



DAIANA REZENDE GANZAROLI

**HIDROGENAÇÃO DO TOLUENO EM FASE LÍQUIDA
COM CATALISADORES DE Ni E Ru SUPOSTADOS
EM ALUMINA: EFEITOS DO pH E DA NATUREZA
DO AGENTE REDUTOR EMPREGADOS NA
PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS POR IMPREGNAÇÃO
ÚMIDA**

CAMPINAS
2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

DAIANA REZENDE GANZAROLI

***“HIDROGENAÇÃO DO TOLUENO EM FASE LÍQUIDA COM
CATALISADORES DE Ni E Ru SUPORTADOS EM ALUMINA: EFEITOS
DO pH E DA NATUREZA DO AGENTE REDUTOR EMPREGADOS NA
PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS POR IMPREGNAÇÃO ÚMIDA”***

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ GOMEZ COBO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA DAIANA REZENDE GANZAROLI, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ANTONIO JOSÉ GOMEZ COBO.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Antonio José Gomez Cobo", is written above a horizontal line.

CAMPINAS
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

G159h Ganzaroli, Daiana Rezende, 1985-
Hidrogenação do tolueno em fase líquida com catalisadores de Ni e Ru suportados em alumina : efeitos do pH e da natureza do agente redutor empregados na preparação dos sólidos por impregnação úmida / Daiana Rezende Ganzaroli. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Antonio José Gomez Cobo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Compostos aromáticos. 3. Catalisadores. 4. Impregnação. 5. Agentes redutores. I. Gomez Cobo, Antonio José, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Toluene hydrogenation in liquid phase with Ni and Ru catalysts supported on alumina : effects of the pH and the nature of the reducing agent employed in the preparation of the solids by wet impregnation

Palavras-chave em inglês:

Hydrogenation
Aromatics compounds
Catalysts
Impregnation
reducing agents

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Antonio José Gomez Cobo [Orientador]
Nilson Romeu Marcílio
Cristiane Barbieri Rodella

Data de defesa: 06-06-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS QUÍMICOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**HIDROGENAÇÃO DO TOLUENO EM FASE LÍQUIDA COM
CATALISADORES DE Ni E Ru SUPORTADOS EM ALUMINA: EFEITOS
DO PH E DA NATUREZA DO AGENTE REDUTOR EMPREGADOS NA
PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS POR IMPREGNAÇÃO ÚMIDA**

Autora: Daiana Rezende Ganzaroli

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo - Orientador
FEQ / UNICAMP



Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio
DEQ / UFRGS



Dra. Cristiane Barbieri Rodella
LNLS

Campinas, 06 de junho de 2014

RESUMO

A hidrogenação de compostos aromáticos tem sido muito estudada devido à sua ampla gama de aplicações industriais, bem como às restrições ambientais impostas por diversos países.

Nesse contexto, o presente trabalho tem o objetivo estudar os efeitos do pH de impregnação e da natureza do agente redutor sobre o desempenho de catalisadores de Ni e Ru suportados em γ -Al₂O₃, empregados na hidrogenação de tolueno em fase líquida.

Para tanto, catalisadores foram preparados a partir de soluções aquosas dos precursores de NiCl₃.6H₂O e RuCl₃.xH₂O, através de impregnação úmida conduzida a pH constante entre 4 e 8. Durante a impregnação, catalisadores foram reduzidos a 353 K (80 °C) em fase líquida, empregando-se formaldeído (H₂CO) ou boroidreto de sódio (NaBH₄) como agentes redutores. Os catalisadores de Ni e Ru também foram reduzidos sob fluxo de H₂ a 773 e 573 K (500 e 300 °C) respectivamente, após a impregnação úmida.

O suporte foi caracterizado utilizando as técnicas de análise granulométrica, adsorção de N₂ (método de B.E.T.) e titulação potenciométrica. As técnicas de MEV+EDX e XPS foram empregadas para determinar a composição química dos sólidos empregados, e a formação da fase ativa dos catalisadores foi estudada através de TPR. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de hidrogenação do tolueno em fase líquida, conduzida num reator Parr do tipo “slurry” à temperatura de 373 K (100 °C) e sob pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm).

