36 apresenta os perfis de conversão para O₂, AcOH, C₂H₄ e a fração molar do VAM nas condições da Carga C₁ e C₂, nos catalisadores PCZT e PCZA sob 150 °C.

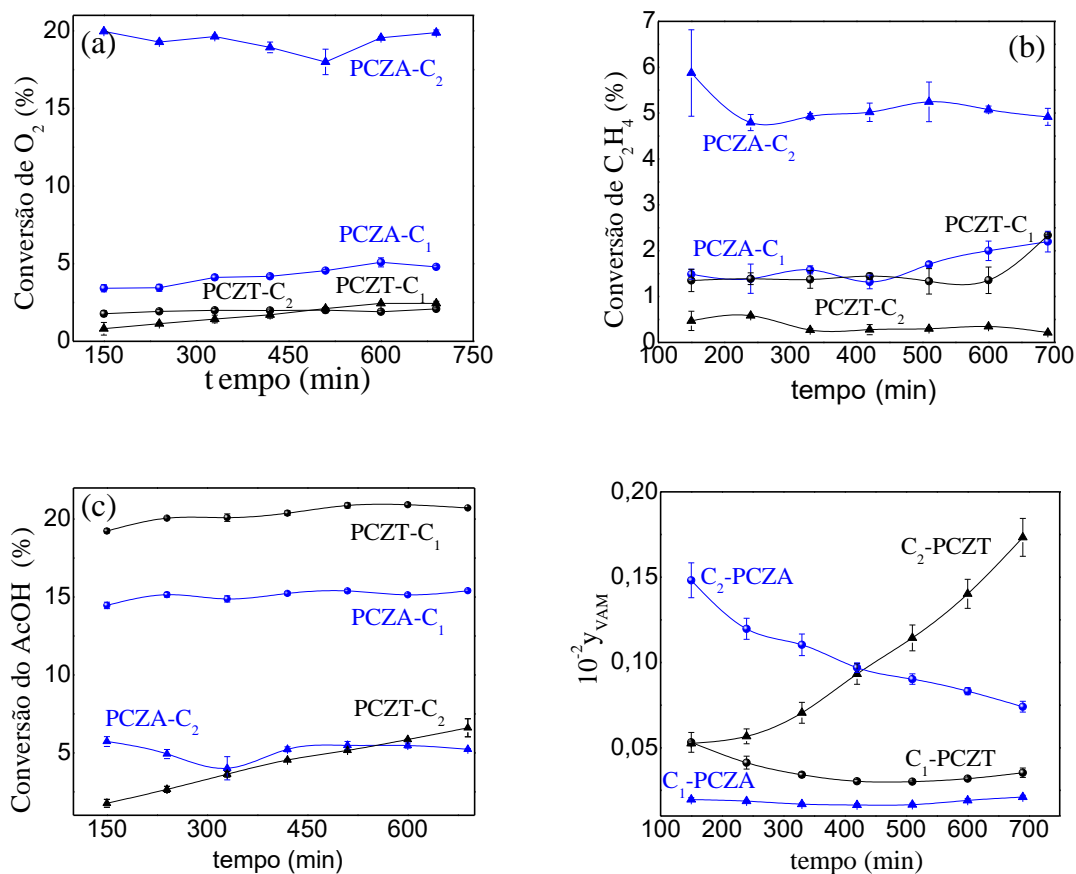


Figura 36. Conversão de etileno, AcOH e O₂ durante 700 minutos de reação nas cargas C₁ (2 mL/min de O₂) e C₂ (8 mL/min de O₂), com T_{SAT} do AcOH igual a 45 °C, P = 1.013 bar e 16 mL/min de C₂H₄.

Nesta primeira abordagem, explicada a partir da matriz de correlações, considera-se que o AcOH se dissocia de uma maneira mais simples, sem levar em conta efeitos conformacionais. As conversões do AcOH, O₂ e C₂H₄ variam entre 7% e 20% nos valores máximos. A conversão do AcOH foi influenciada por dois fatores, a partir das correlações encontradas: (i) estrutura do catalisador, neste caso promovida pela estrutura PCZT; e (ii) vazão do O₂ na carga. No caso da carga C₂, uma vazão mais alta de O₂ promoveu maior atividade catalítica.

As conversões de AcOH foram maiores na condição com menor vazão de O₂ na carga reacional, sendo muito alta para o catalisador PCZA em relação ao catalisador PCZT. As outras conversões apresentaram tendências similares. No entanto, analisando a fração molar na saída do reator, as conversões do AcOH e as formações de acetona, CH₃C(=O)CH₃,

acetaldeído, CO e CO₂ prevalecem nas temperaturas acima de 150 °C. A conversão de O₂ foi favorecida para o catalisador PCZA. No entanto, a Figura 36d evidenciou que a fração molar de VAM é promovida para o catalisador PCZT, na condição de carga de maior vazão volumétrica de O₂. A promoção da formação de VAM é sempre promovida sob conversões moderadas dos reagentes. A queda na fração molar para o catalisador PCZA evidenciou que a estabilidade do sítio ativo ficou comprometida pela vazão alta de O₂ e pela natureza do sítio ativo, que não mantém a estabilidade da partícula com o tempo.

A complexidade da reação de acetoxidação tem sido estudada a partir da formação de compostos intermediários de AcOH e de C₂H₄ e acompanhada pela conversão de O₂ (KUNH *et al.*, 2015; LERCHER *et al.*, 2014). A dinâmica dos sítios ativos de Pd é diferente para os dois catalisadores, de acordo com os resultados de caracterização. Para o catalisador PCZT, as partículas estão mais ordenadas em estruturas cúbicas, mostrando conversões dos reagentes mais baixas. O catalisador PCZA é um material de natureza monoclinica, de acordo com os resultados de refinamento Rietveld. De acordo com os resultados de microscopia de transmissão, o catalisador PCZA tem uma estrutura mais facetada. Além disso, a dinâmica dos sítios ativos de Pd, que se transformam em intermediários de Pd e permitem a formação e dessorção de VAM, indicando que a natureza do processo de acetoxidação é mais complexa. Diante destas questões, é necessário abordar a reação a partir do estudo da taxa de reação e o mecanismo, por meio do cálculo da taxa de reação e da frequência *turnover*.

A partir dos dados de quimissorção de H₂ (Tabela 17), foi possível calcular a taxa de reação (r_{VAM}) e a frequência *turnover* (TOF), plotadas na Figura 37. Os dados mostraram que a estrutura do catalisador PCZT promoveu uma taxa de reação maior. Isto mostra que a natureza do sítio ativo é fundamental para a formação de intermediários, na estabilidade do sítio ativo e na taxa de formação de VAM.

As frequências *turnover* mostram diferentes tendências, em função do tipo de catalisador e da carga de oxigênio alimentada ao reator. Os resultados de frequência *turnover* e velocidade de reação, foram calculados em relação ao número de mols do VAM formado por sítio ativo.

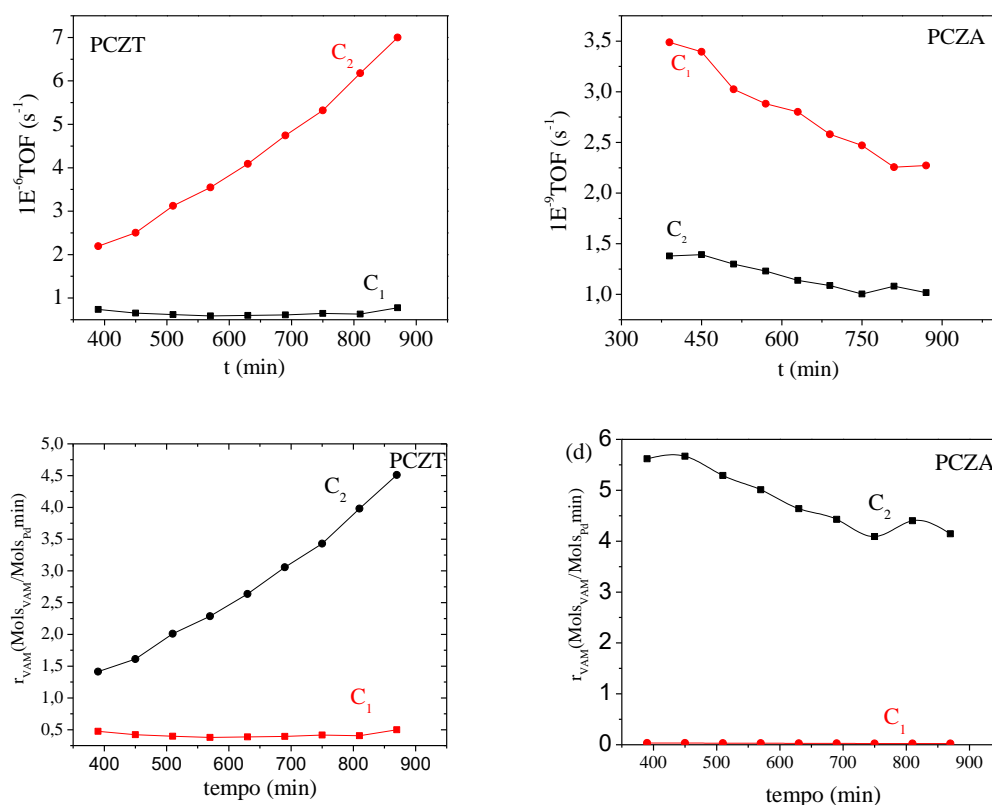


Figura 37. Curvas da taxa de reação e TOF para os testes de estabilidade dos catalisadores PCZT e PCZA como função da carga reacional: C₁ (2 mL/min de O₂) e C₂ (8 mL/min de O₂) T_{SAT} igual a 45 °C, pressão atmosférica e 16 mL/min de C₂H₄.

A maior TOF atingida durante os testes catalíticos foram apresentadas no catalisador PCZT, com a carga C₂, a qual maximizou a formação do VAM formado por sitio ativo. Nos catalisadores PCZT promoveram-se conversões mais baixas (Figura 36^a, Figura 36^b), garantindo maior formação do VAM por sitio ativo e com uma mínima perda de seletividade.

4.5.4. Análise de componentes principais (PCA)

As flutuações experimentais em um planejamento de experimentos costumam geralmente ser induzidas por uma fonte de erro comum. Com o objetivo de observar as direções destas flutuações e propor possíveis rotas ou caminhos reacionais (BROWN *et al.*,

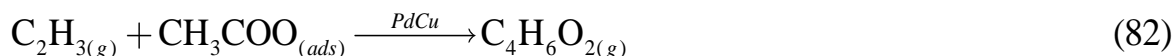
1997), foi realizada a análise de componentes principais (PCA) para cada condição experimental das cargas testadas nos catalisadores bimetálicos PCZA e PCZT. LARENTIS *et al.* (2003) e DA ROS *et al.* (2017) apresentam maiores detalhes e referências sobre a técnica de PCA. A Tabela 35 apresenta os resultados da análise PCA para as réplicas em cada condição experimental.

Tabela 35. Efeitos principais para as réplicas para os catalisadores PCZA e PCZT.

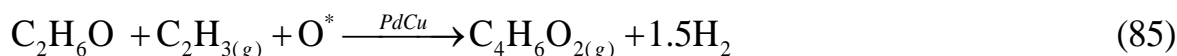
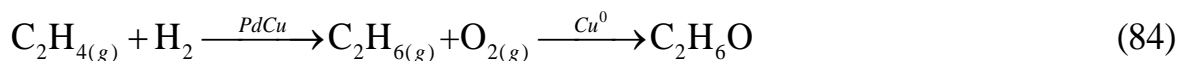
Amostra/Cargas fatores	PCZA-C ₂ /150 °C		PCZA-C ₁ /150 °C		PCZT-C ₂ /150 °C	PCZT-C ₁ /150 °C	
	fator 1	fator 2	fator 1	fator 2	fator 1	fator 1	fator 2
AcOH	-0,98	0,15	-0,77	-0,56	-0,97	0,95	0,32
VAM	-0,36	-0,68	-0,81	0,38	0,98	0,21	0,83
Acetona			-0,15	0,90		-0,22	0,60
Acetaldeído			-0,76	0,32	0,98	0,83	-0,47
Oxigênio	0,40	0,73	-0,68	0,17	-0,97	-0,81	0,54
Etileno	0,89	-0,44	0,89	0,43	0,99	-0,75	-0,64
Variância explicada (%)	51,22	30,35	51,59	26,30	95,73	48,27	34,47
Val. característicos	2,05	1,21	3,10	1,58	4,79	2,90	2,07

Os valores característicos representam a direção das flutuações experimentais, indicando as fontes de erro que perturbam a dinâmica do reator. Na primeira condição experimental da Tabela 34, calculada para o catalisador PCZA, observa-se que existem duas perturbações que concentram mais de 80% da variância experimental. Os sinais para cada reagente e produto na matriz de efeitos indicam o consumo durante a reação. Há pelo menos 5 perturbações para as cargas contendo maior concentração de O₂ (C₂) e 3 perturbações para as cargas contendo baixa concentração de O₂ (C₁). Na condição da carga 2 para o catalisador PCZT (PCZT/C₂/150 °C) uma única direção das perturbações concentra o 96% da variância. Isso parece indicar que existem poucas fontes de perturbação no sistema, a despeito de muitas variáveis serem medidas. Esse resultado reforça a ideia de que as flutuações das características dos catalisadores podem possivelmente controlar as variabilidades experimentais. Em particular, a matriz de efeitos mostra que as flutuações experimentais variam em função da natureza do catalisador (estrutura) e da carga no reator.

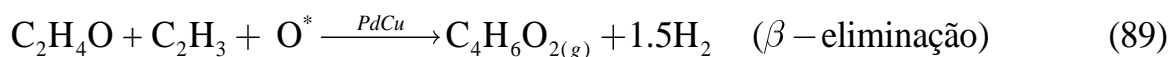
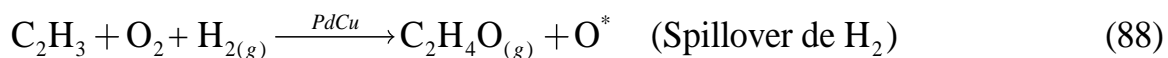
O sinal dos fatores para cada reagente e produto nas direções características indicam a cinética intrínseca da reação. Assim, na primeira condição da Tabela 34, a cinética é dominada exclusivamente pelo consumo do AcOH (-0.98) e etileno (-0.44), com mínima influência do consumo de O₂, conforme mostram as Equações (80-82).



No segundo cenário (PCZA-C₁/150 °C), a cinética de reação é dominada pelo consumo de O₂ (-0.68) e AcOH (-0.77), produzindo acetaldeído como intermediário, que é consumido na formação do VAM. O sinal negativo para acetaldeído indica que o consumo deste intermediário produz VAM e acetona (0.90). A influência do etileno na formação do VAM não foi significativa, conforme mostra as Equações (83) e (84). Isso pode ser consequência do baixo consumo do reagente.



Finalmente, na condição experimental (PCZT-C₂-150 °C), as flutuações experimentais estão mais concentradas, apresentando uma variância de 95% e 5 flutuações experimentais, O possível mecanismo poderia ser descrito pelas Equações (86-89).



A matriz de componentes principais mostrou que o AcOH e O₂ são consumidos na reação, contribuindo significativamente com o erro experimental. O efeito do etileno no

erro também foi importante; no entanto, pela baixa conversão, o sinal positivo do fator (0.99) não evidencia um consumo relevante. Finalmente, os fatores para o VAM e acetaldeído (0,98) refletem uma contribuição significativa com as flutuações, associada com a formação simultânea do acetaldeído intermediário e posterior formação do VAM.

Os fatores encontrados na matriz de efeitos para cada condição experimental refletem os possíveis mecanismos de reação, sugerindo mecanismos do tipo Moissev, em que AcOH e C₂H₄ adsorvem nos sítios ativos de Pd-Cu, formando possíveis intermediários do tipo (AcOH)_y e C_nH_{n-1} para produzir acetaldeído, VAM e acetona de forma parcial. Simultaneamente, os efeitos induzidos pelo O₂ e as hidroxilas permitem a desidrogenação e dessorção do VAM no sítio ativo.

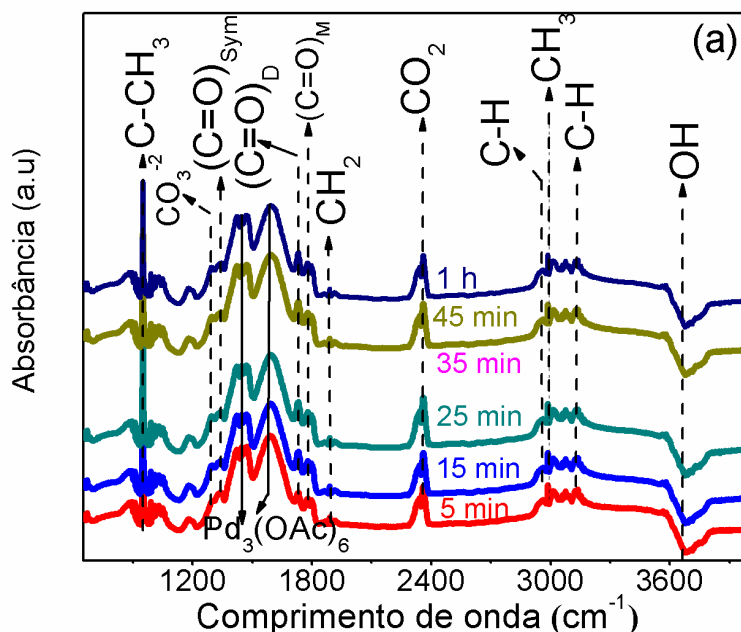
Para os catalisadores PCZT, A matriz de componentes principais evidenciou efeitos associados à formação de acetona e flutuações associadas à formação do VAM e subprodutos. À medida que os reagentes foram consumidos, as flutuações concentraram-se no etileno (0.99), O₂(-0.97) e AcOH (-0.97). Neste caso, o mecanismo pode ser dividido em três etapas: (i) acoplamento de C₂H₄ e AcOH sobre Pd; (ii) hidrogenação do ácido para formar acetaldeído sobre Cu; (iii) oxidação parcial do acetaldeído para formar VAM, H₂ e H₂O; (iv) *spillover* de H e recuperação de hidroxilas superficiais envolvidas na etapa de desidrogenação.

4.6. REAÇÃO *IN SITU*: ESTUDOS MECANÍSTICOS E ESPECTROSCÓPICOS NA FORMAÇÃO DO ACETATO DE VINILA

Diante dos resultados obtidos nos planejamentos de experimentos propostos e com base nas análise dos resultados obtidos, a reação de acetoxidação depende da temperatura de reação e do catalisador fortemente, mas depende pouco da velocidade espacial. Além disso, acima de 150 °C promoveu-se a formação de subprodutos, como consequência de reações de combustão dos reagentes, o que provocou a perda de seletividade para o VAM. Foi também evidenciado que o acetaldeído é um intermediário importante na reação. Isto já havia sido reportado para reações em fase homogênea; no entanto, os efeitos induzidos por suportes oxigenados ainda é desconhecido em fase heterogênea. Os resultados de espectroscopia *in situ* mostraram a formação de compostos intermediários do AcOH,

etileno e VAM acoplados, que chamaremos de VAM_{ads} e VAM-H, segundo estudos realizados por SOCK *et al.* (2010). Estes intermediários são formados sobre monocristais de Pd(111). Esta fase cristalina foi a considerada para explicar os aspectos mecanísticos, já que, de acordo com os resultados de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão, essa é a fase representativa das partículas de Pd-Cu reduzidas.

Nos estudos de reação *in situ* usando técnicas de infravermelho, não importam as condições do processo em termos de concentração, pois a sensibilidade do analisador é definida pelas células eletroquímicas que analisam quantidades muito pequenas. Além disso, as concentrações do AcOH não podem ser muito altas, devido ao risco de prejudicar os detectores e o equipamento. Assim, as condições dos testes no infravermelho foram fixadas em condições de temperatura de saturação ambiente, mantendo as concentrações dos reagentes baixas. A Figura 38 apresenta os espectros de infravermelho obtidos durante a reação de acetoxidação para os catalisadores PCZT e PCZA. A cada 15 minutos, 20 espectros foram coletados, apresentados como um espectro médio único.



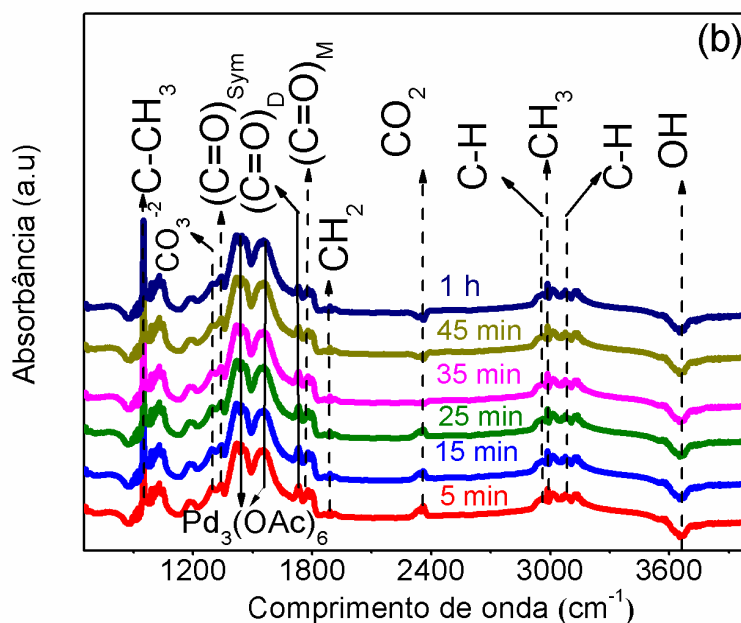


Figura 38. Espectros de DRIFT obtidos durante a reação *in situ* entre AcOH, O₂ e C₂H₄ para a formação do VAM a 150 °C e 1,013 bar.

Tipicamente as diferenças mais visíveis nos espectros de IR para a reação de acetoxidação são encontradas na região de formação dos intermediários de AcOH e do VAM (1210-1800 cm⁻¹).