Os resultados obtidos mostram que os catalisadores de Ru/Al₂O₃ são muito mais ativos que os catalisadores de Ni/Al₂O₃, sendo ainda seletivos para a obtenção do produto da hidrogenação parcial do tolueno (metilcicloexeno).

A maior atividade dentre os catalisadores de Ni/Al₂O₃ é obtida para um pH de impregnação acima do ponto isoelétrico (pI) do suporte, igual a 6,2, utilizando-se o agente redutor H₂CO. No caso dos catalisadores de Ru/Al₂O₃, o agente H₂CO também leva às maiores atividades catalíticas, tendo-se o valor máximo para o pH igual ao pI do suporte. Já o maior rendimento de metilcicloexeno é obtido para o pH igual a 4.

Os comportamentos catalíticos observados são analisados e discutidos à luz dos resultados da caracterização dos sólidos e da literatura técnica especializada.

Palavras chave: hidrogenação de aromáticos, catalisadores de Ru, catalisadores de Ni, impregnação úmida, agente redutor.

ABSTRACT

The hydrogenation of aromatic compounds has been studied due to the wide range of industrial applications, as well as to environmental restrictions imposed by several countries.

In this context, the present work aims to study the effects of the impregnation pH and the nature of the reducing agent on the performance of Ni and Ru catalysts supported on γ -Al₂O₃, employed for toluene hydrogenation in liquid phase.

For this, catalysts were prepared from aqueous solution of NiCl₃.6H₂O and RuCl₃.xH₂O precursors by wet impregnation, conducted at constant pH between 4 and 8. During impregnation, catalysts were reduced at 353 K (80 °C) in liquid phase, using formaldehyde (H₂CO) or sodium borohydride (NaBH₄) as reducing agents. The Ni and Ru catalysts were also reduced under H₂ flow at 773 and 573 K (500 and 300 °C) respectively, after the wet impregnation.

The support was characterized using the techniques of particle size, N₂ adsorption (B.E.T. method) and potentiometric titration. The techniques of SEM+EDX and XPS were used to determine the chemical composition of the employed solids, and the formation of the catalysts active phase was studied by TPR. The catalysts performance were evaluated for toluene hydrogenation reaction in the liquid phase, carried out in a Parr reactor of the slurry type at the temperature of 373 K (100 °C) and under H₂ pressure of 5 MPa (50 atm).

The results show that Ru/Al₂O₃ catalysts are much more active than the Ni/Al₂O₃ catalysts, and even selective for obtaining the product of the partial hydrogenation of toluene (methylcyclohexene).

The highest activity among the Ni/Al₂O₃ catalysts is obtained by impregnation at pH above of the isoelectric point (pI) of the support, equal to 6.2, using the reducing agent H₂CO. In the case of the Ru/Al₂O₃ catalysts, the H₂CO agent also leads to higher catalytic activities, having a maximum value at pH equal to the support pI. However, the highest yield of methylcyclohexene is obtained at pH 4.

The observed catalytic behaviors are analyzed and discussed in the light of the results of the characterization of solids and specialized technical literature.

Keywords: hydrogenation of aromatics, Ru catalysts, Ni catalysts, wet impregnation, reducing agent.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas.....	xxiii
Introdução	1
Capítulo I – Revisão Bibliográfica	7
1.1 Hidrogenação de compostos aromáticos.....	7
1.1.1 Características da reação	7
1.1.2 Importância industrial	10
1.2 Catalisadores para a hidrogenação de compostos aromáticos.....	17
1.2.1 A influência da natureza e da morfologia do suporte.....	18
1.2.2 Sais precursores.....	25
1.2.3 Influência do método de impregnação	26
1.2.4 Influência dos tratamentos térmicos.....	31
1.3 Influência das condições de reação.....	33
1.3.1 A presença de água.....	33
1.3.2 Pressão de H ₂	36
1.3.3 Temperatura da reação	37
1.3.4 Taxa de agitação.....	37
Capítulo II – Técnicas Experimentais	39
2.1 Preparação dos catalisadores	39
2.2 Caracterização dos sólidos.....	42
2.2.1 Titulação potenciométrica	42
2.2.2 Distribuição do tamanho de partícula.....	44
2.2.3 Adsorção de N ₂ (Método B.E.T.).....	45
2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios X.....	46
2.2.5 Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X.....	47
2.2.6 Redução à temperatura programada.....	49
2.3 Testes catalíticos na reação de hidrogenação do tolueno	51
Capítulo III – Resultados e Discussões	57
3.1 Características físicas e químicas dos sólidos	57
3.1.1 Afinidade de prótons e ponto isoelétrico dos suportes.....	57

3.1.2 Distribuição do tamanho de partícula dos suportes.....	59
3.1.3 Características texturais e morfológicas.....	62
3.1.4 Composição química elementar	67
3.1.5 Composição química de superfície	71
3.1.6 Estudo da formação das fases ativas	78
3.2 Desempenho catalítico na hidrogenação do tolueno	84
3.2.1 Desempenhos dos catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃	84
3.2.2 Desempenhos dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	87
a) Influência da natureza do metal ativo	88
b) Influência do pH de impregnação.....	89
c) Influência do agente redutor	93
d) Influência da área superficial específica do suporte	94
Conclusões e Sugestões	97
Referências Bibliográficas	101
Anexo I.....	107

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Maria Odete e Francisco, meus irmãos Juliana e Guilherme e ao meu companheiro Leonardo, por tudo o que me proporcionaram, pelo amor, dedicação, carinho e apoio nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram e me ajudaram a manter o equilíbrio necessário para chegar ao término dessa incrível jornada.

A Deus, por não me abandonar em nenhum momento desse longo caminho, por encher meu coração de força e perseverança para enfrentar todas as dificuldades e obstáculos, por me ajudar a realizar o meu sonho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo, pela orientação, dedicação, paciência, apoio e amizade durante toda a realização desse trabalho. Pelo seu valiosíssimo conhecimento e profissionalismo inquestionável o qual foi fundamental na elaboração do meu trabalho.

A colaboração dos meus colegas também foi determinante, por isso, não posso deixar de agradecer à Cristiane, Raphael, Mara, Flávia e Juliane pela amizade, valiosa ajuda, apoio e dedicação no decorrer desse trabalho.

Aos técnicos do LRAC, pelo apoio técnico, nas análises de mastersizer, adsorção de N₂, MEV e EDX.

À Carla Queiroz, pela realização das análises de TPR.

À Rita e ao professor Richard Landers, do Instituto de Física (IFGW) da UNICAMP, pelas análises de XPS.

À todos os funcionários da FEQ.

À CAPES, pelo auxílio em forma de bolsa.

Ao meu sogro Dino e em especial à minha sogra Clementina, que sempre me apoiou e me deu suporte nos principais projetos da minha vida, e que pela vontade de Deus, não está mais conosco em vida, mas está na memória e no coração, onde jamais será esquecida. Muito obrigada!

A todos os meus amigos, pelas conversas infinitas, lágrimas derramadas, sorrisos, incentivo e paciência.

Aos meus pais, Maria Odete e Francisco, pela vida que me foi concedida. Sem vocês eu nada seria, mas através do amor, dedicação, amizade, orientação, apoio, foi possível iniciar e finalizar essa incrível jornada.

Aos meus irmãos, Juliana e Guilherme, pelo aprendizado diário, compreensão, incentivo e carinho por toda a vida, por me mostrar o quão valiosa é uma amizade e uma família.

Em especial e com imenso carinho ao meu companheiro e confidente Leonardo, por existir e fazer parte da minha vida, por estar ao meu lado me ouvindo, me apoiando, me incentivando, me ajudando, me cuidando, e principalmente, por nunca desistir de mim.

EPÍGRAFE

*“Se você busca melhorar-se, melhorando o seu trabalho,
guarde a certeza de que o trabalho lhe dará vida melhor”.*