Os resultados de IR *in situ* revelaram a presença de intermediários superficiais relacionados ao acoplamento do etileno nos sítios ativos de Pd-Cu. Estiramentos simétricos posicionados em 950, 2988, 1031 e 1047 cm⁻¹ sugerem etapas de desidrogenação do etileno (STACCHIOLA *et al.*, 2005). O AcOH tipicamente forma intermediários em 1346 cm⁻¹, devido ao estiramento do tipo COO e três tipos de estiramento de espécies monoméricas: (Pd(OAc)₄)²⁻ em 1776 cm⁻¹, dímeros (Pd₂(OAc)₆)²⁻ em 1732 cm⁻¹ e trímeros (Pd₃(OAc)₆) em 1462 cm⁻¹ (HANRIEDER *et al.*, 2016). Estes estiramentos podem ser simétricos ou assimétricos (C=O)_{assimétrico}/(C=O)_{simétrico}.

A região do espectro localizada entre 1200 e 1900 cm⁻¹ e mostrada na Figura 39 corresponde a intermediários de acetato de Pd, já que moléculas de AcOH se acoplam nos sítios catalíticos de PdCu.

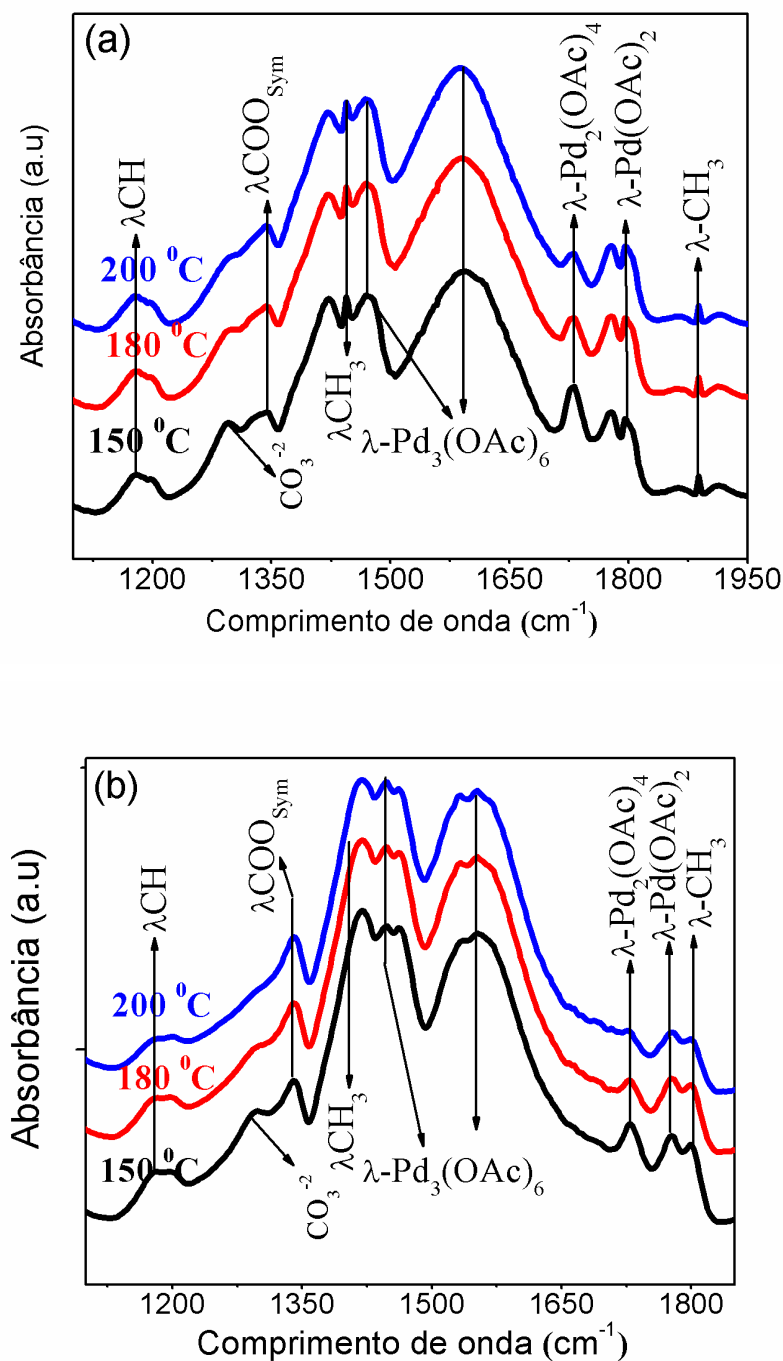


Figura 39. Espectros de IR dos intermediários do AcOH : (a) PCZA e (b) PCZT.

As bandas de IR mais finas representam quebras de ligações do tipo CH_n, em que n assume valores positivos e pode representar hidrocarbonetos. As bandas do IR que representam carbonatos são formadas por combustão dos reagentes que formam CO₂. A

deformação do etileno é atribuída ao estiramento do tipo C-C em 1191 cm^{-1} . A banda representativa da formação do CO_2 aparece em 2340 cm^{-1} , mostrando maior intensidade no catalisador PCZA (Figura 38a), onde apareceu nos primeiros 15 minutos de reação. Outra banda de carbonato formou-se na reação em 1303 cm^{-1} , atribuída ao íon assimétrico carbonato (KOUVA *et al.*, 2015) devido à adsorção do CO. Para o catalisador PCZA, esta banda foi mais pronunciada, refletindo que esta estrutura catalítica pode ser prejudicial à adsorção do AcOH. No entanto, no catalisador PCZT observou-se uma banda de adsorção similar. Contudo, de acordo com os estudos realizados por TPD, a natureza deste sítio ativo não prejudicou a dinâmica da adsorção do AcOH. Finalmente hidroxilas terminais foram detectadas em 3675 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento do tipo Zr-OH (CALAZA *et al.*, 2005).

A comparação destas bandas de adsorção após uma hora de reação foi realizada com o objetivo de observar a evolução dos intermediários formados na região do espectro em que o AcOH forma os intermediários de Pd. As bandas de IR que identificam os intermediários Pd(AcOH), $\nu\text{-(Pd}_3\text{(OAc)}_6)$ e $\nu\text{-(Pd(OAc)}_4\text{)}^{2-}$, $\nu\text{-(Pd}_2\text{(OAc)}_6\text{)}^{2-}$) foram mais pronunciadas no catalisador PCZA; no entanto, a banda simétrica COO foi mais intensa no catalisador PCZT. Segundo HANRIEDER *et al.* (2015), existe um mecanismo competitivo para a formação de intermediários de acetato de Pd e a adsorção de O_2 , já que ocorrem estiramentos C=O que decrescem, espécies do tipo $\text{(Pd}_3\text{(OAc)}_6)$ que se transformam em Pd(AcOH) e $\text{-(Pd}_2\text{(OAc)}_6\text{)}^{2-}$, espécies CH_x pelo efeito da combustão dos reagentes e espécies hidrogenadas na superfície. Por outra parte, aparentemente o catalisador PCZA permite a estabilidade dos intermediários de Pd. No entanto, quando a temperatura aumenta para $180\text{ }^\circ\text{C}$, a formação do CO_2 aumenta, mostrando uma banda característica para o CO_2 . Entretanto, no catalisador PCZT a banda do infravermelho decresceu, sugerindo que o carbono do carbonato se regenera devido à clivagem da ligação C-C e à oxidação.

A deconvolução da região do infravermelho em que o AcOH forma os intermediários importantes foi realizada, com o objetivo de identificar e comparar os intermediários do AcOH detalhadamente. A Figura 40 apresenta a deconvolução dos picos de infravermelho na região dos intermediários do AcOH.

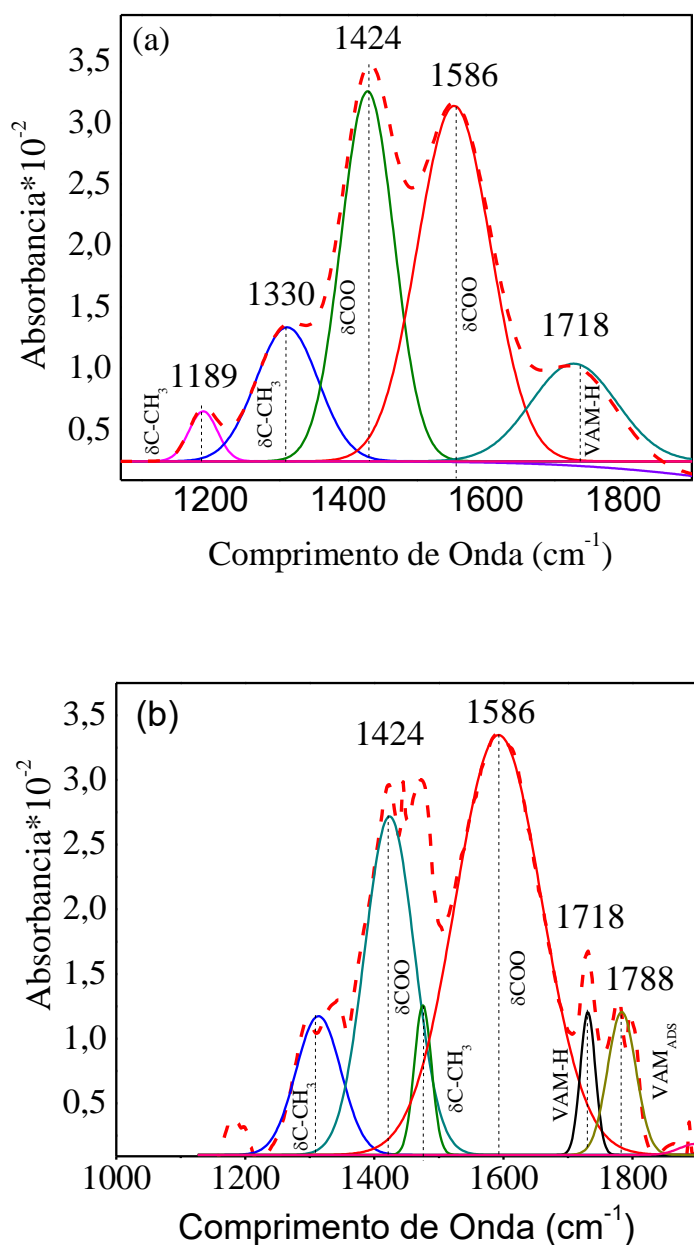


Figura 40. Deconvolução das bandas de infravermelho na região correspondente aos intermediários do AcOH: 2 % molar de AcOH, 1 mL/min de O₂; 10 mL C₂H₄/ He 70 mL /min. P= 1 Bar, Temperatura de reação= 150 °C. (a) catalisador PCZT e (b) Catalisador PCZA.

Nos catalisadores de Pd-Cu sobre ZrO₂ modificada foi possível encontrar duas rotas reacionais, já reportadas na literatura por SAMANOS (1971) e MOISEEV (1995). No entanto, deve-se explicar o efeito promotor do suporte, pois no caso dos catalisadores

comerciais o suporte é inativo e a dopagem promove efeitos eletrônicos que favorecem a formação de espécies de acetato de paládio (HANRIEDER *et al.*, 2015). A liga Pd-Cu produz efeitos eletrônicos associados ao *spillover* de H₂ (CAI *et al.*, 2016) e formação de vacâncias. Quando os efeitos do cobre são isolados, são produzidos na reação acetona e CO₂ (OLCAY *et al.*, 2014).

O intermediário conhecido como *acetoxietilo* pode ser detectado em 1718 cm⁻¹. De acordo com estudos realizados por STACCHIOLA *et al.* (2005), o comprimento de onda está relacionado com mecanismo de acetoxidação sobre Pd(111). Por outro lado, CALAZA *et al.* (2014) atribuíram a banda em 1788 cm⁻¹ ao acetato de vinila hidrogenado, conduzindo à conclusão de que o VAM hidrogenado é uma espécie preliminar do VAM adsorvido na superfície. Quando não ocorre a desidrogenação via β-eliminação, o VAM hidrogenado pode se transformar em acetato de etila e acetona. A presença de intermediários do etileno sugere a desidrogenação parcial do etileno e a formação de intermediários do AcOH, reportados por AUGUSTINE *et al.* (1993), sugerindo que a reação segue a rota reacional do tipo SAMANOS. No entanto, para altos valores da conversão do etileno, a seletividade para VAM diminuiu, formando H₂, CO₂ e acetona.

A intensidade dos intermediários do AcOH foi diferente em cada caso. No catalisador PCZA, a presença da banda correspondente ao VAM-H evidencia um mecanismo do tipo SAMANOS, com formação do VAM hidrogenado e VAM acoplado. No entanto, a banda assimétrica do COO (142 cm⁻¹) foi maior no catalisador PCZT e os intermediários do AcOH apresentaram uma altura de banda maior, indicando uma presença mais marcada para estas espécies na superfície.

No catalisador PCZA, o VAM é produzido conforme SAMANOS, com formação intermediária de VAM-H e VAM adsorvido na superfície. Provavelmente a presença do VAM hidrogenado conduz à formação de acetona e acetato de etila. Analogamente, não houve presença do VAM-H, somente VAM adsorvido na superfície. Isto sugere que o mecanismo da etapa final de formação do VAM não inclui essa etapa da reação. Possivelmente outro mecanismo pode ocorrer no catalisador PCZT, devido à formação do VAM a partir da acetoxidação do etileno, acoplamento do AcOH e formação do VAM no sítio ativo de Pd(111).

Os estudos mecanísticos reportados na literatura têm focado na sinergia catalítica da estrutura Pd-Au. Vários autores, incluindo AUGUSTINE *et al.* (1993), YI *et al.* (2004) e CALAZA *et al.* (2005), têm explicado o papel das distâncias interatômicas de Pd-Au (100) e Pd-Au(111) sobre a frequência *turnover* de reação, não havendo na literatura estudos referentes à influência dos suportes óxidos, tais como ZrO₂ e céria na atividade catalítica. No entanto, os suportes promoveram a formação de nanoestruturas bimetálicas de Pd-Cu (PEI *et al.*, 2017).

Faz-se necessário conhecer as espécies presentes nas superfícies dos catalisadores de Pd-Cu, com o objetivo de propor um possível mecanismo de reação, com a participação de cada espécie ativa na taxa de reação, incluindo a possível participação do suporte. Como mostrado anteriormente, a presença do VAM-H no catalisador PCZA implica que o sistema não permite a β -eliminação do H₂, indispensável para formar o VAM; caso contrário, a formação do VAM-H não é limitante no catalisador PCZT.

Durante a análise DRIFT da reação *in situ*, para cada temperatura de reação, imediatamente após da reação e a coleta dos espectros, a câmara de reação foi limpa eliminando os compostos não adsorvidos, visando determinar os intermediários superficiais em cada etapa e as mudanças dos espectros, já que a reação é sensível à estrutura (MURZIN *et al.*, 2011) e, portanto, depende do grau de cobertura dos sítios ativos com espécies intermediárias (STACCHIOLA, 2005), à medida que ocorre a reação (Figura 41).

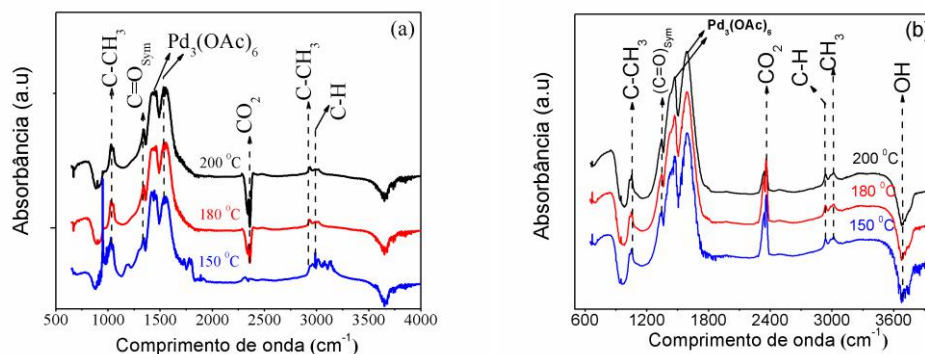


Figura 41. Espectro IR das superfícies catalíticas após 1 h de reação para 150, 180 e 200 °C: (a) PCZT e (b) PCZA.

As superfícies dos catalisadores PCZT e PCZA após a reação apresentaram bandas C-CH, C-CH₃ e C-H relacionadas ao acoplamento do etileno; bandas C=O simétricas e bandas Pd(OAC)₆, relacionadas aos monômeros de Pd, os quais são produto das transformações entre o Pd metálico e o AcOH na fase vapor (HANRIEDER *et al.*, 2015). Finalmente, observou-se CO₂ acoplado na superfície no catalisador PCZA. Estes resultados sugerem o mecanismo de reação proposto por HUANG *et al.* (2016), com passos de acoplamento de etileno e AcOH favorecidos por grupos oxigenados superficiais e grupos hidroxila terminais. De acordo com AUGUSTINE *et al.* (1993), os intermediários hidratados com acetato de vinila aparecem na mesma região de intermediários de superfície Pd (AcOH). Pode ser observado que o fragmento C-CH₃ foi deslocado para a região dos intermediários do AcOH.

A natureza dos sítios ativos do Pd-Cu, a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) e as espécies de hidroxila apresentadas na superfície dos catalisadores sugerem a β-eliminação do acetato de vinila da superfície (SAMANOS *et al.*, 1971). A presença de intermediários de etileno sugere o acoplamento inicial de C₂H₄, O₂ e AcOH sobre o sítio ativo, passos da reação característicos do mecanismo SAMANOS. Os passos de acoplamento dos reagentes são geralmente mais lentos do que a β-eliminação de H; no entanto, para altos valores da conversão de etileno, a seletividade do VAM se reduz, devido à combustão do etileno. Portanto, quando o etileno começa a desidrogenar nos sítios ativos de Pd após o acoplamento, torna-se ativo e, portanto, disponível para a formação de intermediários superficiais, que levam à formação de VAM a 150 °C.

4.7. NATUREZA DOS ESTADOS ELETRÔNICOS E DE OXIDAÇÃO DAS ESPÉCIES DE Zr, Ti, Al, Pd E Cu

A Figura 42 apresenta os espectros de XPS com os diferentes estados de oxidação dos elementos presentes no suporte, neste caso Al, Ti, Zr e O.

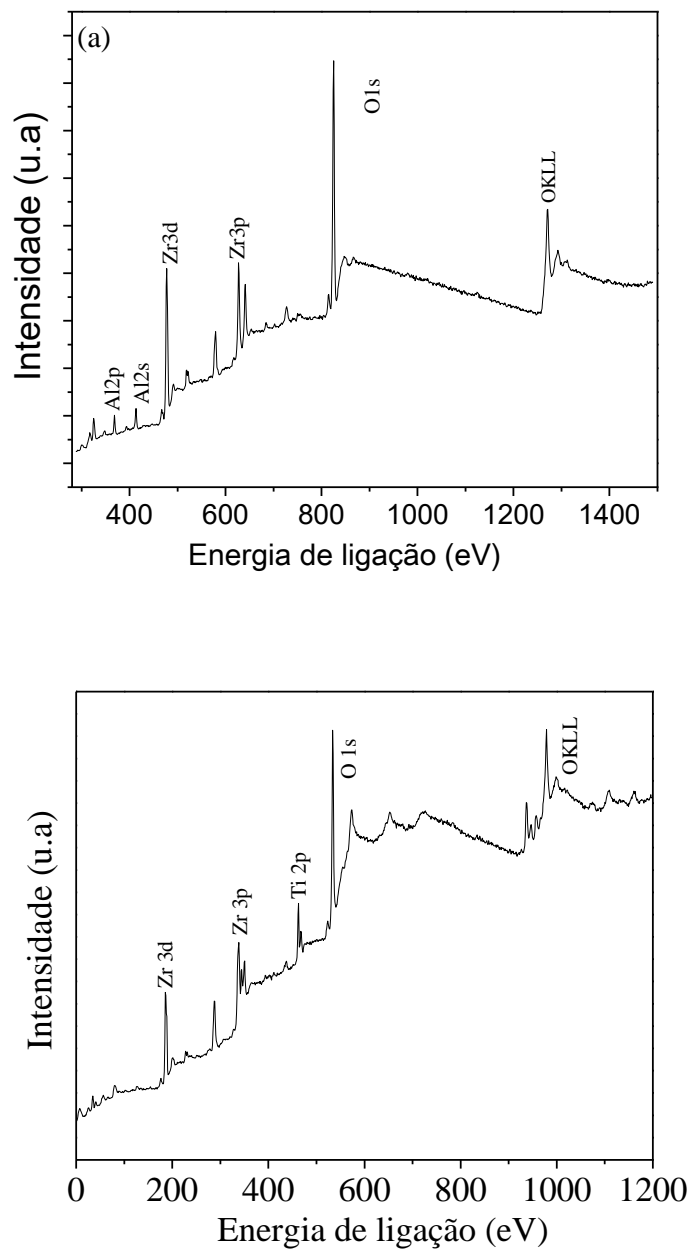


Figura 42. Energia de ligação dos suportes catalíticos: (a) ZA e (b) ZT.

Os picos mais representativos em termos de energia para os suportes são Al 2p, O 1s, Zr 3d e Ti 2p, extraído cada elemento do suporte. A Figura 43 apresenta os espectros do XPS para os suportes ZA (Figura 43a e Figura 43b) e ZT (Figura 43c e Figura 43d).