Chico Xavier

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Exemplos de reações de hidrogenação (FREITAS, 2008).....	7
Figura 1.2 - Aspectos termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno (JOHNSON e NOWACK, 1975).....	8
Figura 1.3 - Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII (STRUIJK <i>et al.</i> , 1992)	9
Figura 1.4 - Representação do esquema reacional para a hidrogenação do tolueno (RICHARD <i>et al.</i> , 1996).....	10
Figura 1.5 - Rota para produção de nylon a partir da hidrogenação total do benzeno (CARVALHO, 1996)	11
Figura 1.6 - Rota para a produção de nylon através da hidrogenação catalítica parcial do benzeno (CARVALHO, 1996)	12
Figura 1.7 - Rota menos poluente para a produção de ácido adípico através da oxidação direta do cicloexeno (SATO <i>et al.</i> , 1998).....	13
Figura 1.8 - Esquema do processo da Asahi Chemical Co. para a produção de cicloexeno (KANDA <i>et al.</i> , 1996)	14
Figura 1.9 - Evolução da reação de hidrogenação do tolueno com catalisador Ru-S-8 em metanol (KLUSON <i>et al.</i> , 1997)	21
Figura 1.10 - Rendimento de cicloexeno ao longo da reação sem a presença de aditivo no meio reacional (MOURA, 2004)	22
Figura 1.11 - Efeito da natureza do suporte sobre a seletividade de cicloexeno para catalisadores contendo 4 % em massa de Ru preparados por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído (SURYAWANSHI e MAHAJANI, 1997)	23
Figura 1.12 - Efeito da natureza do suporte sobre a seletividade de cicloexeno para catalisadores de Ru preparados por impregnação úmida (SURYAWANSHI e MAHAJANI, 1997)	24
Figura 1.13 - Imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão de (a) suporte SBA-15, (b) Ru/SBA-15-impregnação a seco e (c) Ru/SBA-15-impregnação úmida (BU <i>et al.</i> , 2007)	28
Figura 1.14 - Seletividade e rendimento de cicloexeno em função da conversão de benzeno para catalisadores (●) Ru/SBA-15 impregnação úmida e (▲) Ru/SBA-15 impregnação a seco (BU <i>et al.</i> , 2007).....	29

Figura 1.15 - Influência da calcinação sobre a seletividade de catalisadores de Ru/CeO ₂ para a hidrogenação parcial do benzeno (ZONETTI, 2003)	33
Figura 1.16 - Esquema para a formação de cicloexeno na presença de água (MIZUKAMI <i>et al.</i> , 1993).....	34
Figura 1.17 - Influência da presença de água no meio reacional sobre o rendimento de cicloexeno na hidrogenação parcial do benzeno (MOURA, 1998)	35
Figura 1.18 - Influência da pressão de H ₂ sobre a taxa de reação e o rendimento máximo de cicloexeno (ODEBRAND e LUNDIN, 1981)	37
Figura 1.19 - Influência da temperatura de hidrogenação de benzeno sobre o rendimento de cicloexeno (MERTZWEILLER <i>et al.</i> , 1993)	38
Figura 2.1 - Esquema da instalação experimental de TPR	50
Figura 2.2 - Esquema da instalação experimental de testes catalíticos	52
Figura 3.1 - Curvas de afinidade de prótons para os suportes de Al ₂ O ₃	58
Figura 3.2 - Distribuição do diâmetro de partícula para os suportes (a) α-Al ₂ O ₃ e (b) γ-Al ₂ O ₃ ..	60
Figura 3.3 - Micrografias de MEV dos catalisadores: (a) Ru/Al ₂ O ₃ 4F, (b) Ru/Al ₂ O ₃ 6F, (c) Ru/Al ₂ O ₃ 8F e (d) Ru/α-Al ₂ O ₃ 9F	66
Figura 3.4 - Espectros de XPS para: (a) Cl 2p em Ni/Al ₂ O ₃ 8H e (b) Cl 2p e B 1s em Ni/Al ₂ O ₃ 8B	72
Figura 3.5 - Perfis de TPR para catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃	79
Figura 3.6 - Perfis de TPR para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	81
Figura 3.7 - Influência do pH de impregnação sobre a concentração de reagente para catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃ reduzidos com H ₂ CO	85
Figura 3.8 - Influência da natureza do metal sobre a concentração de reagente para catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃ e Ru/Al ₂ O ₃ impregnados a pH 8 e reduzidos com H ₂ CO	89
Figura 3.9 - Influência do pH de impregnação sobre a concentração de reagente para os catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ reduzidos sob H ₂	90
Figura 3.10 - Influência do pH de impregnação sobre a concentração de reagente para os catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ reduzidos com NaBH ₄	91
Figura 3.11 - Influência do pH de impregnação sobre a concentração de reagente para os catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ reduzidos com H ₂ CO	92

Figura 3.12 - Influência do agente redutor sobre a concentração de reagente para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ impregnados com pH igual a 693