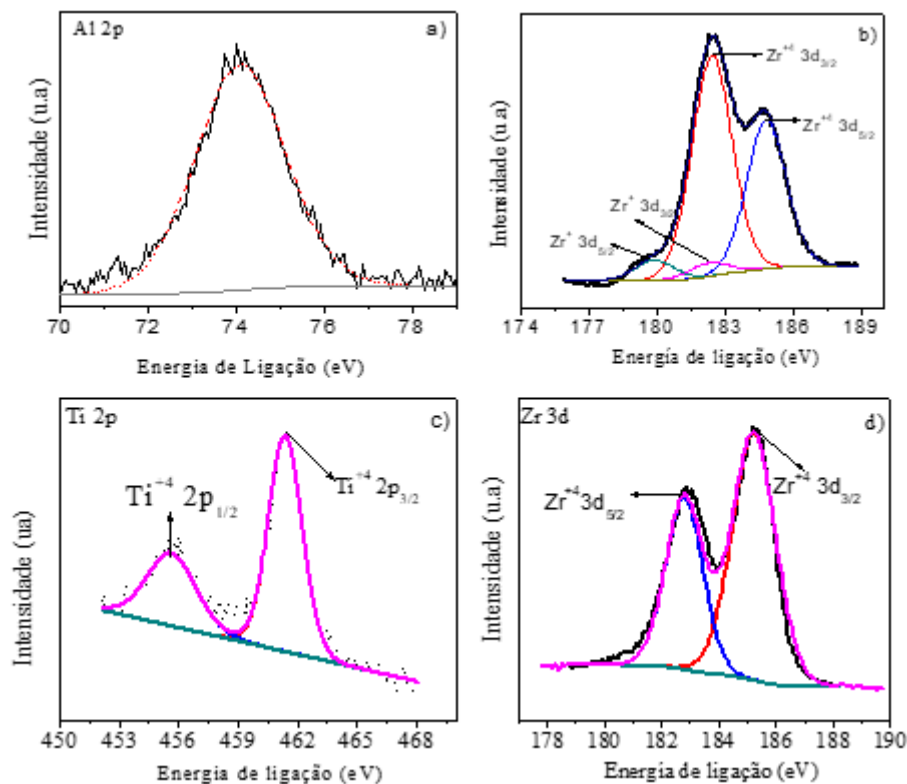


Figura 43. Espectros XPS de alta resolução das regiões Al_{2p}, Zr_{3d} e Ti_{2p} para ZA e ZT. Al_{2p} (ZA) (b). Zr_{3d} (ZA) (c). Ti_{2p} (ZT) (d). Zr_{3d} (ZT).

A Figura 43a exibe o estado de oxidação do alumínio (Al⁺³) caracterizado por um pico de energia a 74,2 eV (FWHM = 2,27 eV) como foi sugerido por ALEXANDER *et al.*, 2002. No suporte ZA, as espécies de Zr exibiram duas energias de ligação, atribuídas à Zr⁺⁴ (3d^{5/2} em 182,4 eV) e Zr⁺¹ (3d^{5/2} em 179,7 eV) (MORANT *et al.*, 1989). O papel do suporte neste caso é crucial para a reorganização das partículas de Pd-Cu sob condições de reação, influenciando a formação dos intermediários do AcOH (HANRIEDER *et al.*, 2015).

A Figura 43c mostra as energias de ligação do suporte ZT, com dois picos em 458,6 eV e 464,4 eV, relacionados com a divisão do spin orbital Ti 2p, o qual é atribuído ao Ti⁺⁴ (DIEBOLD *et al.*, 1996). Para este suporte (Figure 43d) o ajuste da curva em 182,3 eV (3d^{5/2}) e 184,7 eV (3d^{3/2}) está relacionado à divisão do *spin* orbital da banda Zr 3d, relativa ao Zr⁺⁴ (ARMELAO *et al.*, 2017). Os experimentos do XPS foram realizados para examinar as propriedades da superfície e a presença das fases do óxido metálico nos diferentes catalisadores. A Figura 44 apresenta os espectros de XPS das energias de ligação

de Zr (a), Pd (b), O (c) e Cu (d) no catalisador PCZT, utilizado no primeiro planejamento de experimentos.

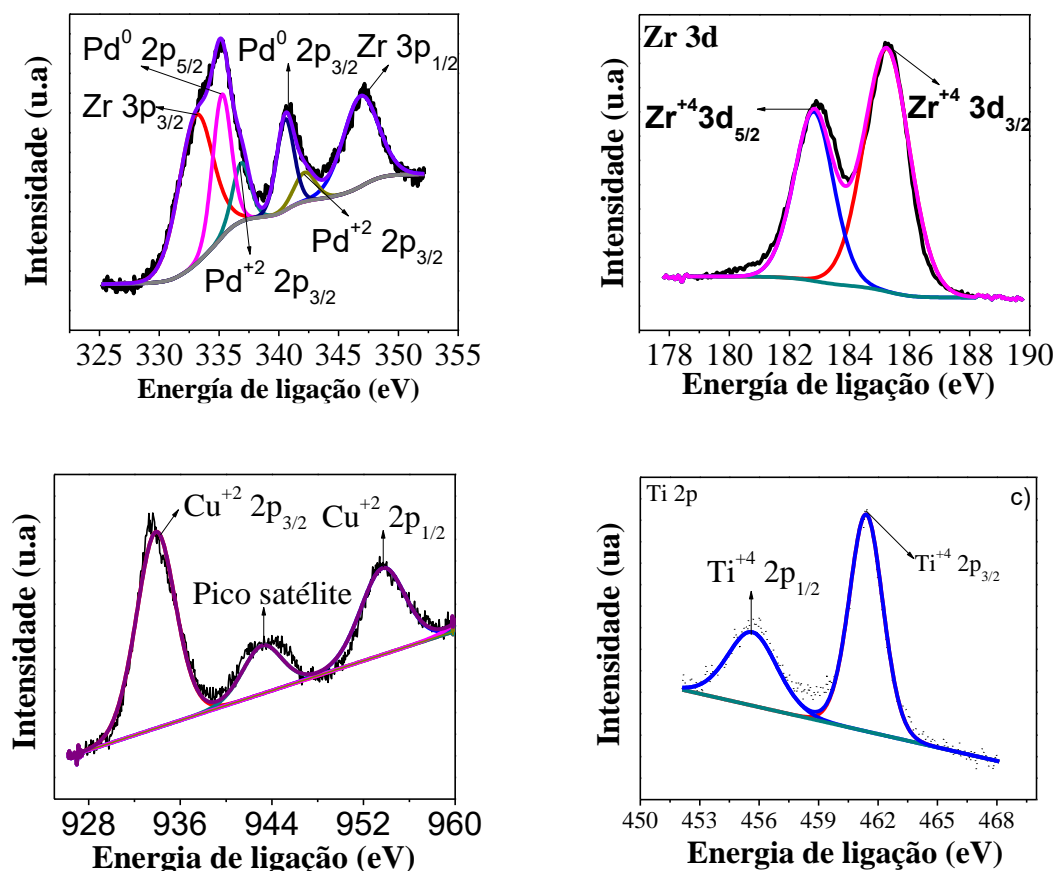


Figura 44. Espectros de alta resolução de XPS para: (a) Zr 3d, (b) Pd 3d e Zr 3p, (c) Cu 2p e (d) Ti 2p.

A Figura 44a mostra os estados de oxidação das espécies de Zr no suporte. Zr^{+4} são espécies relacionadas ao ZrO_2 . Espécies iônicas do Zr^{+2} aparecem junto com espécies Zr^0 reduzidas na rede do sub-óxido, provavelmente devido à redução de Zr durante a sonicação (SUSLICK *et al.*, 2010). Também pode-se atribuir a presença de Zr metálico a efeitos de carga eletrônico durante os experimentos de espectroscopia. As energias de ligação das diferentes espécies no catalisador PCZT na superfície são apresentadas na Tabela 36.

Tabela 36. Energia de ligação (EL) e composição química para a amostra PCZT.

Transição	EL (eV)	FWHM (eV)	(% Atômico)	Atribuição
Zr 3d _{5/2}	182.3	1.86	48.9	Zr^{+4} em ZrO_2

Zr 3d _{3/2}	184.7	1.63	42.7	Zr ⁺⁴ em ZrO ₂
Ti 2p _{3/2}	458.83	2.00	49.7	Ti ⁺⁴ da srilankita (TiZr)O _x
Ti 2p _{1/2}	464.68	2.95	50.2	Ti ⁺⁴ da srilankita (TiZr)O _x
Cu 2p _{3/2}	933.87	3.97	39,7	Cu ⁺² do CuO
Cu 2p _{1/2}	953.67	4.51	11,5	Cu ⁺² do CuO
Pd 3d _{5/2}	335.49	2.47	11,5	Pd ⁰ reduzido do PdO
Pd 3d _{3/2}	340.84	1.99	10.0	Pd ⁰ reduzido do PdO
Pd 3d _{5/2}	338.57	2.47	1.8	Pd ⁺² do PdO
Pd 3d _{3/2}	344.29	1.99	1.59	Pd ⁺² do PdO
Zr 3p _{3/2}	333.19	3.87	37.9	Zr ⁺⁴ do ZrO ₂
Zr 3p _{1/2}	346.91	3.18	37.07	Zr ⁺⁴ do ZrO ₂
Pd/Cu	1,98			
Zr/Ti	1.57			
% Atômico elemental				
Pd 3d	Cu 2p	Ti 2p	Zr 3d	O 1s
10.936	5.52	8.16	12.8	62.50

A diferença entre as energias de ligação do Pd 3d_{3/2} e Pd 3d_{5/2} (5,6 eV) indicam a presença de espécies Pd⁰ e Pd⁺², correspondentes às energias de ligação Pd⁰ 3d_{5/2} (335,2 eV, FWHM 1,84 eV); Pd⁰ 3d_{3/2} (340,5 eV) Pd⁺² 3d_{5/2} (336,86 eV, FWHM 1,74 eV); Pd⁺² 3d_{3/2} (342,16 eV), respectivamente (WANG *et al.*, 2007; REDDY *et al.*, 2009), provavelmente devido às condições de ativação a temperatura ambiente, que favoreceu a formação de estruturas bimetalicas estáveis. A energia de ligação e os picos de satélites para o Cu 2p_{3/2} correspondem aos íons do óxido, como mostra a Figura 44c. A razão atômica superficial de Pd/Cu foi de 1,98. A relação Zr/Ti na superfície foi de 1,6, indicando maior conteúdo de Zr na superfície. Finalmente, as cargas metálicas de Pd (1,49) e cobre (3,04) na superfície estão muito próximas dos teores experimentais.

Aparentemente, espécies de Zr migram para a superfície, sendo facilmente oxidadas, compensando a perda de hidroxilas. Os resultados mostraram que estes tipos de catalisadores favoreceriam eletronicamente a reação de acetoxidação, principalmente pela presença de oxigênio e Pd nos sítios ativos com diferentes estados de valência. A presença

de cobre nesses catalisadores é muito importante, provocando vacâncias nas camadas sub-superficiais e facilitando o transporte de hidrogênio no *spillover*.

A Figura 45 permite comparar os espectros das espécies Pd-Cu presentes nos catalisadores PCZT e PCZA, antes e após da reação.

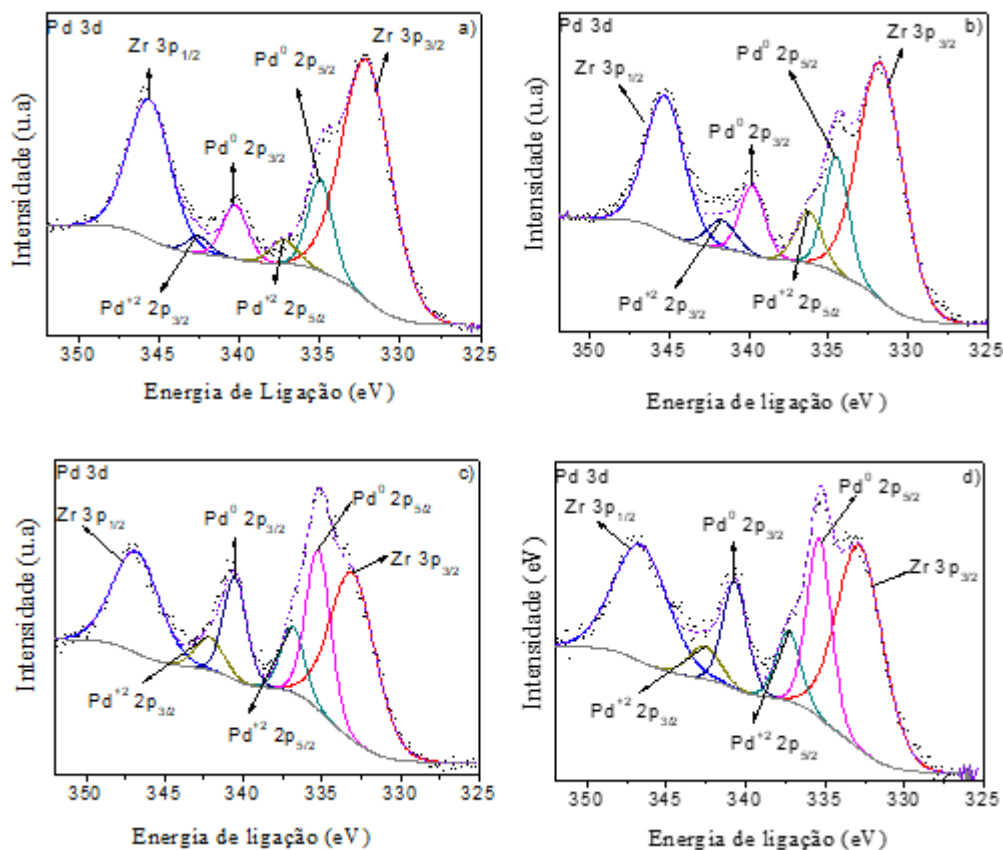


Figura 45. Espectros XPS de alta resolução das regiões Pd 3d e Zr 3p para amostras PCZT e PCZA antes e após a reação: 150 °C e 19 h: (a) PCZT antes da reação; (b) PCZT após reação; (c) PCZA antes da reação; e (d) PCZA após reação.

As amostras exibiram a superposição das bandas Pd 3d e Zr 3p. Foram observados os picos assinalados ao Pd metálico e ao Pd⁺² nos catalisadores PCZT e PCZA, mas a contribuição desta razão molar foi diferente para cada suporte.

A Figura 45 exibiu dois picos de energia a 335,0 eV e 340,2 eV, as quais foram assinaladas ao Pd metálico, com uma divisão no *spin* orbital de 5,3 eV (MILITELLO *et al.*, 1994; BRUN *et al.*, 1999; FATICANTI *et al.*, 2005). Os picos a 337,2 eV e 342,5 eV representam o óxido de paládio com estado de oxidação +2 (Pd⁺²). A razão Pd⁺²/Pd⁰ foi de 0,3 no catalisador PCZA, enquanto no catalisador PCZT foi de 0,5, indicando que para as

condições de reação o Pd no PCZT sofre oxidação. Na Figura 82c, a razão $\text{Pd}^{+2} / \text{Pd}^0$ foi 0,4, enquanto na Figura 45d, a razão foi 0,40, o que mostrou uma tendência oposta ao catalisador PCZA nas condições de reação.

A Figura 46 mostra os espectros de energia de ligação das espécies de cobre na superfície dos catalisadores antes e após da reação.

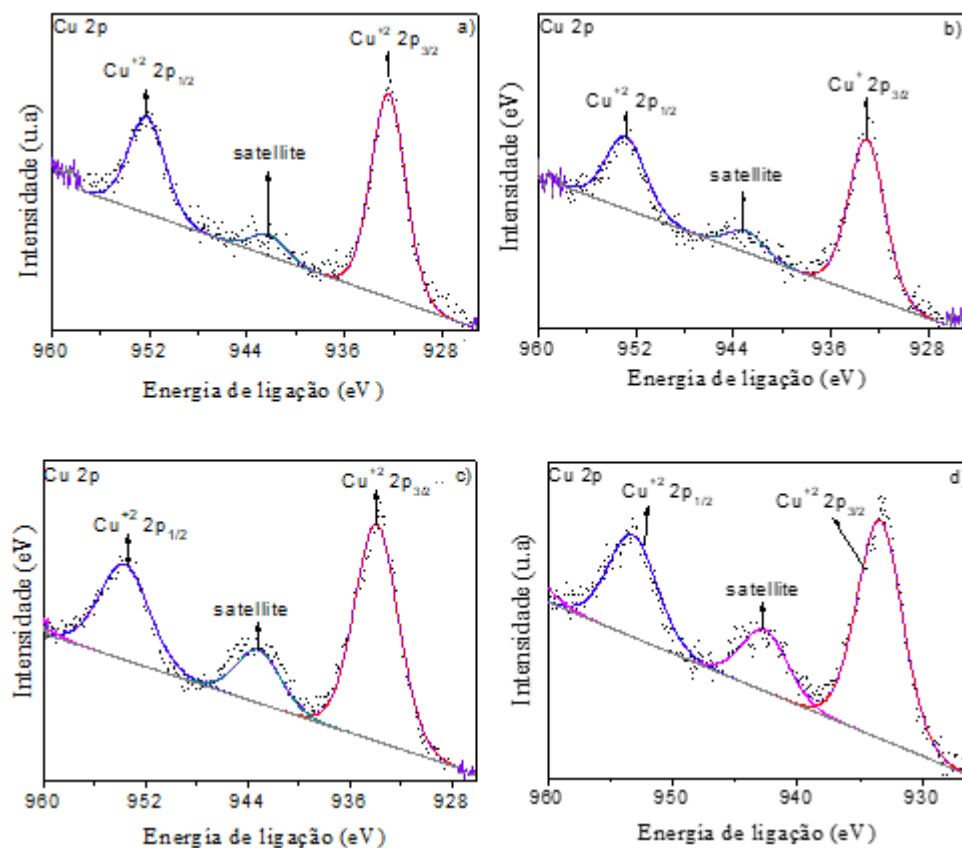


Figura 46. Espectros de XPS de alta resolução da região de Cu 2p para amostras de PCZT e PCZA antes e depois da reação: 150 °C e 19 h: (a) PCZA antes da reação; (b) PCZA após reação; (c) PCZT antes da reação; e (d) PCZT após reação.

As Figura 46a e Figura 46b mostram as espécies de cobre no catalisador PCZA. Antes da reação, o cobre apresentou espécies de Cu^{+2} ($2p_{3/2}$ em 932,4 eV, FWHM = 3,3 eV) com contribuições de picos satélites a 942 eV (VASQUEZ *et al.*, 1998a; VASQUEZ *et al.*, 1998b; VASQUEZ *et al.*, 1998c; VASQUEZ *et al.*, 1998d). Os picos satélites fracos indicaram que as espécies de cobre estão ligadas a outras espécies aniônicas OH e CO_3 . Após a reação (Figura 83b), as espécies de cobre permaneceram inalteradas. No suporte ZT antes e após da reação (Figura 46c e Figura 46d), foi observado que a energia de ligação do

Cu 2p_{3/2} ficou em 933,87 eV, correspondente ao estado de oxidação de espécies Cu⁺² (VASQUEZ *et al.*, 1998d). A Tabela 37 apresenta a energia de ligação e as concentrações atômicas da superfície de Pd, antes e após da reação.

Tabela 37. Alterações da relação Pd / Cu e natureza metálica do Pd antes e após do teste

Antes da reação				
<i>Energia de Ligação</i>				
<i>Transição</i>	<i>PCZT (eV)</i>	<i>PCZA (eV)</i>	<i>PCZT (%Atômico)</i>	<i>PCZA (eV% Atômico)</i>
Pd ⁺² 3d _{5/2}	335,4	334,5	8,48	6,11
Pd ⁺² 3d _{3/2}	340,5	340,25	8,29	4,02
Cu ⁺² 3d _{3/2}	933,87	933,3	40,83	15,42
Cu ⁺² 3d _{1/2}	953,67	953,0	39,71	14,99
Razão Pd/Cu			0,22	0,28
Após da reação				
Pd ⁺² 3d _{5/2}	335,4	334,5	8,48	6,11
Pd ⁺² 3d _{3/2}	340,68	339,8	7,36	5,30
Cu ⁺² 3d _{3/2}	933,4	931,5	37,00	12,44
Cu ⁺² 3d _{1/2}	950,3	951,3	35,98	12,09
Razão Pd/Cu			0,22	0,46

A Tabela 38 mostra a composição do Pd e os valores da energia de ligação para as espécies encontradas na superfície dos catalisadores PCZA.

Tabela 38. Energias de ligação, estados de oxidação e composição química dos catalisadores PCZA

<i>Transição</i>	<i>EL (eV)</i>	<i>FWHM (eV)</i>	<i>(% Atômico)</i>	<i>Atribuição</i>
Zr ⁺⁴ _3p _{5/2}	332,9	3,3	6,57	Zr ⁺⁴ em ZrO ₂
Zr ⁺³ _3p _{3/2}	347,1	3,0	4,77	Zr ⁺⁴ em ZrO ₃
Pd ² _3d _{5/2}	337,2	1,5	0,36	Pd ⁰ reduzido do PdO
Pd ⁰ _3d _{5/2}	335,7	1,8	0,75	Pd ⁺² do PdO
Pd ⁰ _3d _{3/2}	340,9	2,0	0,45	Pd ⁺² do PdO
sat1	338,2	3,0	0,00	satélite de PdO
sat2	343,9	3,5	0,41	satélite de PdO

sat3	339,9	3,4	0,24	satélite de PdO
sat4	345,9	1,7	0,08	satélite de PdO
O1_s	530,7	1,8	29,47	O elementar
Zr ⁺² _3d _{5/2}	182,2	1,3	13,76	Zr ⁺² da ZrO ₂
Zr ⁺² _3d _{3/2}	184,5	1,2	16,17	Zr ⁺² da ZrO ₂
Al_2p	71,9	2,3	24,60	Al ⁺² do Al ₂ O ₃ e AlZr
Cu_2p1/2	930,4	2,8	1,42	Cu ⁺² do CuO
Cu_2p3/2	963,0	3,0	0,73	Cu ⁺² do CuO
Pd/Cu	0,62			
Zr/Ti	1,7			
% Atômico				
Pd	Cu	Al	Zr	O
1,33	2,15	24,60	41,27	24,77

Após a reação, os catalisadores apresentaram mais de 50% de Pd metálico, sugerindo que a modificação estrutural dos suportes de ZrO₂ reduziram a formação de coque causada pela clivagem C-C, devido à maior presença de oxigênio na superfície. De fato, a presença de *clusters* de cobre mantém as partículas de Pd estáveis, permitindo a formação de acetaldeído e evitando a combustão dos reagentes. Particularmente interessantes são os resultados de XPS para a amostra PCZA, uma vez que as características espectrais do Cu não são exatamente as esperadas para os íons Cu⁺². Portanto, algumas das espécies de Cu interagem com as espécies de Pd no suporte de ZA.

Houve diferenças significativas nos teores observados dos metais ativos e na relação Pd/Cu. A Tabela 38 mostra a presença de espécies de Pd em níveis de energia em Pd_3d_{3/2} e Pd 3d_{5/2} em 337 até 347 eV que correspondem ao Pd na fase metálica e óxidos (PdO, PdO₂). Foram identificados picos satélites no espectro de Pd. Resultados similares foram reportados por MALKHASIAN *et al.* (2017), mostrando a presença de várias espécies de “*subclusters*” de Pd evidenciadas pelas larguras de picos, que diminuem à medida que aumenta a energia de ligação, devido a que os picos satélites indicam possíveis interações do Pd com ZrO₂. Observa-se que a porcentagem atômica de oxigênio foi muito maior no catalisador PCZT, devido à formação de *clusters* de ZrTiO_x, indicando oxidação superficial

das espécies, quando comparado com o catalisador PCZA, em que o Pd-Cu foi oxidado. Embora o catalisador PCZA contenha espécies de cobre do tipo CuO_2 e CuO , como observado nos resultados do TPR, quando Pd foi adicionado para formar o catalisador bimetalico não houve oxidação superficial. Isso indica que a estrutura desse catalisador não promoveu o transporte e estocagem de O_2 ou interação, confirmando a alta razão atômica Pd/Cu. Os resultados de XPS também evidenciaram a formação de óxidos PdO_2 na superfície, com energia de ligação do Pd^{2+} do estado de transição 3d 5/2 em 337 eV. Os picos de energia de ligação nesta região não apresentam partículas de Pd reduzidas a temperatura ambiente.

4.8. MODELO DE REAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DO VAM

A Figura 47 apresenta o mecanismo de reação sugerido, baseado nos testes de DRIFT *in situ*.

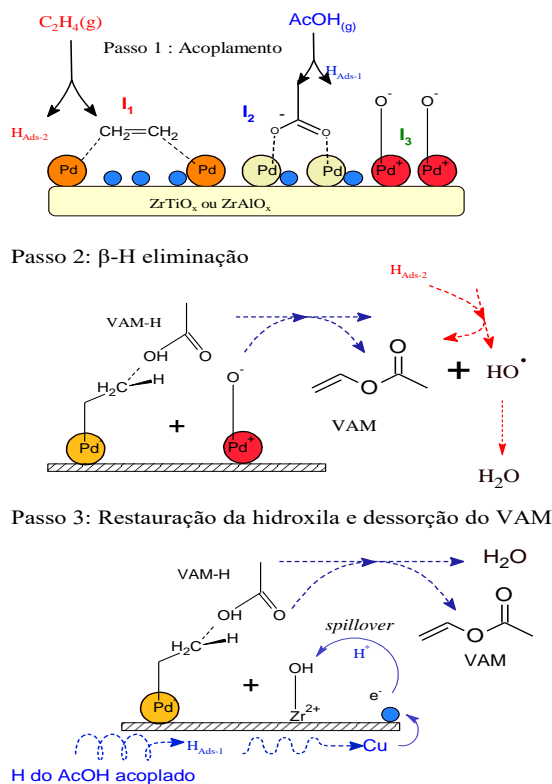


Figura 47. Mecanismo de reação baseado nos resultados de espectroscopia DRIFT da reação *in situ* a 150 °C e 1,013 bar.

Os dados obtidos permitem propor um mecanismo de reação, com as etapas: (i) desidrogenação do etileno e formação de intermediários do tipo C_2H_3 , C_2H_2 , C_2H , de acordo com a Figura 38, em que a banda mais estreita é a mais intensa e representa o fragmento C_2H_3 ; (ii) formação de intermediários do AcOH e desidrogenação parcial; (iii-a) acoplamento e formação de espécies vinílicas, com formação do VAM na superfície; (iii-b) formação de espécies vinílicas e etapa de β -eliminação do H, do VAM hidrogenado; (iv) finalmente, a formação do VAM na superfície. Estas etapas são válidas para os dois catalisadores. No entanto, o catalisador PCZT não evidenciou presença do composto VAM hidrogenado, enquanto o catalisador PCZA mostrou claramente a presença do VAM-H.

Acima de 150 °C ocorre a combustão do AcOH, formação do metano, acetona e CO_2 e os sítios ativos desestabilizam-se. Ao aumentar a temperatura, a adsorção do AcOH aumenta sobre os sítios metálicos, dificultando a hidrogenação. A Tabela 39 mostra os intermediários observados por DRIFTS que fundamentam o mecanismo de reação proposto na Figura 47.

Tabela 39. Espécies intermediárias detectadas por DRIFT, representando o mecanismo de reação.

<i>Espécie</i>	<i>Etapa</i>	<i>Comprimento de Onda (cm^{-1})</i>
C-CH₃		950
C-H	Desidrogenação do C_2H_4	295
CH₂		1888
(C=O)_{Asimetrico}		1424
(C=O)_{Simetrico}		1586
(C=O)_D	Acoplamento do AcOH	1732
(C=O)_M		1776
(C=O)_T		1462
CO₃⁻²	Formação do CO_2	2340
Zr-OH	Hidroxilas acopladas	3675
VAM		1788
VAM-H	Formação do VAM	1718

Em resumo, o mecanismo de reação para a formação do VAM se divide em três etapas fundamentais:

- Desidrogenação do etileno no sítio ativo;

- Acoplamento catalítico do AcOH para a formação de intermediários do acetato de paládio, identificados por bandas do tipo C=O, que representam o dímero, trímero e o monômero do complexo de acetato de paládio formado, além de duas bandas do tipo C=O, sendo que desaparecem após a limpeza da superfície;
- Finalmente, mediante a deconvolução do espectro na região do AcOH, foi possível evidenciar pela primeira vez a presença de bandas de compostos intermediários do VAM adsorvido e hidrogenado, pouco reportadas na literatura, que indicam a estrutura dos compostos finais do VAM formado na superfície e o VAM intermediário hidrogenado, antes do passo de desidrogenação. Esta banda apareceu no catalisador PCZA, sugerindo que a etapa de desidrogenação do VAM foi incompleta, sendo então possível explicar a formação de acetona nas altas temperaturas e a perda de seletividade a altas temperaturas nesse catalisador.

4.9. EQUILÍBRIO QUÍMICO DA REAÇÃO DE ACETOXIDAÇÃO

A Figura 48 apresenta as frações molares do VAM, CO₂ e água, considerados os produtos principais formados na reação de acetoxidação e na reação de combustão do etileno.

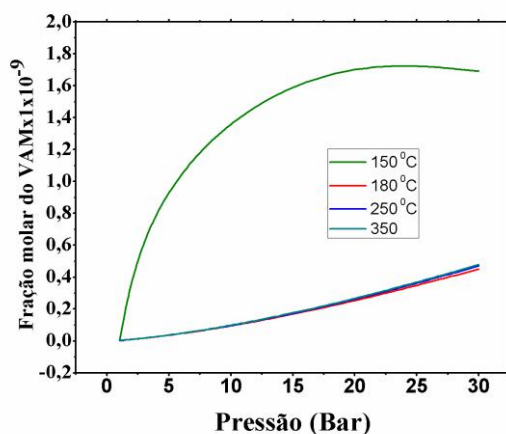


Figura 48. Fração molar do acetato de vinila como função da pressão e da temperatura de reação no equilíbrio químico.

A modelagem matemática foi realizada com o intuito principal de conhecer a distribuição dos produtos em função da pressão e da temperatura, usando uma composição de entrada ao reator, reportada por HANRIEDER *et al.* (2015).

Acima de 150 °C a fração molar do VAM diminui como consequência da combustão do etileno e o efeito da formação de água como subproduto da reação. A Figura 49 exibe a distribuição da água formada na reação. Neste modelo não é possível medir o impacto das monocamadas de água formadas durante a formação de intermediários do VAM.

À medida que aumenta a temperatura, aumenta a fração molar de água formada como subproduto. À medida que aumenta a pressão, diminui a formação de água, com maior impacto a 150 °C. Efeitos parecidos foram observados na fração molar do equilíbrio para o CO₂ da Figura 50. A combustão do etileno produz o CO₂ e a formação é promovida em função da temperatura de reação. Novamente, na medida que aumenta a pressão, diminuiu a fração molar no equilíbrio, como consequência do acoplamento de etileno no sítio ativo.

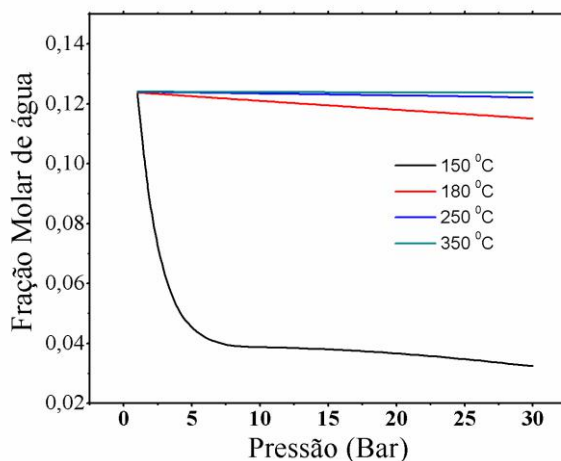


Figura 49. Fração molar de água formada em função da pressão e da temperatura de reação na condição de equilíbrio químico.

A condição ideal para promover a formação do VAM foi de 150 °C a altas pressões. Para uma pressão de 5 bar começa a promover-se a formação do VAM e a reduzir a formação dos subprodutos. As conversões no equilíbrio mostraram que o oxigênio é o reagente limitante na reação, sendo consumido totalmente, enquanto o etileno manteve conversões de até 4% no equilíbrio. O AcOH foi o reagente que mostrou maior variabilidade na conversão, conforme mostra a Figura 51. As conversões do AcOH foram maiores com o aumento da temperatura de reação. No entanto, a 150 °C ocorre uma queda na conversão do equilíbrio a 5 bar, aumentando novamente com a pressão. Sabe-se que a produção industrial do VAM requer pressões altas para promover altos rendimentos. No equilíbrio, a adsorção do AcOH parece ser promovida com a pressão, para pressões acima de 5 bar. Por outra parte, a conversão acima de 150 °C é muito alta no equilíbrio. Na prática, quando se promove alta conversão do AcOH, simultaneamente ocorre formação de subprodutos não desejados, em particular a combustão do AcOH, além da formação de acetona, acetato de etila, acetaldeído e CO₂.

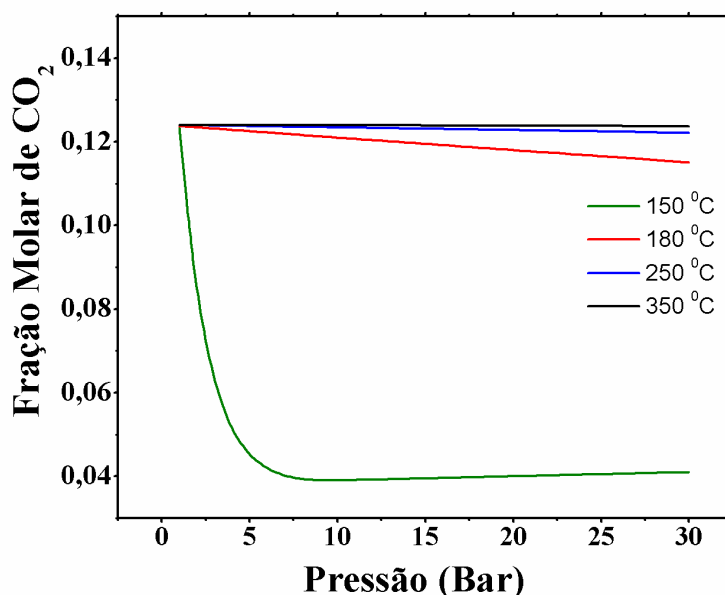


Figura 50. Fração molar de CO₂ formado em função da pressão e da temperatura de reação na condição de equilíbrio.

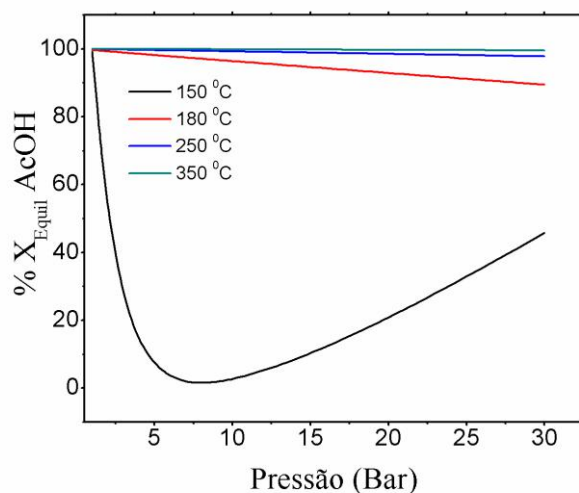


Figura 51. Conversão de equilíbrio para o AcOH em função da temperatura e da pressão de reação nas condições de equilíbrio.

Outra variável fundamental do equilíbrio químico para esta reação é a razão molar entre etileno e AcOH, considerando a formação de intermediários. A Figura 52 apresenta o equilíbrio químico para uma pressão de operação de 5 bar, condição usada industrialmente, em termos de fração molar dos produtos e subprodutos considerando as condições de equilíbrio de Gibbs.

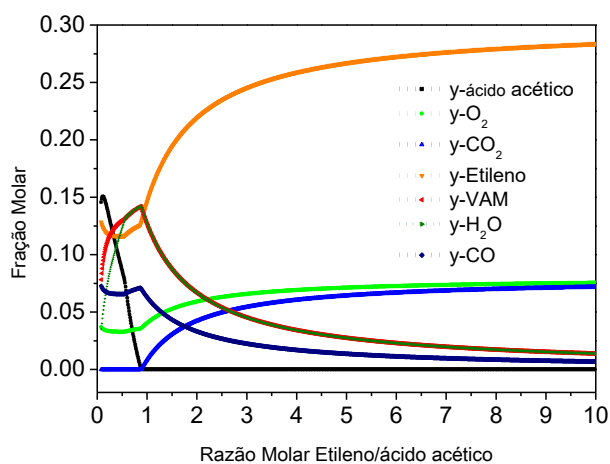


Figura 52. Fração molar dos componentes na condição de equilíbrio a 150 °C e 5 bar.

A fração molar do VAM aumenta para razões molares equimolares do etileno/AcOH. Quando a concentração do AcOH é muito baixa, a formação do VAM diminui e a combustão do etileno predomina, como mostra o perfil de concentrações na saída do reator.

Não foi possível calcular termodinamicamente o efeito do O_2 na reação, que é o reagente limitante da reação, porque ele é completamente consumido sempre. Outros produtos, como H_2 , podem aparecer por fenômenos de oxidação parcial. Embora a oxidação parcial seja um dos passos da reação quando se adiciona O_2 , não se detectaram subprodutos experimentalmente neste caso.

Um ponto muito relevante é que os dados cinéticos de conversão e seletividade obtidos e apresentados ao longo do capítulo mostram sempre a presença de quantidades expressivas de oxigênio nas correntes de exaustão. Sendo assim, parece claro que os testes catalíticos foram conduzidos em condições distantes do equilíbrio, garantindo a representatividade das observações feitas ao longo de todo o texto sobre a cinética da reação.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho, a principal inovação consistiu no desenvolvimento de dois tipos de catalisadores de Pd-Cu suportados em Zr modificada para a reação de formação do monômero de acetato de vinila (VAM). Usando as técnicas de caracterização estruturais e morfológicas, foram desvendadas estruturas cúbicas e monoclinicas com diferentes distorções, associadas à presença do dopante, que estabilizam a estrutura e melhoraram as propriedades texturais como área superficial e a capacidade de estocagem de O₂. O método de preparação por sonicação permitiu obter transformações estruturais nanocúbicas e bimetalicas. Os resultados de microscopia de alta resolução (HRTEM) mostraram partículas nanométricas de 5 nm no catalisador bimetalico de Pd-Cu. Por meio de técnicas de transformada inversa de Fourier das micrografias, obtidas por meio de técnicas de microscopia HRTEM, foi possível determinar diversos aspectos relacionados com as direções dos planos cristalográficos e as características típicas de soluções sólidas de Pd-Cu com natureza cúbica e fases de transição.

Ensaio de redução a temperatura programada (TPR) mostraram a presença de diversas espécies de Pd-Cu reduzidas a temperatura ambiente, indicando alto grau de exposição da fase ativa de Pd e *clusters* de cobre a temperaturas superiores de redução. Os resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) permitiram confirmar a presença de Pd em fase metálica, Pd em fase óxido e espécies de cobre do tipo CuO e CuO₂, espécies de Zr⁺⁴, Zr⁺³ e Zr⁺², e espécies de Al⁺³ e Ti⁺⁴ dos dopantes. Já os resultados dos ensaios de TPD de CO mostraram picos de dessorção da molécula modelo de CO a baixas temperaturas, atribuídos a Pd metálico, além de H₂O e CO₂, devido à presença de hidroxilas sobre o suporte ZrO₂. As curvas de dessorção do CO podem ser relacionadas com fenômenos de dissociação do AcOH no sítio ativo, já que a adsorção e dessorção do AcOH depende da formação de grupos CH₃ e grupos COOH.

Os resultados do TPSR mostraram combustão acelerada e formação do VAM acima de 350 °C, que pode ser atribuído ao fato de que a formação de intermediários nos sítios ativos depende da dinâmica da adsorção do AcOH e da saturação da superfície, fenômenos certamente dinâmicos. A reação no TPSR não foi estabilizada o suficiente, levando à detecção dos produtos principais e subprodutos em diferentes temperaturas. No entanto, ensaios de avaliação catalítica permitiram conhecer a distribuição dos produtos de maneira instantânea, o que serviu para a realização e planejamento dos testes catalíticos e a escolha das melhores condições de redução dos sólidos.

Os testes catalíticos mostraram alta reatividade na produção do VAM, em que ocorreram os processos de acetoxidação, hidrogenação e desidrogenação. Para as condições de pressão atmosférica, a cobertura dos sítios ativos com o C₂H₄ e o AcOH foi muito baixa, especialmente para o C₂H₄, com conversão máxima de 19% a 180 °C para o catalisador PCZT. Para o catalisador PCZA a conversão foi de 17%, e para ambos as conversões do AcOH foram baixas a 180 °C e 200 °C e a seletividade caiu, por conta da formação de CO₂, CO, acetona e acetato de etila. A conversão do O₂ foi rápida e parcial e a reatividade para o VAM dependeu da formação de intermediários do AcOH e C₂H₄. O oxigênio exerce um papel fundamental na reação. A conversão de O₂ foi maior para o catalisador PCZT com velocidade espacial de 15,92 m³/h.kgcat. A presença do O₂ favoreceu a combustão do C₂H₄ e AcOH.

Os estudos de espectroscopia DRIFT permitiram desvendar o mecanismo de reação das nanoestruturas. A reação *in situ* permitiu identificar os compostos intermediários formados entre o AcOH e Pd-Cu na rede (111), visando à formação dos monômeros característicos da decomposição do AcOH. Estes intermediários obtidos, representam os dímeros de acetato de paládio característicos na formação do VAM, após de identificar o lattice (111) mediante todas as técnicas de caracterização utilizadas. Simultaneamente, foi possível identificar os modos vibracionais do etileno, caracterizado por bandas finas que representam o acoplamento e desidrogenação nos sítios ativos. Finalmente, espécies etilídicas e espécies representativas dos modos vibracionais do acetato de vinila acoplado e acetato de vinila hidrogenado foram identificadas. A participação do suporte foi confirmada a partir de estudos de espectroscopia de fotoelétrons sobre os catalisadores

antes e depois da reação, evidenciando a presença de Pd em fase metálica e fase óxida e a presença de Zr em fase metálica e fase óxida.

A análise estatística dos dados experimentais permitiu, a partir das frações molares, conhecer as diferentes correlações existentes e dar explicação de cada uma delas. No primeiro planejamento experimental, observaram-se os efeitos preponderantes da temperatura e do catalisador, com efeito pouco significativo da velocidade espacial. No segundo planejamento experimental, foi possível encontrar e explicar as correlações para uma temperatura de 150 °C, em que a formação do VAM foi seletiva. Foi feita a análise dos componentes principais para explicar um modelo microcinético a partir das flutuações. Encontrou-se que em ao menos uma das quatro condições experimentais a direção dos erros foi concentrada, permitindo explicar o mecanismo de reação, incluindo as etapas principais e o papel dos intermediários e a participação de oxigênio superficial e hidroxilas na formação de água e a liberação do sítio catalítico.

5.1. SUGESTÕES

Para trabalhos futuros sobre a produção catalítica do VAM, sugere-se desenvolver uma unidade de reação que permita usar sistemas de vaporização a alta pressão, para obter quantidades do AcOH na fase vapor, e não frações baixas de vapor, com o intuito de incrementar a produtividade do monômero de acetato de vinila.

Sugere-se ainda realizar medidas de EXAFS e XANES *in situ*, considerando que a reação é sensível à estrutura do catalisador. Além das informações obtidas sobre os estados de transição das partículas, estas análises permitirão avaliar como a nucleação da partícula metálica afeta o mecanismo de reação e o que acontece quando se formam os monômeros do acetato de Pd.

Sugere-se também realizar estudos de DFT para estruturas cúbicas de Pd-Cu, visando caracterizar as energias de adsorção e dessorção dos intermediários e produtos obtidos.

Sugere-se adicionalmente realizar reações de oxidação catalítica e reações de acetoxidação de hidrocarbonetos, visando à produção de compostos derivados da biomassa com catalisadores bimetálicos de Pd-Cu.