Figura 3.13 - Influência da área superficial específica do suporte sobre a concentração de reagente para catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos com H₂CO95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Comparação de catalisadores de Ru coloidal e suportado (RICHARD <i>et al.</i> , 1996)	20
Tabela 1.2 - Desempenhos catalíticos na hidrogenação do benzeno (RODRIGUES, 2008)	25
Tabela 1.3 - Efeito dos sais precursores sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ , para uma conversão de 10 % de benzeno (MILONE <i>et al.</i> , 1996)	26
Tabela 1.4 - Desempenho dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ e Ru/CeO ₂ preparados por impregnação a seco (IH) e úmida (UF) (SUPPINO, 2010).....	30
Tabela 1.5 - Efeito do tratamento térmico sobre o teor de cloro em catalisadores de Ru/CeO ₂ (ZONETTI, 2003)	32
Tabela 2.1 - Catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃ e Ru/Al ₂ O ₃ preparados	41
Tabela 2.2 - Técnicas para a caracterização dos sólidos estudados.....	42
Tabela 2.3 - Condições das análises de TPR	51
Tabela 2.4 - Condições dos testes catalíticos de hidrogenação do tolueno	53
Tabela 2.5 - Condições de análise por cromatografia gasosa	54
Tabela 3.1 - Diâmetro médio de partícula (Dp) para os suportes de Al ₂ O ₃	61
Tabela 3.2 - Desempenhos de catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ na hidrogenação parcial do benzeno (RODRIGUES, 2008)	62
Tabela 3.3 - Área superficial específica (Sg) e volume de poros (Vp) de suportes e catalisadores	63
Tabela 3.4 - Composição química elementar para suportes e catalisadores	68
Tabela 3.5 - Energias de ligação de referência para elementos de prováveis componentes dos catalisadores	73
Tabela 3.6 - Energias de ligação obtidas para elementos presentes em catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃ e Ru/Al ₂ O ₃	74
Tabela 3.7 - Razões atômicas Cl/metálico e metal/Al obtidas por XPS	77
Tabela 3.8 - Consumo de H ₂ a partir dos perfis de TPR de catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	82
Tabela 3.9 - Desempenhos dos catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃ na hidrogenação do tolueno	86
Tabela 3.10 - Desempenhos dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃ na hidrogenação do tolueno	88

INTRODUÇÃO

Os compostos aromáticos são importantes para a indústria química, sendo que os hidrocarbonetos aromáticos chave, de maior interesse comercial, são: benzeno, tolueno, *orto*-xileno e *para*-xileno. Cerca de 35 milhões de toneladas são produzidas em todo o mundo a cada ano. Tais compostos são extraídos de misturas complexas, obtidas pelo refino de petróleo ou pela destilação do alcatrão de carvão, e são utilizados para produzir uma importante gama de produtos químicos, notadamente de polímeros, incluindo estireno, fenol, anilina, poliéster e nylon (RELATÓRIO COPENE).

O elevado teor de compostos aromáticos presentes no óleo diesel pode contribuir significativamente para a formação de emissões indesejadas no gás de exaustão de motores de automóveis e chaminés industriais. Como resultado dos rigorosos regulamentos ambientais, a hidrogenação desses compostos tem se tornado uma das mais importantes tecnologias na indústria de refino de petróleo, particularmente para diminuir o conteúdo de aromáticos nos derivados de petróleo, como destilados médios, querosene e solventes parafínicos (SUPPINO, 2010).

A reação de hidrogenação de compostos aromáticos pode ser conduzida utilizando catalisadores de diversos metais, tais como Pt, Pd, Rh, Ru, Co e Ni. Os catalisadores mencionados na literatura para a hidrogenação de tolueno são à base de Pt, Pd, Ru e Ni, suportados sobre alumina ou não suportados (RICHARD *et al.*, 1996).

Catalisadores suportados, preparados a partir de metais do grupo VIII, como Pt, Pd, Ru e Ni, aumentam significativamente a eficiência da hidrogenação de aromáticos, quando comparados aos catalisadores à base de sulfetos [STANISLAUS E COOPER (1994) e COOPER E DONNIS (1996)].