Finalmente, sugere-se desenvolver outros tipos de ligas bimetálicas sobre os suportes de ZrO_2 modificada, visando caracterizar o efeito de dispersão de um segundo metal sobre o paládio. Metais como o ouro (Au), o zinco (Zn) e o ferro (Fe) podem ser úteis no desenvolvimento de catalisadores eficientes para processos de acetoxidação.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, J., ROGERS, M. D., 1959, "The crystal structure of ZrO_2 and HfO_2 ". *Acta Crystallographica*, v.12. Nº 11, pp. 951.

ÁGUILA, G., GRACIA, F., ARAYA, P., 2008, "CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature", *Applied Catalysis A: General*. v. 343, pp. 16-24.

ALEXANDER, M. R.; THOMPSON, G. E.; ZHOU, X.; BEAMSON, G.; FAIRLEY, N., 2002, "Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminium using XPS", *Surface and Interface Analysis*, v 34 Nº 1, pp. 485-489.

ALEXEEV, O. S.B., C. GATES., 2003, "Supported Bimetallic *Cluster* Catalysts". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 42 Nº 8, pp. 1571-1587.

ALLISON, E. G., BOND, G. C., 1972, "The Structure and Catalytic Properties of Palladium-Silver and Palladium-Gold Alloys", *Catalysis Reviews*, v.7, pp. 233-289.

ALONSO, D. M., WETTSTEIN, S.G., DUMESTIC, J. A., 2013, "Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass", *Green Chemistry*, v. 15, pp. 584.

ALTAF, M., VENKATESHWAR, M., SRIJANA, M., G. REDDY., 2007, "An economic approach for L-(+) lactic acid fermentation by *Lactobacillus amylophilus* GV6 using inexpensive carbon and nitrogen sources " , *Journal of Applied Microbiology* , v. 103. pp. 372-380.

ANANDAN, S., F. GRIESER., M. ASHOKKUMAR., 2008, "Sonochemical Synthesis of Au–Ag Core–Shell Bimetallic Nanoparticles". *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112.Nº 39, pp. 15102-15105.

ANDERSON, T. F., PRAUSNITZ, J. M., 1978, "Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria ", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.17, pp. 552–561.1978.

ANZURES, F. M., RIVAS, F. C., VENTURA, J. H., HERNÁNDEZ, P. S., BERLIER, G., ZACAHUA-TLACUATL, G., 2015, "Spectroscopic characterization of CuO_x/TiO₂–ZrO₂ catalysts prepared by a-step sol–gel method", *Applied Catalysis A: General*, v. 489, pp. 218-225.

ARMELAO, L., BARRECA, D., BOTTARO, G., BOVO, A., GASPAROTTO, A., TONDELLO, E., 2003, "Characterization of Au/TiO₂ Nanocomposites by XPS", *Surface Science Spectra*, v 10 Nº 1, pp. 1-7.

AUGUSTINE, S. M., BLITZ, J. P., 1993, "The Use of DRIFTS-MS and Kinetic Studies to Determine the Role of Acetic Acid in the Palladium-Catalyzed Vapor-Phase Synthesis of Vinyl Acetate", *Journal of Catalysis*, v. 142. pp. 312-324.

BABER, A. E., TIERNEY, H. L., SYKES, E. C. H., 2010, "Atomic-Scale Geometry and Electronic Structure of Catalytically Important Pd/Au Alloys", *ACS Nano*, v. 4.Nº 3, pp.1637-1645.

BABU, R. P., O'CONNOR, K., SEERAM, R., 2013, "Current progress on bio-based polymers and their future trends", *Progress in Biomaterials*, v.2, pp. 8.

BANESHI, J., HAGHIGHI, M., JODEIRI, N., ABDOLLAHIFAR, M., AJAMEIN, H., 2014, "Urea–nitrate combustion synthesis of ZrO₂ and CeO₂ doped CuO/Al₂O₃

nanocatalyst used in steam reforming of biomethanol for hydrogen production", *Ceramics International*, v. 40.Nº 9, pp. 14177-14184.

BANG, J. H., SUSLICK, K. S., 2010, "Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials", *Advanced Materials*, v. 22.Nº 10, pp. 1039-1059.

BARD, Y., 1974, "Nonlinear Parameter Estimation", *Pergamon Press*.

BARRECA, D., BATTISTON, G. A., BERTO, D., GERBASI, R., TONDELLO, E., 2001, "Y₂O₃ Thin Films Characterized by XPS", *Surface Science Spectra*, v. 8, pp. 234-239.

BÄRTHLEIN, S., HART, G. L. W., ZUNGER, A., MÜLLER, S., 2007, "Reinterpreting the Cu–Pd phase diagram based on new ground-state predictions", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.19.Nº 3, pp. 03-22.

BARTLEY.W.J, JOBSON S, GORDON G. HARKREADER, KITSON M, LEMANSKI, M., 1992, "Catalysts and processes for the manufacture of vinyl acetate", *Patente industrial Nº US5274181 A*.

BATISTA, J., PINTAR, A., MANDRINO, D., JENKO, M., MARTIN, V., 2001, "XPS and TPR examinations of γ -alumina supported Pd-Cu catalysts", *Applied Catalysis A, General*, v. 206 Nº 1, pp. 113–124.

BHATTACHARYA, A. K., MALLICK, K. K., HARTRIDGE, A., WOODHEAD, J. L., 1996, "Sol gel preparation, structure and thermal stability of crystalline zirconium titanate microspheres", *Journal of Materials Science*, v. 311, pp. 267-271.

BONAROWSKA, M., MACHYNSKY, O., ŁOMOT, D., KEMNITZ, E., KARPÍŃSKI, Z., 2014, "Supported palladium–copper catalysts: Preparation and catalytic behavior in hydrogen-related reactions". *Catalysis Today*, v. 235. pp. 144-151.

BOUDART, M., 1995, "Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis", *Chemical Reviews*, v. 95, pp. 661-666.

BOUVIER, P., DJURADO, E., LUCAZEAU, G., LE BIHAN, T., 2000, "High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia", *Physical Review B*, v. 62, pp. 8731-8737.

BROG, J. P., CHANEZ, C. L., CROCHET, A., FROMM, K. M., 2013, "Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review", *RSC Advances*, v. 3, pp. 16905.

BROWN, N. J., GUOPING, L. I., KOSZYKOWSKI, M. L., 1997, "Mechanism reduction via principal component analysis", *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 29, pp. 393-414.

BRUN, M., BERTHET, A., BERTOLINI, J., 1999, "XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 104, pp. 55-60.

BUDIMAN, A. W., NAM, J. S., PARK, J. H., MUKTI, R. I., CHANG, T. S., BAE, J. W., CHOI, M. J., 2016, "Review of Acetic Acid Synthesis from Various Feedstocks Through Different Catalytic Processes", *Catalysis Surveys from Asia*, v. 20, pp. 173-193.

CAI, F., YANG, L., SHAN, S., MOTT, D., CHEN, B., LUO, J., ZHONG, C.-J., 2016. "Preparation of Pd-Cu Alloy Nanocatalysts for Nitrate Hydrogenation and Carbon Monoxide Oxidation", *Catalysts*, v. 6, pp. 96.

CALAZA, F., MAHAPATRA, M., NEUROCK, M., TYSOE, W. T., 2014, "Disentangling ensemble, electronic and coverage effects on alloy catalysts: Vinyl acetate synthesis on Au/Pd(1 1 1)", *Journal of Catalysis*, v. 312, pp. 37-45.

CALAZA, F., STACCHIOLA, D., NEUROCK, M., TYSOE, W. T., 2005, "Structure and decomposition pathways of vinyl acetate on Pd(111) ", *Surface Science*, v. 598, pp.263-275.

CAO, X., JI, Y., LUO, Y., 2016, "Dehydrogenation of Propane to Propylene by a Pd/Cu Single-Atom Catalyst: Insight from First-Principles Calculations", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, pp. 1016-1023.

CAO, X., MIRJALILI, A., WHEELER, J., XIE, W., JANG, B. W. L., 2015, "Investigation of the preparation methodologies of Pd-Cu single atom alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene", *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, v. 9, pp. 442-449.

CARROW, B. P., NOZAKI, K., 2014. "Transition-Metal-Catalyzed Functional Polyolefin Synthesis: Effecting Control through Chelating Ancillary Ligand Design and Mechanistic Insights". *Macromolecules*, v. 47, pp 2541-2555.

CHARLESWORTH, R., 2004. "*Chemical Economics Handbook*".

CHARY, K. V. R., SAGAR, G. V., NARESH, D., SEELA, K. K., SRIDHAR, B., 2005, "Characterization and Reactivity of Copper Oxide Catalysts Supported on TiO₂-ZrO₂", *The Journal of Physical Chemistry B*, v.109, pp. 9437-9444.

CHEN, M., GOODMAN, D. W., 2008, "Promotional Effects of Au in Pd-Au Catalysts for Vinyl Acetate Synthesis", *Chinese Journal of Catalysis*, v.29, pp.1178-1186.

CHERUBINI, F., STRØMMAN, A. H., 2011, "Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems ", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* , v. 5. pp. 548-561.

CHEUNG, H. TANKE, R. S. TORRENCE, G P, 2011, “Acetic Acid “. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

CHILDERS, D. J., SCHWEITZER, N. M., SHAHARI, S. M. K., RIOUX, R. M., MILLER, J. T., MEYER, R. J., 2014. "Modifying structure-sensitive reactions by addition of Zn to Pd", *Journal of Catalysis*, v. 318, pp. 75-84.

CHOI, E. J., LEE, Y. H., LEE, D.-W., MOON, D.-J., LEE, K.-Y., 2017, “Hydrogenation of CO₂ to methanol over Pd–Cu/CeO₂ catalysts”, *Molecular Catalysis*, v.434, pp. 146–153.

CHRASKA, T., KING, A. H., BERNDT, C. C., 2000, "On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 286, pp. 169-178.

CHRISTENSEN, A., CARTER, E. A., 1998, "First-principles study of the surfaces of zirconia", *Physical Review B*, v.58, pp. 8050-8064.

CORMA, A., CONCEPCIÓN, P., BORONAT, M., SABATER, M. J., NAVAS, J., YACAMAN, M. J. MAYORAL, A. 2013, “Exceptional oxidation activity with size-controlled supported gold *clusters* of low atomicity”. *Nature Chemistry*, v. 5, pp. 775-781.

CRISCI, A. J., DOU, H., PRASOMSRI, T., ROMÁN-LESHKOV, Y., 2014, “Cascade reactions for the continuous and selective production of isobutene from bioderived acetic acid over zinc-zirconia catalysts “, *ACS Catalysis*, v.4, pp. 4196-4200.

DA ROS, S., JONES, M. D., MATTIA, D., SCHWAAB, M., BARBOSA-COUTINHO, E., RABELO-NETO, R. C., PINTO, J. C., 2017, “Microkinetic analysis of ethanol to 1, 3-butadiene reactions over MgO-SiO₂ catalysts based on characterization of experimental fluctuations”, *Chemical Engineering Journal* 2017, v. 308, pp. 988.

DA ROS, S., JONES, M. D., MATTIA, D., SCHWAAB, M., NORONHA, F. B., PINTO, J. C., 2017. “Modelling the effects of reaction temperature and flow rate on the conversion of ethanol to 1,3-butadiene”, *Applied Catalysis A: General*, v. 530, pp. 37-47.

DAVIS, J. L., BARTEAU, M. A., 1991, “Reactions of carboxylic acids on the Pd(111)-(2×2)O surface: multiple roles of surface oxygen atoms”, *Surface Science*, v. 256, pp. 50-66.

DEAN J. A., 1990, “Materials and Manufacturing Processes”, v.5, pp. 687–688.

DI, L., XU, W., ZHAN, Z., ZHANG, X., 2015, “Synthesis of alumina supported Pd-Cu alloy nanoparticles for CO oxidation via a fast and facile method”, *RSC Advanced*, v. 5, pp. 71854–71858.

DIEBOLD, U., 1996, “TiO₂ by XPS”, *Surface Science Spectra*, v. 4, pp. 227.

DIMIAN, A. C. BILDEA, C. S. (2008). “Vinyl Acetate Monomer Process”. Em: Chemical Process Design. v.1, pp 287-311.

DINWLDDIE, J. G., 1941, “Catalyst and process for producing vinyl acetate and ethylidene diacetate”, *Patente industrial 2254212*.

ESTIFAEI, P., HAGHIGHI, M., MOHAMMADI, N., RAHMANI, F., 2014, "CO oxidation over sonochemically synthesized Pd–Cu/Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen purification: Effect of Pd loading and ultrasound irradiation time", *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, pp. 1155-1165.

EZEJI, T., QURESHI, N., BLASCHEK, H. P., 2007, “Production of acetone–butanol–ethanol (ABE) in a continuous flow bioreactor using degermed corn and *Clostridium beijerinckii*”, *Process Biochemistry*, v. 42, pp. 34-39.

FARAH, R. H., CHARRIER, A. M., TOLBERT, A., LEREU, A. L., RAGAUSKAS, A., DAVISON, B. H., PASSIAN, A., 2017, “Plasticity, elasticity, and adhesion energy of plant cell walls: nanometrology of lignin loss using atomic force microscopy“, *Scientific Reports*, v. 7, pp. 152.

FATICANTI, M., CIOFFI, N., DE ROSSI, S., DITARANTO, N., PORTA, P., SABBATINI, L., BLEVE-ZACHEO, T., 2005, “Pd supported on tetragonal zirconia: Electrosynthesis, characterization and catalytic activity toward CO oxidation and CH₄ combustion”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 60 (1), pp. 73-82.

FRUSTERI, F., FRUSTERI, L., COSTA, F., MEZZAPICA, A., CANNILLA, C., BONURA, G., 2017, “Methane production by sequential supercritical gasification of aqueous organic compounds and selective CO₂ methanation”, *Applied Catalysis A: General*, v. 545, pp. 24–32.

GALEOTTI, N., BURGER, J., HASSE, H., 2018, “A correlation method for isobaric vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibria data of binary systems”. *Fluid Phase Equilibria*, v. 473, pp. 323–329.

GAO, Q., JU, Y.-M., AN, D., GAO, M.-R., CUI, C.-H., LIU, J.-W., YU, S.-H., 2013, “Shape-Controlled Synthesis of Monodisperse PdCu Nanocubes and Their Electrocatalytic Properties“, *ChemSusChem*, v. 6, pp. 1878-1882.

GAO, J., GUAN, D., XU, D., ZHANG, L., ZHANG, Z., 2017, “Measurement and Modeling of Liquid–Liquid Equilibrium for the Systems Vinyl Acetate + Acetic Acid/Ethanol + Water at 298.15 and 308.15 K”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 62, pp. 1240-1246.

GASPAR, A. B., BARBOSA, F. G., LETICHEVSKY, S., APPEL, L. G., 2009, “The one-pot ethyl acetate syntheses: The role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes”, *Applied Catalysis A: General*, v. 380, pp.113-117.

GATLA, S., MADAAN, N., RADNIK, J., KALEVARU, V. N., POHL, M. M., LÜCKE, B., BRÜCKNER, A., 2011. “Key properties promoting high activity and stability of supported PdSb/TiO₂ catalysts in the acetoxylation of toluene to benzyl acetate”, *Applied Catalysis A: General*, v. 398, pp. 104-112.

GMEHLING, J. G., ANDERSON, T. F., PRAUSNITZ, J. M., 1978, “Solid-Liquid Equilibria Using UNIFAC”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 17 N^o 4, pp. 269-273.

GOETZ, J., MURZIN, D. Y., ULISCHENKO, M., TOUROUDE, R., 1996, “Kinetics of buta-1, 3-diene hydrogenation over palladium catalysts”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 2879-2884.

GONZÁLEZ, A. R., ASENCIOS, Y. J. O., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M., 2013, “Dry reforming of methane on Ni-Mg-Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol-gel method from hydrotalcite-like precursors”, *Applied Surface Science*, v. 280. pp. 876–887.

GORBANEV, Y. Y., KEGNÆS, S., HANNING, C. W., HANSEN, T. W., RIISAGER, A., 2012, “Acetic Acid Formation by Selective Aerobic Oxidation of Aqueous Ethanol over Heterogeneous Ruthenium Catalysts“. *ACS Catalysis*. v. 2, pp. 604-612.

GOULAS, K. A., SREEKUMAR, S., SONG, Y., KHARIDEHAL, P., GUNBAS, G., DIETRICH, P. J., TOSTE, F. D., 2016. “Synergistic Effects in Bimetallic Palladium–Copper Catalysts Improve Selectivity in Oxygenate Coupling Reactions”, *The Journal of American Chemical Society*, v. 138, pp. 6805–6812.

GROß, A., 2009, “Tailoring the reactivity of bimetallic overlayer and surface alloy systems”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21.

GU, J., ZHANG, Y.-W., TAO, F. (FENG), 2012. "Shape control of bimetallic nanocatalysts through well-designed colloidal chemistry approaches", *Chemical Society Reviews*, v.41, pp. 8050–8065.

GUO, X.-L., CHEN, G.-H., LI, J.-L., 2017, "Study on Bamboo-Derived Activated Carbon as Catalyst Support for Vinyl Acetate Synthesis Using Acetic Acid and Acetylene", *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, v. 31 , pp. 420-427.

GUTFRAIND, R., SHEINTUCH, M., AVNIR, D., 1991, "Fractal and multifractal analysis of the sensitivity of catalytic reactions to catalyst structure", *The Journal of Chemical Physics*. v. 95, pp. 6100.

HAN, Y. F., WANG, J. H., KUMAR, D., YAN, Z., GOODMAN, D. W., 2005, "A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd–Au/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalysts", *Journal of Catalysis*, v.232, pp.467-475.

HANRIEDER, E. K., JENTYS, A., LERCHER, J. A., 2015. "Atomistic Engineering of Catalyst Precursors: Dynamic Reordering of PdAu Nanoparticles during Vinyl Acetate Synthesis Enhanced by Potassium Acetate", *ACS Catalysis*, v. 510, pp. 5776-5786.

HANRIEDER, E. K., JENTYS, A., LERCHER, J. A., 2016, "Impact of alkali acetate promoters on the dynamic ordering of Pd-Au catalysts during vinyl acetate synthesis", *Journal of Catalysis*, v. 333, pp.71-77.

HAUPTMANN, U., SASTRE, H., 1984, "Safety analysis of a plant for the production of vinyl acetate", *Journal of chemical engineering of japan*, v.17, pp. 165-173.

HUANG, Y., DONG, X., YU, Y., ZHANG, M., 2016, "A comprehensive comparative DFT study on adsorption and reactions involved in vinyl acetate synthesis from acetoxylation of ethylene on pure Pd(100) and Pd-Au(100): Elucidating the role of Au", *Applied Surface Science*. v. 387, pp. 1021-1028.

INSHINA, O., KORDUBAN, A., TEL'BIZ, G., BREI, V., 2017 "Synthesis and study of superacid $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ mixed oxide", *Adsorption Science & Technology*, v. 35 , p 439-447.

ISIKGOR, F. H., C. REMZI BECER., 2015. "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers", *Polymer Chemistry*, v.6. pp. 4497-4559.

JESCHKE, J., SCHWARZ, T., LANG, H., SCHULZE, S., HIETSCHOLD, M., KUHN, M., 2014, "Dendrimer-stabilized bimetallic Pd/Au nanoparticles: Preparation, characterization and application to vinyl acetate synthesis", *Catalysis Communications*, v. 57, pp. 78-82.

JIA, Y., LIU, H., 2015, "Selective hydrogenolysis of sorbitol to ethylene glycol and propylene glycol on ZrO_2 -supported bimetallic Pd-Cu catalysts", *Chinese Journal of Catalysis*, v. 36, pp. 1552-1559.

JIANG, X., KOIZUMI, N., GUO, X., SONG, C., 2015, "Bimetallic Pd-Cu catalysts for selective CO_2 hydrogenation to methanol", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 170-171, pp.173-185.

KAN, C., CAI, W., LI, C., ZHANG, L., HOFMEISTER, H., 2003, "Ultrasonic synthesis and optical properties of Au/Pd bimetallic nanoparticles in ethylene glycol", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.36 , pp.1609.

KASATKIN, I., GIRGSDIES, F., RESSLER, T., CARUSO, R. A., SCHATTKA, J. H., URBAN, J., WEISS, K., 2004, "HRTEM observation of the monoclinic-to-tetragonal m-t) phase transition in nanocrystalline ZrO_2 ", *Journal of Materials Science*, v. 39, pp.2151-2157.

KHARLANOV, A. N., LUNINA, E. V., LUNIN, V. V., 1997, "The structure of hydroxyl coating on the surface of zirconia of various crystalline modifications", *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*, v. 71, pp. 1672-1677.

KIKUGAWA, M., YAMAZAKI, K., SHINJOH, H., 2017, "Characterization and catalytic activity of CuO/TiO₂-ZrO₂ for low temperature CO oxidation". *Applied Catalysis A: General*, v. 547, pp. 199-204.

KLASOVSKY, F., CLAUS, P., 2008,"CHAPTER 8 - Metal Nanoclusters in Catalysis: Effects of Nanoparticle Size, Shape, and Structure - TOSHIMA, B. CORAING. SCHMIDN". *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*.

KOCHI, T., NAKAMURA, A., IDA, H., NOZAKI, K., 2007, "Alternating copolymerization of vinyl acetate with carbon monoxide", *Journal of the American Chemical Society*, v. 129. pp. 1770-1771.

KOUVA, S., HONKALA, K., LEFFERTS, L., KANERVO, J., 2015, "Review: monoclinic zirconia, its surface sites and their interaction with carbon monoxide", *Catalysis Science & Technology*, v.5, pp.3473-3490.

KRAGTEN, D. D., VAN SANTEN, R. A., NEUROCK, M., LEROU, J. J., 1999, "A density functional study of the acetoxylation of ethylene to vinyl acetate catalyzed by palladium acetate", *Journal of Physic Chemistry A*, v. 103, pp. 2756–2765.

KROENIG, W., G. SCHARFE., 1973, "Process for the production of catalysts for making vinyl esters". *Patente industrial 3775342 A*.

KRONIG, W., ROSCHER, G., SCHWERDTEL, W., SENNEWALD, K., 1974, "Process for the continuous preparation of vinyl acetate". *Patente industrial 3830834 A*.

KUNUGI T., ARAI, H., FUJIMOTO, K., 1970, “Acetoxylation of Olefins over Supported Palladium Metal and Salts Catalysts”, *Bulletin of the Japan Petroleum Institute*, v.12, pp. 97–105.

LARENTIS, A. L., BENTES, A. M. P., DE RESENDE, N. S., SALIM, V. M. M., PINTO, J. C., 2003, “Analysis of experimental errors in catalytic tests for production of synthesis gas”. *Applied Catalysis A: General*, v. 242, pp. 365–379.

LI, X., WANG, X., LIU, M., LIU, H., CHEN, Q., YIN, Y., JIN, M., 2018, “Construction of Pd-M (M = Ni, Ag, Cu) alloy surfaces for catalytic applications”, *Nano Research*, v. 11, pp. 780–790.

LINDVIG, T., ECONOMOU, I., DANNER, R.P., MICHELSEN, M. L., KONTOGEORGIS, G. M., 2004, “Modeling of multicomponent vapor–liquid equilibria for polymer–solvent systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 220, pp.11-20.

LIU, J., LI, X., ZHAO, Q., ZHANG, D., 2012, “Effect of zirconium on the structure and activity of Cu/Ti_{1-x}Zr_xO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with C₃H₆”, *Catalysis Science & Technology*, v.2, pp.1711-1718.

LIU, Y., HE, Y., ZHOU, D., FENG, J., LI, D., 2016, “Catalytic performance of Pd-promoted Cu hydrotalcite-derived catalysts in partial hydrogenation of acetylene: effect of Pd–Cu alloy formation”, *Catalysis Science and Technology*, v.6, pp. 3027–3037.

LUCCI, F. R., LIU, J., MARCINKOWSKI, M. D., YANG, M., ALLARD, L. F., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M., SYKES, E. C. H., 2015, “Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on platinum-copper alloys at the single-atom limit”, *Nature Communications*, v. 6.

LUYBEN, M. L., TYRÉUS, B. D., 1998. “An industrial design/control study for vinyl acetate monomer plant”, *Computers & Chemical Engineering*, v.22, pp. 867-877.

LV, C., CHEN, S., YANG, X., SHE, X., LIU, H., LI, H., ZHAO, X., 2018, "Sub-1.5 nm Ultrathin CoP Nanosheet Aerogel: Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction at All pH Values", *Small*, v. 14, pp. 1802-1824.

LYUBOVSKY, M., PFEFFERLE, L., 1999. "Complete methane oxidation over Pd catalyst supported on α -alumina. Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity", *Catalysis Today*, v.47, pp.29-44.

M. SCHWAAB, E.C. BISCAIA, JR., J.L. MONTEIRO, J.C. PINTO., 2008, "Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization", *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542-1552.

MA, C., NISHIYAMA, N., INOUE, A., 2002," Phase Equilibria and Thermal Stability of Pd-Cu-Ni-P Alloys", *Materials Transactions*, v. 43, pp. 1161–1165.

MACLEOD, N., KEEL, J. M., LAMBERT, R. M., 2004. "The effects of ageing a bimetallic catalyst under industrial conditions: a study of fresh and used Pd-Au-K/silica vinyl acetate synthesis catalysts", *Applied Catalysis A: General*. v. 261, pp. 37-46.

MALKHASIAN, A. Y. S., NARASIMHARAO, K., 2017. "Structural and photocatalytic properties of Pd-deposited semiconductors with different morphology", *RSC Advances*, v. 88, pp. 55633-55645.

MARCINKOWSKI, M. D., JEWELL, A. D., STAMATAKIS, M., BOUCHER, M. B., LEWIS, E. A., MURPHY, C. J., SYKES, E. C. H., 2013, "Controlling a *spillover* pathway with the molecular cork effect", *Nature Materials*, v. 12, pp. 523-528.

MARTINEZ, R., HUFF, M. C., BARTEAU, M. A., 2000, "Rapid synthesis of ketenes from carboxylic acids on functionalized silica monoliths", *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130, pp. 3495-3500.

MCCUE, A. J., SHEPHERD, A. M., ANDERSON, J. A., 2015. "Optimization of preparation method for Pd doped Cu/Al₂O catalysts for selective acetylene hydrogenation", *Catalysis Science & Technology*, v.5, pp. 2880–2890.

MCCULLOUGH, J. D., TRUEBLOOD, K. N., 1959, "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂)", *Acta Crystallographica*, v.12, pp. 507-511.

MCDANIEL, K. F., 1995, "Transition Metal Alkene, Diene, and Dienyl Complexes: Nucleophilic Attack on Alkene Complexes", *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, v.12, pp 601-622.

MIERCZYNSKI, P., CIESIELSKI, R., KEDZIORA, A., MANIUKIEWICZ, W., MANIECKI, T. P., 2017, "Bimetallic Pd–Cu/ZnO–Al₂O₃ and Pd–Cu/ZrO₂–Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis", *Catalysis in Industry*, v. 9, pp. 99-103.

MILITELLO, M. C., SIMKO, S. J., 1994, "Elemental Palladium by XPS", *Surface Science Spectra*, v. 3 , pp. 387-394.

MIRGORODSKY, A. P., SMIRNOV, M. B., QUINTARD, P. E., MERLE-MÉJEAN, T., 1995, "Strain-induced destabilization of crystals: Lattice dynamics of the cubic-tetragonal phase transition in ZrO₂", *Physical Review B*, v.52, pp. 9111-9114.

MOISEEV, I.I., 1995, "Catalytic Oxidation", *World Scientific*, pp. 203.

MORANT, C., SANZ, J. M., GALÁN, L., SORIANO, L., RUEDA, F., 1989, "An XPS study of the interaction of oxygen with zirconium", *Surface Science*. v. 218, pp. 331-345.

MURZIN, D. Y., 2011, "Nanokinetics for nanocatalysis", *Catalysis Science & Technology*, v. 1, pp.380-384.

NAGATA, I., KATOH, K., 1981, “Effective unique equation in phase equilibrium calculation”. *Fluid Phase Equilibria*, v. 5, pp. 225-244.

NAGATA, Y., MIZUKOSHI, Y., OKITSU, K., MAEDA, Y., 1996, “Sonochemical formation of gold particles in aqueous solution”, *Radiation research*, v.146, pp. 333–338.

NAKAMURA S. TERUO Y., 1970, “The mechanism of the palladium-catalyzed synthesis of vinyl acetate from ethylene in a heterogeneous gas reaction”, *Journal of Catalysis*, v. 17, p 366-374.

NEUROCK, M. PROVINE, W.D. DIXON, D.A. COULSTON, G.W. LEROU, J.J. VAN SANTEN, R.A., 1996, “First principle analysis of the catalytic reaction pathways in the synthesis of vinyl acetate”. *Chemical Engineering Science*, v.51, pp. 1691-1699.

BEN HALIMA, N., 2016, “Poly(vinyl alcohol): review of its promising applications and insights into biodegradation”. *RSC Advances*, v.6, pp. 39823-39832.

OĞUZ, I. C., MINEVA, T., GUESMI, H., 2018, “The effect of Pd ensemble structure on the O₂ dissociation and CO oxidation mechanisms on Au—Pd(100) surface alloys”, *Journal of Chemical Physics*, v. 148, pp. 1-10.

OLCAY, H., XU, L., XU, Y., HUBER, G. W., 2010, “Aqueous-Phase Hydrogenation of Acetic Acid over Transition Metal Catalysts”, *ChemCatChem* , v.2 , pp. 1420-1424.

OTTO, F., 1967, “Process for increasing the catalytic activity of impregnated activated carbon catalysts”, *Patente industrial* 3034991 A.

PARSHALL W. G., ITTEL D. S., 1992, “Homogeneous catalysis: The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes”, *Wiley*, v. 342, pp.1578-1578.

PAULIDOU, A., NIX, R. M. 2005, "Growth and characterization of zirconia surfaces on Cu(111)", *Physical chemistry chemical physics*, v. 7, pp. 1482-1489.

PEI, G. X., LIU, X. Y., YANG, X., ZHANG, L., WANG, A., LI, L., ZHANG, T., 2017, "Performance of Cu-Alloyed Pd Single-Atom Catalyst for Semihydrogenation of Acetylene under Simulated Front-End Conditions", *ACS Catalysis*, v.7, pp. 1491–1500.

POHL, M.-M., RADNIK, J., SCHNEIDER, M., BENTRUP, U., LINKE, D., BRÜCKNER, A., FERGUSON, E., 2009, "Bimetallic Pd-Au–KO_{ac}/SiO₂ catalysts for vinyl acetate monomer (VAM) synthesis: Insights into deactivation under industrial conditions", *Journal of Catalysis*, v. 262, pp. 314-323.

PRINCE, J., MONTOYA, A., FERRAT, G., VALENTE, J. S., 2009, "Proposed General Sol–Gel Method to Prepare Multimetallic Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization, and Envisaged Application", *Chemistry of Materials*, v.21, pp.5826-5835.

RADNIK, J., BENHMID, A., KALEVARU, V. N., POHL, M. M., MARTIN, A., LÜCKE, B., DINGERDISSEN, U., 2005, "Deactivation of Pd Acetoxylation Catalysts: Direct Observations by XPS Investigations", *Angewandte Chemie International Edition*, v.44, pp..6771-6774.

REDDY, B. M., PATIL, M. K., 2009,"Organic Syntheses and Transformations Catalyzed by Sulfated Zirconia", *Chemical Reviews*, v.109, pp..2185-2208.

REN, J., 2010, "Biodegradable Poly (Lactic Acid) ".Synthesis, Modification, Processing and Applications", v.1, pp. 8-302.

AMANN, M., MINGE, O., 2012. "Biodegradability of Poly(vinyl acetate) and Related Polymers". Em: B. Rieger, A. Künkel, G. W. Coates, R. Reichardt, E. Dinjus, T. A., *Synthetic Biodegradable Polymers* (pp. 137–172).

RIVALTA, I., MAZZONE, G., RUSSO, N., SICILIA, E., 2010, "The influence of surface oxygen and hydroxyl groups on the dehydrogenation of ethylene on Pd-Au surface alloys. A theoretical *cluster* model study", v. 493, pp. 87-93.

RO, I., LIU, Y., BALL, M. R., JACKSON, D. H. K., CHADA, J. P., SENER, C., DUMESTIC, J. A., 2016, "Role of the Cu-ZrO₂ Interfacial Sites for Conversion of Ethanol to Ethyl Acetate and Synthesis of Methanol from CO₂ and H₂", *ACS Catalysis*, v.6 , pp. 7040-7050.

ROGERS, W. P., NEMAT-NASSER, S., 1990, "Transformation Plasticity at High Strain Rate in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia". *Journal of the American Ceramic Society*, v.73.nº 1, pp.136-139.

ROSCHER G., 2000, "Vinyl Esters". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

ROSE M, PALKOVITS R., 2011, "Cellulose-based sustainable polymers: state of the art and future trends", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 32, pp. 1299-1311.

SÁ, J., BARRABÉS, N., KLEYMENOV, E., LIN, C., FÖTTINGER, K., SAFONOVA, O. V., RUPPRECHTER, G., 2012, "The oxidation state of copper in bimetallic (Pt-Cu, Pd-Cu) catalysts during water denitration", *Catalysis Science & Technology*, v. 2, pp.794-799.

SAMANOS, B., BOUTRY, P., MONTARNAL, R., 1971, "The mechanism of vinyl acetate formation by gas-phase catalytic ethylene acetoxidation ", *Journal of Catalysis*, v. 23. pp. 19-30.

SAMSON, K., ŚLIWA, M., SOCHA, R. P., GÓRA-MAREK, K., MUCHA, D., RUTKOWSKA-ZBIK, D., SŁOCZYŃSKI, J., 2014, "Influence of ZrO₂ Structure and Copper Electronic State on Activity of Cu/ZrO₂ Catalysts in Methanol Synthesis from CO₂", *ACS Catalysis*, v.4, pp. 3730-3741.

SANKAR, M., DIMITRATOS, N., MIEDZIAK, P. J., WELLS, P. P., KIELY, C. J., HUTCHINGS, G. J., 2012, "Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future". *Chemical Society Reviews*, v. 41, pp.8099-8139.

SANTOS, T. J., PINTO, J. C., 2001, "Taking Variable Correlation into Consideration during Parameter Estimation", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v.15.

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

SCHWAAB, M., BISCAIA, E. C., MONTEIRO, J. L., PINTO, J. C., 2008, "Sequential experimental design for model discrimination: Taking into account the posterior covariance matrix of differences between model predictions", *Chemical Engineering Science*, v.63, pp. 2408.

SHIMAO, M., 2001, "Biodegradation of plastics", *Current Opinion in Biotechnology*, v 12, pp. 242-247.

SCHMAL, M., 2016, "Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications", *Springer Chemistry series*.

SMITH, D. W., R. M. HANES, J. A. SCHEBEN, S. M. AUGUSTINE., 1994, "Pretreatment of palladium-gold catalysts useful in vinyl acetate synthesis", *Patente industrial 5336802 A*.

SOCK, M., EICHLER, A., SURNEV, S., ANDERSEN, J. N., KLÖTZER, B., HAYEK, K., NETZER, F. P., 2010, "High-resolution electron spectroscopy of different adsorption states of ethylene on Pd(111)", *Surface Science*, v. 545, pp. 122-136.

SOHN, J. R., LEE, S. H., LIM, J. S., 2006, "New solid superacid catalyst prepared by doping ZrO₂ with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis", *Catalysis Today*, v.116, pp. 143-150.

STACCHIOLA, D., 2015, "Tuning the Properties of Copper-Based Catalysts Based on Molecular *in situ* Studies of Model Systems", *Accounts of Chemical Research*, v.48, pp. 2151-2158.

STACCHIOLA, D., CALAZA, F., BURKHOLDER, L., SCHWABACHER, A. W., NEUROCK, M., TYSOE, W. T., 2005, "Elucidation of the Reaction Mechanism for the Palladium-Catalyzed Synthesis of Vinyl Acetate", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, pp. 4572–4574.

STANTON, W. H., B. THEODORE., 1957. "Vinyl acetate process". *Patente industrial* 2794837.

SUN, K., LU, W., WANG, M., XU, X., 2004, "Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 catalysts", *Catalysis Communications*, v.5, pp. 367-370. 2004.

SURESH, G., RADNIK, J., KALEVARU, V. N., POHL, M. M., SCHNEIDER, M., LÜCKE, B., BRÜCKNER, A., 2010, "Tailoring the synthesis of supported Pd catalysts towards desired structure and size of metal particles", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.12, pp.4833-4842.

SUSLICK, K. S., 1989, "The chemical effects of ultrasound", *Scientific American*, v. 260, pp. 80-86.

SUSLICK, K. S., 1990, "Sonochemistry", *Science*, v. 247, pp. 1439-1445.

TAHERZADEH, M. J., KARIMI, K., 2008, "Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review", *International Journal of Molecular Sciences*, v. 9, pp. 1621-1651.

TAKEUCHI, T., SUNAYAMA, H., TAKANO, E., KITAYAMA, Y., 2015. "Post-imprinting and In-Cavity Functionalization". Capítulo IV: B. Mattiasson., L. Ye (Eds.), *Molecularly Imprinted Polymers in Biotechnology*, v.1, pp. 95-106

TRETYAKOV, N. E, POZDNYAKOV D. V., ORANSKAYA, O. M., V., FILIMONOV V.N., 1970. "IR spectroscopic studies of the adsorption centers on BeO, MgO and CaO" *Russ. J. Phys. Chem*, v.44, pp. 596–600.

TROITZSCH, U., 2006, "TiO₂-Doped Zirconia: Crystal Structure, Monoclinic-Tetragonal Phase Transition, and the New Tetragonal Compound Zr₃TiO₈", *Journal of the American Ceramic Society*, v.89, pp. 3201-3210.

USHAKOV, S. N., FEINSTEIN, J. M., 1934, "Vapor-Phase Synthesis of Vinyl Acetate". *Industrial & Engineering Chemistry*, v.26, pp. 561-564.

VALENTE, J. S., CANTÚ, M. S., CORTEZ, J. G., H, MONTIEL, R., BOKHIMI, X., LÓPEZ-SALINAS, E., 2007, "Preparation and Characterization of Sol-Gel MgAl Hydrotalcites with Nanocapsular Morphology", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111 , pp. 642-651.

VAN SANTEN R. A., 2009, "Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships", *Accounts of Chemical Research*, v.42, pp. 57-66.

VASQUEZ, R. P., 1998a, "Cu(OH)₂ by XPS", *Surface Science Spectra*, v. 5 , pp. 267-272.

VASQUEZ, R. P., 1998b, "Cu₂O by XPS", *Surface Science Spectra*, v. 5, pp. 257-261.

VASQUEZ, R. P., 1998c, "CuO by XPS", *Surface Science Spectra*, v. 5 pp. 262-266.

VIEIRA, T. F., 2012 "Procedimentos de planejamento experimental e estimação de parâmetros na análise de catalisadores Pd-Ba/ZrO₂ para redução de NO com Etanol". *Tese de doutorado*. Universidade Federal de Rio de Janeiro.

WANG, S., LIN, W., ZHU, Y., XIE, Y., MCCORMICK, J. R., HUANG, W., CHEN, J. G., 2007, "Pd-based bimetallic catalysts prepared by replacement reactions", *Catalysis Letters*, v.114, pp.169-173.

WANG, T., SHOU, H., KOU, Y., LIU, H., 2009, "Base-free aqueous-phase oxidation of non-activated alcohols with molecular oxygen on soluble Pt nanoparticles", *Green chemistry*, v. 12, pp. 562-568.

WANG, W., YUAN, F., NIU, X., ZHU, Y., 1951, "Scientific Reports".

WANG, Y. H., GAO, W. G., WANG, H., ZHENG, Y. E., NA, W., LI, K. Z., 2017, "Structure–activity relationships of Cu–ZrO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol: interaction effects and reaction mechanism", *RSC Advances*, v.7, pp. 8709–8717.

WEI, T., KUMAR, D., CHEN, M. S., LUO, K., AXNANDA, S., LUNDWALL, M., GOODMAN, D. W., 2014, "Vinyl Acetate Synthesis over Model Pd–Sn Bimetallic Catalysts", *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, pp. 8332-8337.

WINTERER, M., NITSCHKE, R., REDFERN, S. A. T., SCHMAHL, W. W., HAHN, H., 1995, "Phase stability in nanostructured and coarse grained zirconia at high pressures", *Nanostructured Materials*, v.5, pp.679-688.

WU, J., GROSS, A., YANG, H., 2011, "Shape and Composition-Controlled Platinum Alloy Nanocrystals Using Carbon Monoxide as Reducing Agent", *Nano Letters*, v. 11, pp.798-802.

XU, H., YU, T., LI, M., 2015, "Zinc acetate immobilized on mesoporous materials by acetate ionic liquids as catalysts for vinyl acetate synthesis", *Journal of Chemistry*, v.2015, pp. 1-5.

XU, Z., CHEN, L., SHAO, Y., YIN, D., ZHENG, S., 2009, "Catalytic Hydrogenation of Aqueous Nitrate over Pd–Cu/ZrO₂ Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.48, pp. 8356–8363.

YAMAGUCHI, T., NAKANO, Y., TANABE, K., 1978, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, v. 51, pp. 2482–2487.

YAN, F.-W., GUO, C.-Y., YAN, F., LI, F.-B., QIAN, Q.-L., YUAN, G.-Q., 2010, "Vinyl acetate formation in the reaction of acetylene with acetic acid catalyzed by zinc acetate supported on porous carbon spheres", *Russian Journal of Physical Chemistry A*, v.84, pp. 796-801.

YI, C.-W., CHEN, M., GOODMAN, D. W., KUMAR, D., 2005, "The Promotional Effect of Gold in Catalysis by Palladium-Gold", *Science*, v. 310, pp. 291-293.

YIN, Z., ZHOU, W., GAO, Y., MA, D., KIELY, C. J., BAO, X., 2012, "Supported Pd–Cu Bimetallic Nanoparticles That Have High Activity for the Electrochemical Oxidation of Methanol", *Chemistry A European Journal*, v.18, pp. 4887–4893.

YU, G., ZHU, L., ZHANG, G., QIN, G., FU, H., JI, F., ZHAO, J., 2013, "Preparation and characterization of the continuous titanium-doped ZrO₂ mesoporous fibers with large surface area", *Journal of Porous Materials*, v.21, pp.105-112.

ZAIDI, S. A. H., 1988, "Catalytic activity of supported liquid-phase lithium-palladium acetate catalysts in the oxidation of ethylene to vinyl acetate", *Applied Catalysis*, v. 38, pp. 353-358.

ZHOU, C. H., BELTRAMINI, J. N., FAN, Y. X., LU, G. Q., 2008, “Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals”, *Chemical Society Reviews*, v. 37, pp. 527-549.

ZHU, Y., ZHU, Y., DING, G., ZHU, S., ZHENG, H., LI, Y., 2013, "Highly selective synthesis of ethylene glycol and ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu catalysts: Influence of support", *Applied Catalysis A: General*, v.468, pp. 296-304.

ZHU, Y., ZHU, Y., KONG, X., CAO, D. B., CUI, J., LI, Y. W., 2014, "The Rise of Calcination Temperature Enhances the Performance of Cu Catalysts: Contributions of Support", *ACS Catalysis*, v.4, pp.3675-3681.

APÊNDICE I

MÉTODO DE CROMATOGRAFIA GASOSA

O sistema de injeção da Amostra no Cromatografo Varian 3110, requereu o uso de uma válvula de 8 vias, aquecida, para injetar aproximadamente a uma pressão de 40 Psig, os compostos de saída do reator, incluindo VAM, AcOH, H₂O, alguns oxigenados tais como acetona, acetaldeído e gases tais como etileno, O₂ e H₂. A separação foi realizada a traves de uma coluna de Cromatografia PORAPLOT U da Agilent. Após da análise dos compostos oxigenados, a traves do detector de chama fotométrica (FID); os compostos oxigenados e hidrocarbonetos, foram condensados a 7 °C a través de um trap, com o objetivo de reter agua e obter compostos gasosos da reação, para ser analisados no detector de condutividade Térmica (TCD). Alguns fatores de resposta são bastantes conhecidos na literatura, outros foram calculados a partir da quantificação por injeção manual.