Geralmente, catalisadores à base de metais nobres suportados são muito sensíveis ao envenenamento por compostos de S. Em particular, os catalisadores suportados de Ru exibem resistência reforçada ao envenenamento, em comparação aos catalisadores de Pt e Rh suportados (KOUSSATHANA *et al.*, 1991). Além disso, o Ru é o metal que têm apresentado melhores desempenhos para a reação de hidrogenação de aromáticos, mesmo quando utilizado com outros metais como Zn (FAN *et al.*, 2008)

Devido ao seu custo razoável e grande disponibilidade, os catalisadores de Ni suportados também são boas alternativas aos catalisadores de metais nobres, notadamente para as reações de hidrogenação de compostos aromáticos [HU *et al.* (2010) e SAVVA *et al.* (2007)].

Todos os metais classicamente empregados como catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno. Porém, devido às restritas regulamentações ambientais, catalisadores suportados à base de metais do Grupo VIII tornam-se mais necessários por atingirem altas taxas de reação em condições de operação mais brandas (ARCOYA *et al.*, 2003). Nesse contexto, os catalisadores à base de Ru têm recebido grande destaque, pois conduzem aos maiores rendimentos do produto intermediário na reação consecutiva benzeno → cicloexeno → cicloexano, além de apresentar uma atividade mais elevada (KLUSON *et al.*, 1995).

A natureza dos sais precursores de Ru também pode influenciar a atividade e a seletividade catalítica. Quando empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno, os catalisadores preparados a partir de precursores clorados se apresentam mais seletivos, com relação aos precursores de Ru não clorados (NUNES e ALMEIDA, 1990).

As propriedades dos suportes podem influenciar fortemente a habilidade de hidrogenação dos catalisadores. MOURA (2004) observou que, para a hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru, o suporte Al_2O_3 leva aos maiores rendimentos de cicloexeno e às maiores conversões de benzeno, com relação aos sólidos suportados em TiO_2 , La_2O_3 e CeO_2 . Contudo, o sólido suportado em La_2O_3 apresentou maior atividade, quando comparado aos demais suportes.

SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) reportaram que para catalisadores de Ru reduzidos com H_2 ou H_2CO , o suporte Al_2O_3 é o que conduz aos maiores rendimentos de cicloexeno e conversões de benzeno, quando comparados a outros suportes utilizados (TiO_2 ; SiO_2 ; Nb_2O_5 e ZrO_2).

Sabe-se também que para obter maiores rendimentos de cicloexeno, a presença de água no meio reacional é necessária (JOHNSON e NOWACK, 1975). Com isso, aumenta-se o grau de complexidade do sistema reacional, pois a transferência de massa na fase líquida (orgânica e aquosa) é fortemente afetada, uma vez que o benzeno e o H_2 têm que atravessar a camada de água que envolve o catalisador (hidrofílico), para, então, reagirem sobre os sítios ativos. Nesse caso, as partículas do catalisador hidrofílico são envolvidas por uma camada de água, que promove a dessorção do cicloexeno formado, pouco solúvel em água, o que dificulta a sua adsorção e posterior hidrogenação a cicloexano.

KLUSON *et al.* (1996) estudaram a hidrogenação seletiva de tolueno com catalisadores de Ru preparados pelo método sol-gel. Os autores verificaram que nesse caso a presença de água aumenta a seletividade do produto intermediário, sem o indesejável efeito inibidor da atividade catalítica.

No âmbito da hidrogenação parcial do benzeno, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp iniciou, em 1992, uma colaboração científica com o Centro de Pesquisa da Rhodia (Paulínia – SP). Então, MERTZWEILLER *et al.* (1993 e 1994) realizaram um estudo preliminar sobre a influência dos suportes Al_2O_3 e carvão, do tipo de solvente (metilcicloexano, octanol e isopropanol) e das condições de reação sobre o desempenho de catalisadores de Ru em meio reacional trifásico.

Posteriormente, CARVALHO (1996) desenvolveu um estudo sobre os efeitos da presença de Zn em catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. As pesquisas tiveram continuidade com MOURA (1998), que estudou a influência dos suportes TiO_2 e Al_2O_3 .

SILVA (2007) investigou os efeitos do cloro em catalisadores de Ru/SiO_2 , enquanto RODRIGUES (2008) estudou a influência da morfologia de catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ sobre a seletividade de cicloexeno.

O benzeno é um composto altamente volátil e, por ser muito lipossolúvel, é rapidamente absorvido pela via respiratória ao ser inalado. Devido à sua grande afinidade por gordura, o benzeno é armazenado em tecidos ricos em gorduras, como o sistema nervoso central e a medula óssea. Aproximadamente 50 % do benzeno inalado é absorvido pelo organismo, sendo que cerca de 10 % a 50 % é eliminado pela urina (pt.wikipedia.org).

O efeito agudo do benzeno sobre a via respiratória provoca irritação nos brônquios e na laringe, causando, conseqüentemente, tosse, rouquidão e edema pulmonar (www.wikipedia.com).

Por outro lado, o benzeno atua predominantemente sobre o sistema nervoso central, como depressor, produzindo fadiga, dor de cabeça, tonteiras, convulsão e perda da consciência, podendo levar à morte, em conseqüência de parada respiratória. O benzeno predispõe a arritmias cardíacas graves, como a fibrilação ventricular, devido à sensibilização do miocárdio. Pode provocar depressão generalizada na medula óssea, onde o sangue é produzido, que se manifesta pela redução do número de todos os tipos de células sangüíneas: células vermelhas, brancas e plaquetas. Há uma relação causal comprovada entre a exposição ao benzeno e a ocorrência de leucemia (SILVA e MAINIER, 2000).

Portanto, devido a essa elevada toxicidade do benzeno, sua utilização não é mais permitida para fins de pesquisa no Brasil. Assim, diversos estudos [WANG *et al.* (1998) e RAHAMAN *et al.* (1990)] têm utilizado o tolueno no lugar de benzeno. O tolueno pode afetar o sistema nervoso. É facilmente absorvido pelos pulmões (40 a 60% do inalado). Níveis baixos ou moderados podem produzir cansaço, confusão mental, debilidade, perda da memória, náusea, perda do apetite e perda da visão e audição. Diferentemente do benzeno, estes sintomas geralmente desaparecem quando a exposição termina (pt.wikipédia.org).

Nesse contexto, o presente trabalho tem os seguintes objetivos.

Objetivo geral

Estudar os efeitos do pH de impregnação e da natureza do agente redutor sobre o desempenho de catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ preparados via impregnação úmida, empregados na hidrogenação de tolueno em fase líquida.

Objetivos específicos

Estudar os efeitos relacionados a seguir sobre a atividade catalítica na hidrogenação do tolueno em fase líquida.

1. Efeito da natureza do metal ativo com uso de catalisadores monometálicos de metais básicos (Ni) e nobres (Ru).
2. Efeito do método de preparação: impregnação úmida utilizando valores de pH de impregnação iguais a 4, 6 e 8.
3. Efeito do método de redução: em fase líquida por formaldeído e boroidreto de sódio e sob fluxo de H₂.
4. Efeito da área superficial específica dos suportes α -Al₂O₃ e γ - Al₂O₃.

A partir dos resultados obtidos, objetivou-se realizar uma comparação entre os diferentes metais ativos (Ni e Ru) e os diferentes suportes (α -Al₂O₃ e γ - Al₂O₃). Pretendeu-se ainda comparar as atividades dos catalisadores preparados em diferentes valores de pH de impregnação e submetidos aos diferentes métodos de redução.

Síntese do plano de pesquisa

Para alcançar o Objetivo 1, foram empregados catalisadores monometálicos de metal básico (Ni) e de metal nobre (Ru) preparados por impregnação úmida, em pH de impregnação

igual a 8 (superior ao ponto isoelétrico do suporte) e reduzido por formaldeído. Assim, foi possível analisar os efeitos da natureza dos diferentes metais.

No caso do Objetivo 2, foram preparados catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ via impregnação úmida e utilizando valores de pH de impregnação iguais a 4, 6 ou 8. Através da comparação entre estes resultados, foi possível analisar os efeitos do pH de impregnação utilizado durante a preparação dos catalisadores, ou seja, avaliar a melhor condição de preparação dos sólidos, seja com pH de impregnação superior, igual ou inferior ao ponto isoelétrico dos suportes.

Para alcançar o Objetivo 3, os catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ preparados via impregnação úmida e em diferentes valores de pH de impregnação, foram reduzidos em fase líquida com formaldeído ou boroidreto de sódio, ou sob fluxo de H₂ a alta temperatura. Avaliando-se esses resultados, foi possível analisar os efeitos do método de redução sobre a atividade catalítica.