Tabela I. Fatores de Resposta de Cromatografia Gasosa

Composto	Pm	F _{FID}	F _{TCD}	F ^M _{FID}	F ^M _{TCD}
H ₂	2	---	1	---	0,5
CO	28	---	0,67	---	0,02393
CO ₂	44	---	0,915	---	0,0208
He	4	---	0,53	---	0,1325
O ₂	32	---	0,8	---	0,025
Etileno	28	1,02	0,585	0,0364	0,02089
ácido acético	60	3,02 64	---	0,0504	
acetaldeído	44,05	0,5		0,0114	
acetato de vinila	86	0,41 1	---	0,4664	
acetona	58,08	0,49	---	0,0084	
acetato de Etila	88	0,38	---	0,0043	

APÊNDICE II**RESULTADOS DO REFINAMENTO RIETVIELD****Catalisador PCZT: Parâmetros calculados**

 SYMBOLIC NAMES AND FINAL VALUES AND SIGMA OF REFINED PARAMETERS:

-> Parameter number	1 :	Bck_0_pat1	707.88000	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	2 :	Bck_1_pat1	301.27802	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	3 :	Scale_ph1_pat1	0.12575000E-01	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	4 :	Scale_ph2_pat1	0.32811000E-02	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	5 :	Cell_A_ph1_pat1	3.7891381	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	6 :	Occ_Zr_ph2	4.4703970	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	7 :	U-Cagl_ph1_pat1	4.9167871	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	8 :	Cell_B_ph2_pat1	5.3371291	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	9 :	W-Cagl_ph1_pat1	5.0280180	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	10 :	Bck_2_pat1	33.625000	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	11 :	Occ_01_ph1	0.32993001	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	12 :	Occ_0_ph2	1.1322500	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	13 :	V-Cagl_ph1_pat1	0.18423000E-01	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	14 :	V-Cagl_ph2_pat1	-0.74515998E-01	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	15 :	Bck_9_pat1	-1545.9120	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	16 :	Bck_8_pat1	-29.009001	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	17 :	Z_0_ph2	0.41044000	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	18 :	Y_0_ph2	0.42091000	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	19 :	Z_01_ph1	0.39754000	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	20 :	X_0_ph2	0.27766001	(+/-	0.0000000)
-> Parameter number	21 :	Y_Zr_ph2	0.22127999	(+/-	0.0000000)

Catalisador PCZA: Parâmetros calculados

 SYMBOLIC NAMES AND FINAL VALUES AND SIGMA OF REFINED PARAMETERS:

-> Parameter number	1 :	Bck_0_pat1	818.10126	(+/-	1.6559210)
-> Parameter number	2 :	Bck_1_pat1	489.71442	(+/-	1.9255686)
-> Parameter number	3 :	Cell_B_ph1_pat1	5.4866867	(+/-	0.15874717E-01)
-> Parameter number	4 :	U-Cagl_ph1_pat1	-62.093357	(+/-	7.9373655)
-> Parameter number	5 :	W-Cagl_ph1_pat1	73.405167	(+/-	1.2685663)
-> Parameter number	6 :	Scale_ph1_pat1	0.59214737E-02	(+/-	0.37362948E-04)
-> Parameter number	7 :	V-Cagl_ph1_pat1	1.3429630	(+/-	0.62930159E-01)
-> Parameter number	8 :	Cell_A_ph1_pat1	4.7815332	(+/-	0.16744416E-01)
-> Parameter number	9 :	Cell_C_ph1_pat1	6.0391011	(+/-	0.16813410E-01)

Catalisador CZA: Parâmetros calculados

SYMBOLIC NAMES AND FINAL VALUES AND SIGMA OF REFINED PARAMETERS:

-> Parameter number	1 :	Bck_0_pat1	740.58472	(+/-	29.728445)
-> Parameter number	2 :	Scale_ph1_pat1	0.17094779E-02	(+/-	0.47519355E-03)
-> Parameter number	3 :	Cell_A_ph1_pat1	3.5194056	(+/-	0.17335629E-01)
-> Parameter number	4 :	Cell_C_ph1_pat1	5.3959961	(+/-	0.57804640E-01)
-> Parameter number	5 :	SyCos_pat1	0.34199439E-01	(+/-	0.14317217)
-> Parameter number	6 :	Bck_8_pat1	411.01776	(+/-	312.42551)
-> Parameter number	7 :	Occ_01_ph1	3.8794985	(+/-	0.92270422)
-> Parameter number	8 :	Scale_ph2_pat1	0.44038467E-03	(+/-	0.54598113E-04)
-> Parameter number	9 :	Cell_A_ph2_pat1	5.1218300	(+/-	0.81297504E-02)
-> Parameter number	10 :	Z_01_ph1	0.24611275	(+/-	0.23076644E-01)
-> Parameter number	11 :	U-Cag1_ph1_pat1	-4.2619843	(+/-	0.89684017E-05)
-> Parameter number	12 :	Occ_01_ph2	0.16787509E-01	(+/-	0.15731769E-01)
-> Parameter number	13 :	V-Cag1_ph1_pat1	-13.121803	(+/-	0.13386009E-04)
-> Parameter number	14 :	Occ_A13_ph3	0.18787093E-01	(+/-	0.25086047E-02)
-> Parameter number	15 :	Occ_01_ph3	0.58968145E-01	(+/-	0.60024704E-02)
-> Parameter number	16 :	Bck_4_pat1	-795.16272	(+/-	321.44730)
-> Parameter number	17 :	Bck_10_pat1	8828.8564	(+/-	5442.0513)
-> Parameter number	18 :	W-Cag1_ph1_pat1	9.7779970	(+/-	0.52614473E-05)
-> Parameter number	19 :	X-tan_ph1_pat1	22.799894	(+/-	2.0080469)

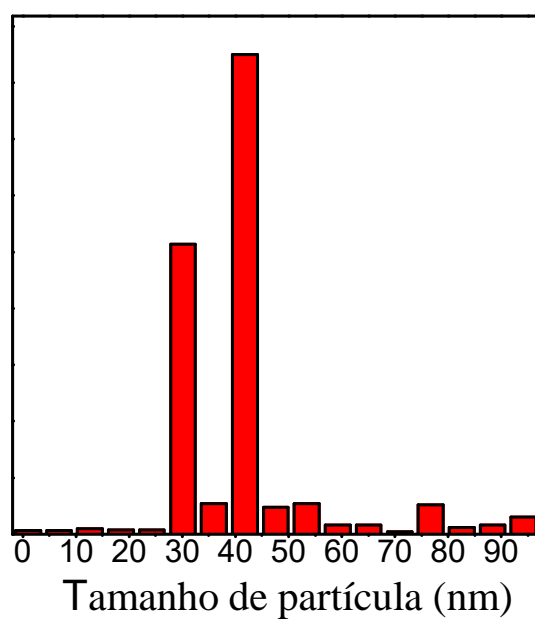
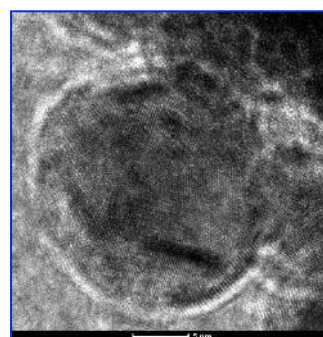
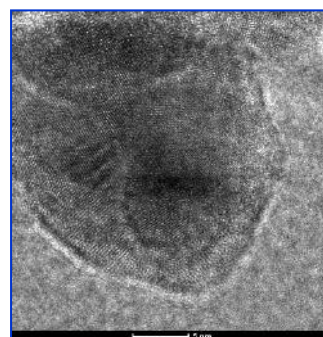
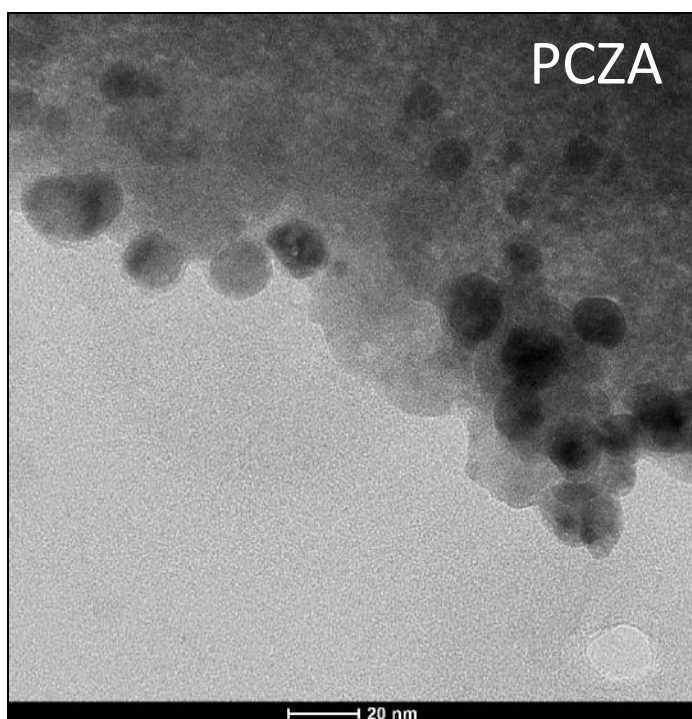
Catalisador CZT: Parâmetros calculados

 SYMBOLIC NAMES AND FINAL VALUES AND SIGMA OF REFINED PARAMETERS:

-> Parameter number	1 :	Bck_0_pat1	540.10883	(+/-	4.6507645)
-> Parameter number	2 :	Bck_1_pat1	285.05298	(+/-	7.9367762)
-> Parameter number	3 :	Occ_Zr_ph1	-0.15288325	(+/-	0.27376580)
-> Parameter number	4 :	Scale_ph1_pat1	0.43134060E-03	(+/-	0.20811572E-02)
-> Parameter number	5 :	SyCos_pat1	-0.84053583E-01	(+/-	0.10626238E-01)
-> Parameter number	6 :	Occ_O_ph2	0.20246200	(+/-	7.5774722)
-> Parameter number	7 :	Cell_A_ph1_pat1	4.7082181	(+/-	0.10201072E-02)
-> Parameter number	8 :	Cell_B_ph1_pat1	5.4647832	(+/-	0.12019929E-02)
-> Parameter number	9 :	Cell_C_ph1_pat1	4.9901047	(+/-	0.96874934E-03)
-> Parameter number	10 :	Scale_ph2_pat1	0.66711265E-02	(+/-	0.56669098)
-> Parameter number	11 :	X-tan_ph2_pat1	0.81952840	(+/-	0.76135829E-01)
-> Parameter number	12 :	Cell_C_ph2_pat1	2.9659727	(+/-	0.10887072E-02)
-> Parameter number	13 :	X-tan_ph1_pat1	1.8660036	(+/-	0.26012663E-01)
-> Parameter number	14 :	Cell_A_ph2_pat1	4.5901031	(+/-	0.97478135E-03)
-> Parameter number	15 :	Bck_9_pat1	268.08817	(+/-	127.22586)
-> Parameter number	16 :	Bck_8_pat1	-77.809341	(+/-	14.231735)
-> Parameter number	17 :	Occ_Ti_ph1	3.3043485	(+/-	7.9465423)
-> Parameter number	18 :	Y_Zr_ph1	0.19646904	(+/-	0.57882449E-03)
-> Parameter number	19 :	Y_O_ph1	0.40275830	(+/-	0.16611407E-02)
-> Parameter number	20 :	Occ_O_ph1	4.8460088	(+/-	11.690655)
-> Parameter number	21 :	Occ_Ti_ph2	0.12827288	(+/-	4.8006439)
-> Parameter number	22 :	Z_O_ph1	0.42524078	(+/-	0.23381857E-02)
-> Parameter number	23 :	X_O_ph1	0.27794996	(+/-	0.20738214E-02)

APÊNDICE III

IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA CÁLCULO DE TAMANHOS E TRANSFORMADA INVERSA DE FOURIER (FFT)



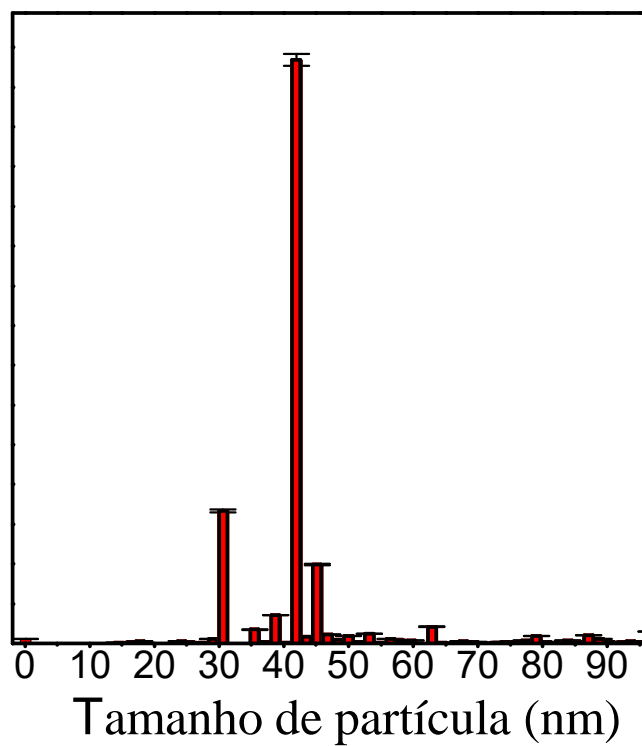
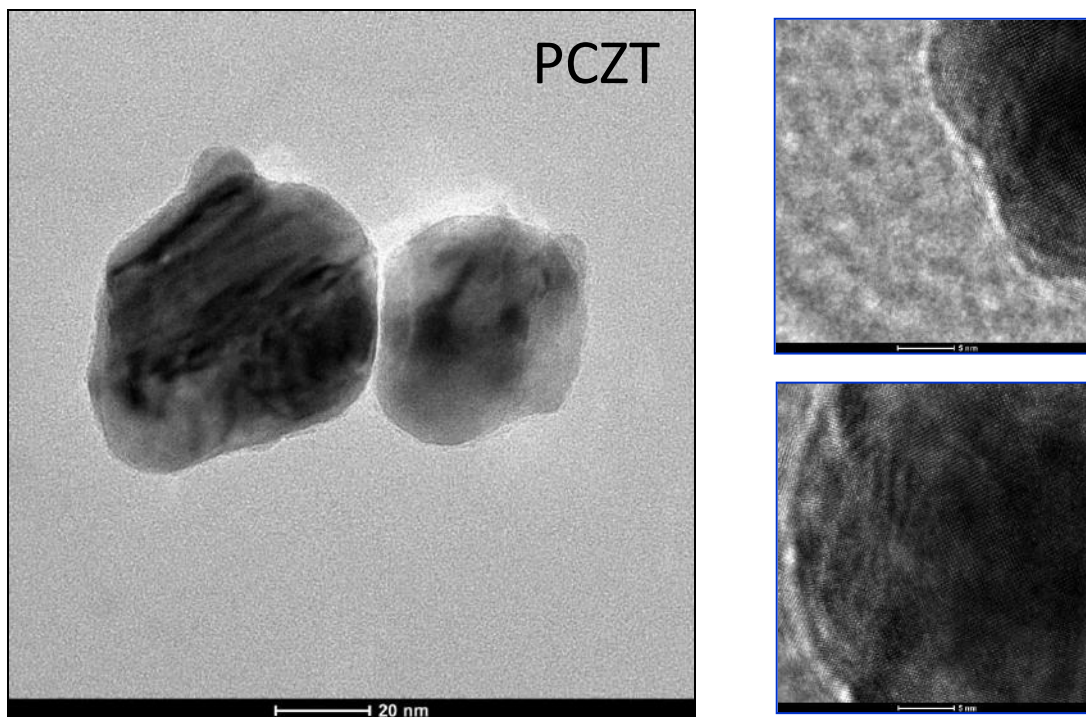


Figura III Partículas de Pd-Cu, onde foi realizado o procedimento de transformada inversa de Fourier e respectiva distribuição das partículas encontrada para os catalisadores PCZA e PCZT.

APÊNDICE IV

CÁLCULOS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELETRONS DE RAIOS-X

A quantificação por XPS, usa fatores de sensibilidade chamados fatores de Scofield's, os quais permitem converter áreas de picos relativas em porcentagem atômica por unidade de volume a partir da equação IV:

$$E\ IV \quad \sum_{i=1}^n A_i \frac{A_i}{R_i}$$

Onde A_i são as áreas relativas em ($eVcst/s$) para cada pico, representando um estado de oxidação ou um pico satélite e R_i são os fatores de sensibilidade para dito estado de oxidação. Assim existem certas regras no uso destes fatores. A Tabela IV apresenta os fatores de sensibilidade usados nos cálculos de XPS

Tabela IV. Fatores de sensibilidade usados nos cálculos da composição

Elem.	Numero Atômico	Es	f	Pico para % At
Zr	40	3d_3/2	2.87	Ambos
		3d_5/2	4.17	
Ti	22	2p_1/2	2.59	Ambos
		2p_3/2	5.22	
Al		2p_1/2	0.181	x
		2p_3/2	0.356	
Cu	29	2p_1/2	8.7	x
		2p_3/2	16.7	
Pd	46	3d_3/2	6.56	Ambos
		3d_5/2	9.48	
O	8	1s_1/2	2.93	x
		2s_1/2	0.1405	

APÊNDICE V

PERFIS DE TPSR DURANTE A REAÇÃO *IN SITU* NO DRIFTS

A reação *in situ* no DRIFTS foi acompanhada pelo espectrômetro de massas, em 150, 180 e 200 °C, visando a formação de produtos subprodutos e o consumo dos reagentes. A queda no sinal para os compostos, ocorreu devido a virada da válvula, já que para cada temperatura foi necessário limpar a superfície e colocar o reator no by-pass. Devido à baixa concentração de saturação do AcOH, isto resultou viável de ser feito, já que não ocorreu saturação dos sítios ativos de Pd-Cu, evidenciando-se em diferenças na reatividade para cada um dos catalisadores de Pd-Cu. As Figuras apresentam os Perfis de TPR para cada um dos reagentes e produtos obtidos na reação no DRIFTS, estes perfis fazem parte dos resultados exibidos no Capítulo 4 . Os espectros da queda, estão representados na Figura 76 do capítulo 4.

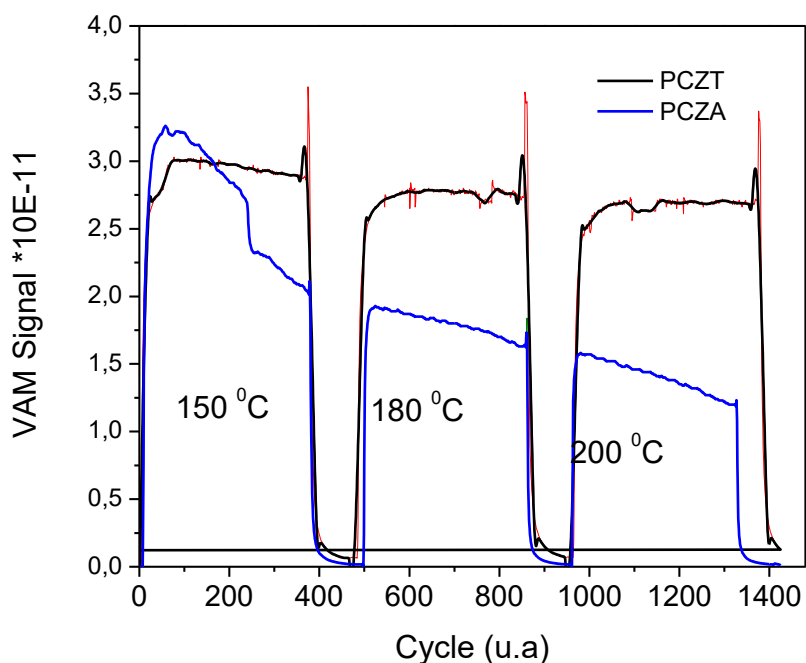


Figura Va. TPSR para o VAM durante as medições realizadas na reação *in situ*

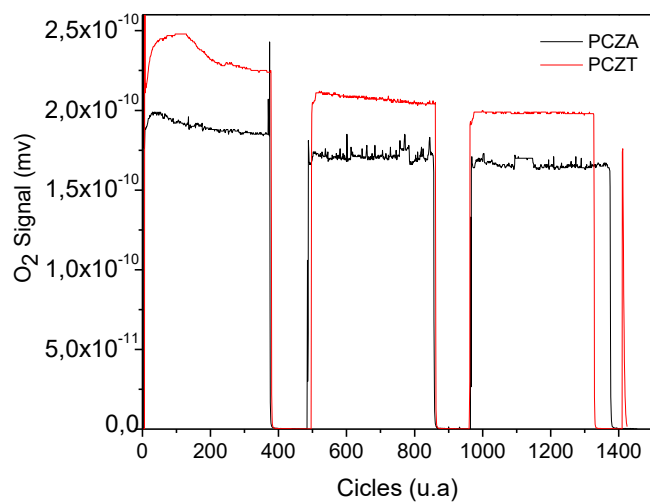


Figura Vb. TPSR para o O₂ durante as medições realizadas na reação *in situ*

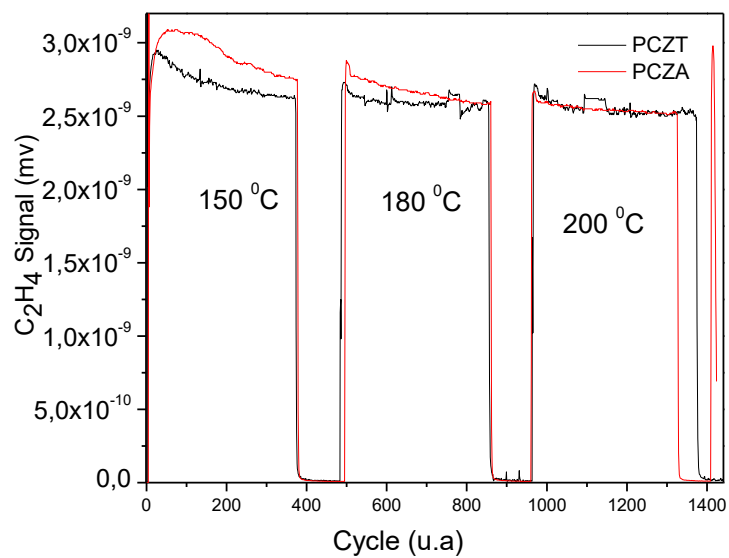


Figura Vc. TPSR para o C₂H₄ durante as medições realizadas na reação *in situ*.

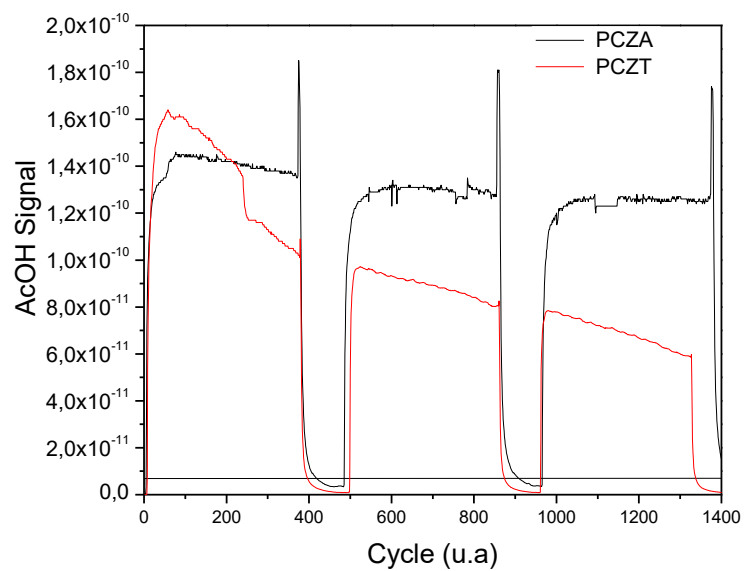


Figura Vd. TPSR para o AcOH durante as medições realizadas na reação *in situ*.

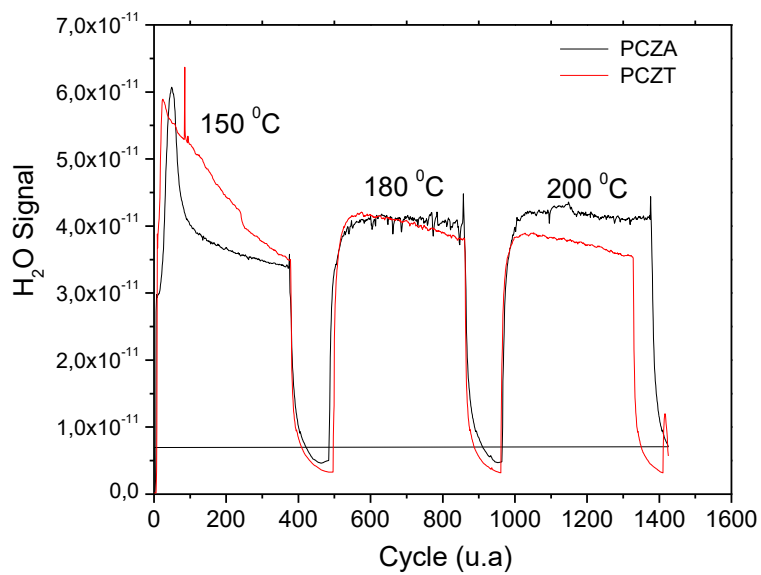


Figura Ve. TPSR para H₂O durante as medições realizadas na reação *in situ*.

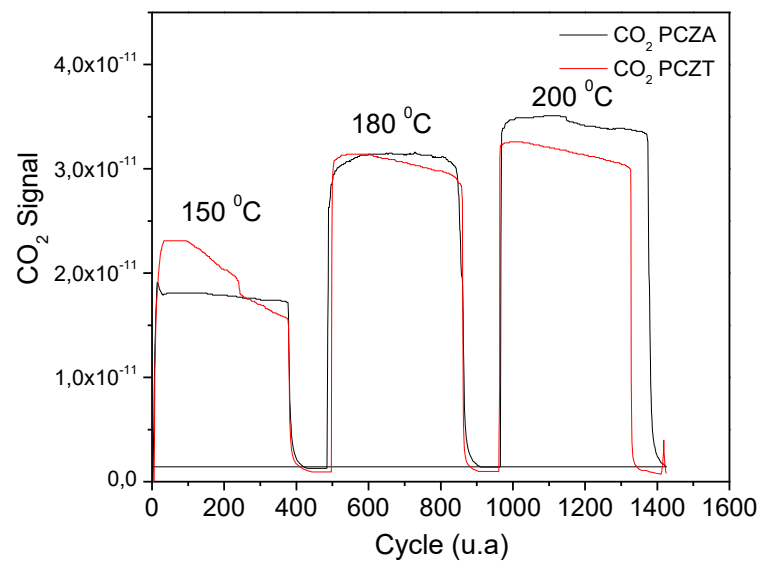


Figura Vf. TPSR para CO₂ durante as medições realizadas na reação *in situ*.

APENDICE VI. ESPECTROS DE DRIFTS IN SITU

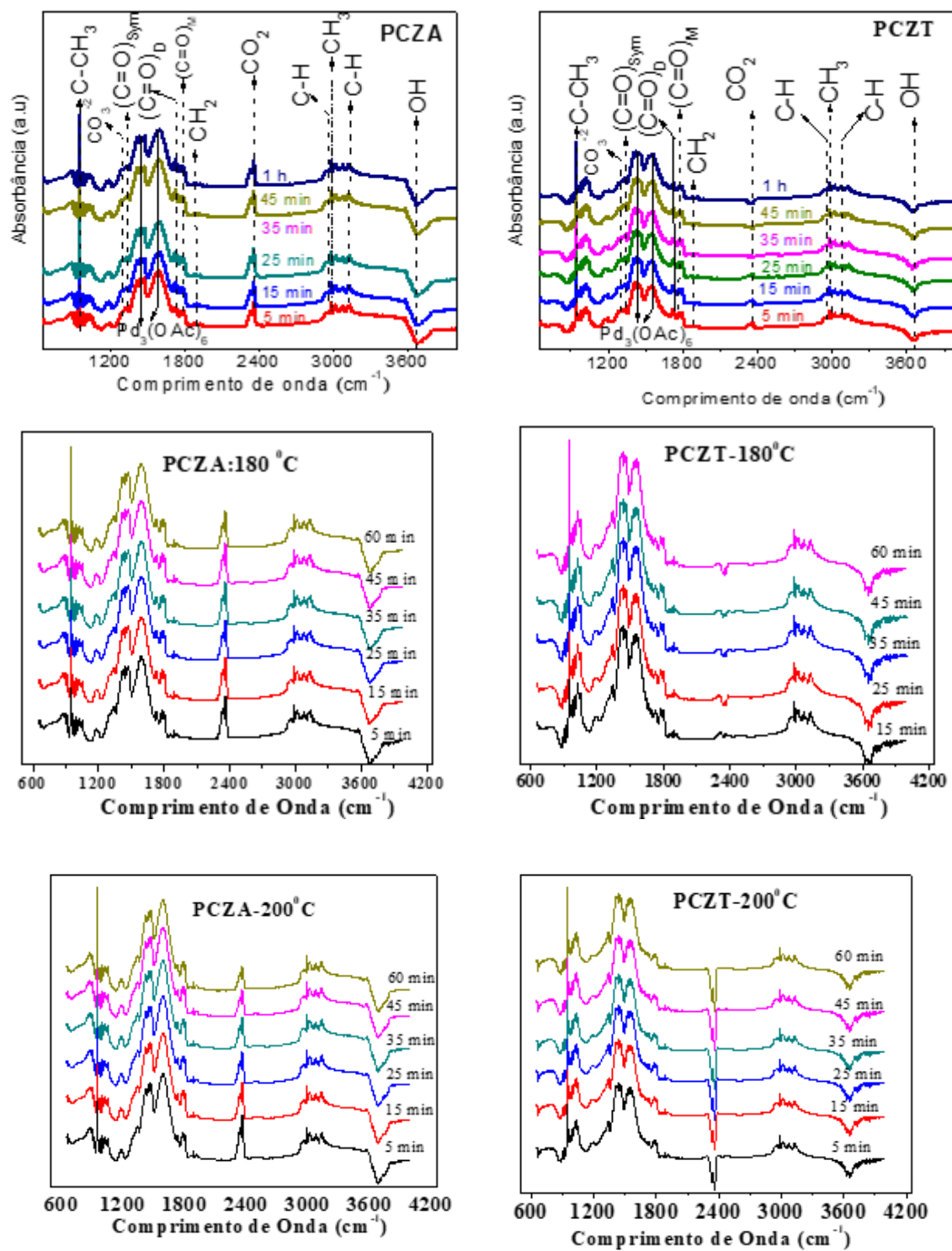


Figura VI. Espectros de DRIFTS *in situ* coletados durante a análise, para três temperaturas diferentes a cada 10 minutos.

APENDICE VII: INFORMAÇÕES DA ZrO₂ TETRAGONAL PREPARADA PELO MÉTODO SOL-GEL

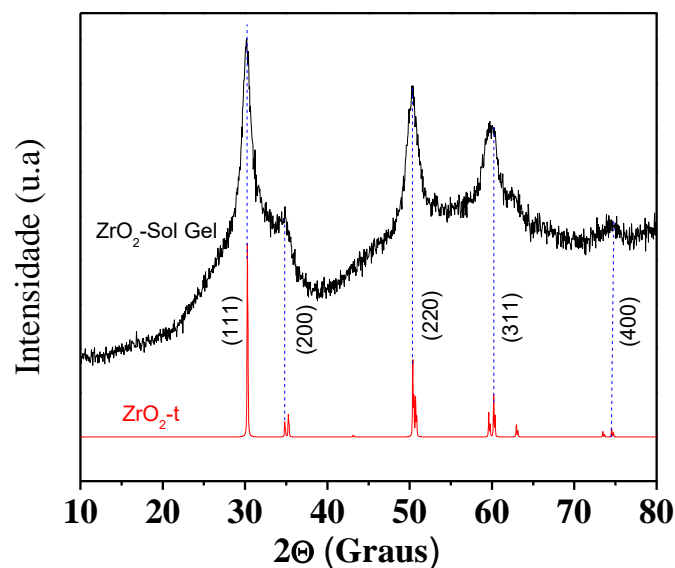


Figura VIIIa. Padrões de difração da ZrO₂ pura sintetizada pelo método Sol-Gel.

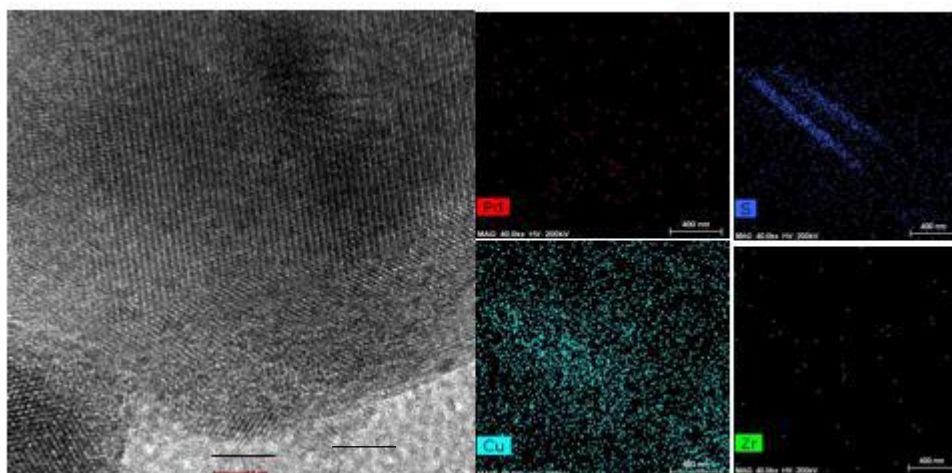


Figura VIIb. Micrografia HRTEM de Pd-Cu suportadas sobre ZrO₂-t e EDS dos elementos

As amostras dos catalisadores de PdCu suportadas sobre a ZrO₂ pura, apresentaram estruturas ordenadas com padrões de difração tipo tetragonal; no entanto estes materiais apresentaram queda acelerada na atividade catalítica. Nós acreditamos que este comportamento pode ser atribuído à presença de enxofre, que pode inibir a atividade catalítica do sítio ativo. Os resultados de contraste mostram alta concentração de enxofre (Azul) e baixa concentração de Pd(vermelho) e Zr(verde) na amostra.

APENDICE VIII: PUBLICAÇÕES



DOI: 10.1002/cctc.201801083

CHEMCATCHEM
Full Papers
Check
update

Nanostructured Pd–Cu Catalysts Supported on Zr–Al and Zr–Ti for Synthesis of Vinyl Acetate

 Alberth Renne Gonzalez Caranton,^[a] Jean Dille,^[b] Jade Barreto,^[c] Fernando Stavale,^[c] José Carlos Pinto,^[a] and Martin Schmal^{*[a]}

Renewable ethylene can be obtained by dehydration of bio-ethanol and used for production of vinyl acetate (VAM) through reaction with acetic acid (AcOH), using Pd–Cu catalysts. In the present manuscript, structural characterizations of Pd–Cu/ZrO₂ catalysts show that these systems present cubic structure with different spatial distributions. Particularly, it is shown that combustion of ethylene and acetic acid can be inhibited below 180 °C, maximizing the rates of VAM formation, when the catalysts are modified with Ti⁴⁺. The effects of AcOH concentration on rates of VAM formation show that higher AcOH

concentrations favor the formation of undesired byproducts, while lower AcOH concentrations favor effects related to O₂ mobility, which can lead to surface decomposition. VAM formation is favored, with selectivities ranging from 0.8 to 1.0. XPS results indicate the existence of metallic Pd, CuO species and Zr species, in agreement with IR results. DRIFTS results also show that different Pd-acetate intermediates can be present, depending on the electronic effects associated to Pd–Cu and Zr species.

Introduction

The annual production of acetic acid, acetic anhydride, acetaldehyde and vinyl acetate monomer (VAM) is of the order of 6x10⁹ kg/year only in the United States; however, the production of VAM consumes about 65% of the worldwide production of acetic acid.^[1] VAM is a flammable, volatile and colorless liquid, with boiling point between 72–73 °C, used mostly for manufacture of poly(vinyl acetate) (PVAc) and PVAc derivatives, including poly(vinyl alcohol) (PVOH) and poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVA).^[2–3] Several studies have shown that Pd–Au alloys promote the catalytic coupling between acetic acid and ethylene with surface oxygen, reducing the probability of direct combustion of adsorbed species and leading to production of VAM.^[4–6] This chemical route is useful for manufacture of VAM, presenting structure sensitivity for ethylene acetoxidation, normally attributed to the ensemble architecture provided by Pd–Au alloys.^[7,8] However, commercial

SiO₂ supports do not possess the necessary alkalinity to maintain the stability of Pd–Au alloys. For this reason, it is usually necessary to add a cation (such as potassium, through KOAc) to promote electron transfer from the alkali to the metal and enhance the adsorption capacity.^[9] Despite the development of Pd–Au/K-SiO₂ catalysts, it is still difficult to understand why sintering of Pd particles takes place at real operation conditions. Lercher et al.^[10] claimed that K⁺ promotes the dynamic self-organization of Pd–Au alloys during the formation of intermediate species related to ethylene dissociation of C–C and C–H chemisorbed intermediates, formation of monodentate and bidentate acetate species related to acetic acid chemisorption over PdAu ensembles and desorption of VAM from Pd–Au active sites.^[10]

The nature of copper species over ZrO₂ has been the subject of extensive researches. Copper oxide species play important roles in the catalytic activity of many processes, including CO₂ hydrogenation and selective oxidation.^[11,12] The phase stabilization of ZrO₂ allows for enhancement of the oxygen mobility, depending on the activation conditions and affecting the particle sizes, redox properties and final catalyst reactivity.^[13,14] Alternative catalyst preparation strategies can be based on the preparation of mixed materials by adding oxides, such as Al₂O₃ and TiO₂ into the ZrO₂ matrix, which can provide important complementary properties, including the appropriate acid/base balance, textural properties, thermal stability, among others.^[15,16]

Copper/palladium bimetallic alloys present cubic arrangement, synergies and interactions that can be attributed to the particular electronic configurations and morphological effects of these bimetallic alloys, which can also lead to surface energy variations.^[17,18] Particularly, the use of sonochemistry can provide catalysts with different morphologies, including nanotubes, nanodendrimers and nanorods, which can be subject to

[a] A. R. Gonzalez Caranton, Prof. J. C. Pinto, Prof. M. Schmal
Department of Chemical Engineering (COPPE)
Federal University of Rio de Janeiro
128 Centro de Tecnologia Bl. G,
Rio de Janeiro 29141-972 (Brazil)
E-mail: schmal@peq.coppe.ufrj.br

[b] J. Dille
Department of Metallurgical and Materials Engineering
Federal University of Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia, Bloco F
Av. Horácio Macedo, 2030
Cidade Universitária
Rio de Janeiro 21941-598 (Brazil)

[c] J. Barreto, F. Stavale
Brazilian Center for Research in Physics
Ministry of Science, Technology,
Innovation and Communication of Brazil
Rua Xavier Sigaud 150
Urca 22290-180 (Brazil)

ARTICLE IN PRESS

Catalysis Today xxx (xxxx) xxx–xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

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

Statistical analysis of the catalytic synthesis of Vinyl acetate over Pd-Cu/ZrO₂ nanostructured based catalysts

Alberth Renne Gonzalez Caranton^a, Jose Carlos Costa da Silva Pinto^b, Fernando Stavale^c, Jade Barreto^c, Martin Schmal^{1,*}

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, NUCAT, Programa de Engenharia Química, COPPE, PO Box 68502, 21941-914, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b Universidade Federal do Rio de Janeiro, LMSQP, Programa de Engenharia Química COPPE, PO Box 68502, 21941-914, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^c Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Xerxes Sigaud 150, Urca, Rio de Janeiro, 22290-180, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Vinyl acetate
Statistical analysis
Pd-Cu
Microkinetical model
Acetaldehyde

ABSTRACT

Catalytic oxidation is a suitable route for the production of oxygenated compounds from lignocellulose biomass, whose processing produce ethylene and AcOH like subproducts in first-generation ethanol production. Furthermore, the development of routes to convert green ethylene from renewable sources, have been motivating other possible applications like green monomers, fuels, and fine chemicals. In this work we prepared Pd-Cu catalysts over ZrO₂ mixed oxides incorporating Al³⁺ and Ti⁴⁺ like promoters. The catalysts were characterized by XRD-in situ, BET, H₂ chemisorption and HRTEM. Catalytic tests were performed through experimental planning. Statistical analyses allowed to find the main correlations of the products. The PCA coefficients revealed that Vinyl acetate monomer formation was influenced by the AcOH and O₂ consumption at low ethylene coverage. Acetaldehyde emerged as an important intermediate for Vinyl acetate monomer synthesis. XRD results showed that the Pd-Cu catalyst exhibit tetragonal/orthorhombic nature with differences in the lattice position. The presence of Cu²⁺ in the lattice explains the promotion of Vinyl acetate monomer formation due to acetaldehyde formation, AcOH hydrogenation and posterior H₂ spillover, releasing the hydroxyl groups during Vinyl acetate monomer dehydrogenation from the active site. A microkinetical model was achieved from directions of fluctuations, indicating ethylene coupling and AcOH hydrogenation to produce Vinyl acetate monomer (VAM).

1. Introduction

Lignocellulose biomass is a sustainable source of green materials [1]. Sustainable pathways showed that subproducts derived from Bio-ethanol based chemistry, like Ethylene and Acetic acid (AcOH), will be converted to Vinyl acetate monomer (VAM) [2], styrene and methyl methacrylate [3,4]. Vinyl acetate monomer (VAM) is an important polymeric precursor used in PVA, PVOH and PVB polymerization systems and with emerging applications in membrane science, medical research, 3D Print, and adhesives. In the past, the Vinyl acetate monomer (VAM) was obtained from non-renewable sources, however, with the increasing crude oil prices, renewable sources from Biomass are more promising and eco-friendly [5,6]. The commercial Pd-Au catalyst exhibits a high catalytic activity, caused by the synergy and the spatial distribution of Pd-Au clusters [7]. Usually, AcOH and C₂H₄ suffer partial dehydrogenation, due to C-C cleavage for later through β-H elimination with the surface oxygen, producing Vinyl acetate

monomer [8,9]. Pd-Au based catalysts showed that the ensemble promoted with K⁺ contribute to dynamic self-organization of Pd active site, exchanging electrons during AcOH and ethylene dehydrogenation step [10,11]. Studies done over Pd-Sn model catalyst revealed that the activity increases with Sn coverage of 1/2 ML, considering that Pd is the active site and have different ligand effects, compared to the Pd-Au alloys, which have stronger interaction associated to ensemble effects, reducing the influence of Pd-Sn ensemble on Vinyl acetate monomer formation [12]. Godman and Kumar et al. [13] claim that Au in the Pd-Au bimetallic system inhibits the Pd interactions with interstitial carbon for low Pd content (1%). In fact, the C₁ XPS band evidence that Au reduces PdCx species in the bimetallic alloying. However, for higher Pd content (5%) the PdCx species increased as Pd(111) and Pd(200).

The ZrO₂ support offers good performance in the catalytic reaction and the surface oxidation associated to Pd carbide control caused C-C cleavage. This oxidation occurs due to the metal-support interactions between ZrO₂ surfaces and the intermetallic Pd-Cu species, favoring the

* Corresponding author.

E-mail address: schmal@peq.coppe.ufrj.br (M. Schmal).<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.034>Received 11 April 2018; Received in revised form 24 July 2018; Accepted 15 October 2018
0920-5861 / © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.Please cite this article as: Gonzalez Caranton, A.R., Catalysis Today, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.034>