Por fim, para concluir o Objetivo 4, um catalisador de Ru suportado em α -Al₂O₃ preparado em pH de impregnação igual a 9 (superior ao pI do suporte) e um outro catalisador de Ru suportado em γ -Al₂O₃, preparado em pH igual a 8 (superior ao pI do suporte) e reduzido por formaldeído foram avaliados. Os resultados provenientes destas análises permitiram avaliar o efeito da área superficial específica sobre o desempenho catalítico.

Os efeitos observados foram analisados e discutidos com base nos resultados obtidos através das caracterizações dos sólidos (suportes e catalisadores), detalhadamente descritas adiante, bem como através das informações disponíveis na literatura especializada.

A seguir, o Capítulo I apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a hidrogenação de aromáticos, ressaltando aspectos termodinâmicos e catalíticos importantes dessa reação.

O Capítulo II apresenta o detalhamento das técnicas experimentais utilizadas para a realização deste trabalho, notadamente no que se refere à preparação dos catalisadores e caracterização dos sólidos estudados, bem como aos testes catalíticos de hidrogenação do tolueno em fase líquida.

Já o Capítulo III reúne o conjunto de resultados experimentais obtidos, seja por meio da caracterização dos sólidos, seja através de testes catalíticos realizados neste trabalho, os quais são interpretados e discutidos com base nos conhecimentos disponíveis na literatura especializada.

Por fim, as principais conclusões deste estudo são apresentadas, juntamente com algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros, tendo em vista o esclarecimento de questões relativas ao assunto da pesquisa realizada.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Hidrogenação de compostos aromáticos

1.1.1 – Características da reação

No início do século XX, o químico francês Paul Sabatier foi premiado com o Prêmio Nobel pelos seus estudos de hidrogenação dos hidrocarbonetos insaturados. Desde então, a hidrogenação começou a ser um processo fundamental em grandes indústrias, como na produção de margarinas e em indústrias de lubrificantes, bem como uma ferramenta importante para numerosos processos de conversão química. Sabatier explorou quase o campo inteiro de sínteses catalíticas na química orgânica, investigando as várias centenas de reações da hidrogenação e da desidrogenação, mostrando que diversos outros metais além do níquel possuem atividade catalítica, propondo o mecanismo de reação apresentado na Figura 1.1 (FREITAS, 2008).

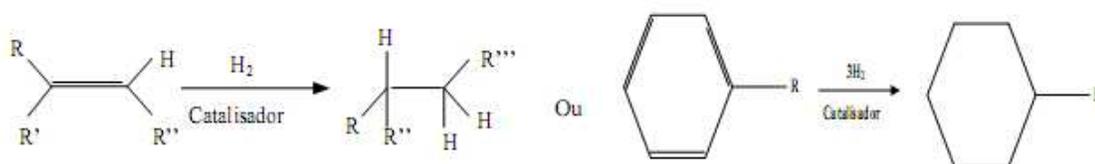


Figura 1.1 – Exemplos de reações de hidrogenação (FREITAS, 2008)

A hidrogenação de compostos aromáticos, para a obtenção de produtos cíclicos, é de grande interesse, devido a aspectos ambientais e também à ampla gama de processos industriais envolvendo essa reação (LINDFORS e SALMI, 1993). Trata-se de uma rota importante para a produção de combustíveis automotivos e de diversos intermediários da indústria química, tal como o cicloexeno, e para a remoção de compostos aromáticos tóxicos presentes em solventes e combustíveis. É também uma das reações químicas aplicadas no processo de conversão de refinados do petróleo. É uma reação exotérmica, que ocorre entre o hidrogênio molecular (H₂), na

presença de um catalisador metálico, e um composto orgânico insaturado, seja olefínico ou aromático (FREITAS, 2008).

A reação de hidrogenação do benzeno, em particular, é uma reação química de grande interesse científico e industrial, encontrando aplicações no setor produtivo e na proteção ambiental. Conforme pode ser constatado na Figura 1.2, trata-se de uma reação sucessiva, exotérmica e amplamente favorável à produção de cicloexano, de acordo com os valores de energia livre de Gibbs de reação. A reação de formação do cicloexeno pode ser compreendida como uma das etapas da hidrogenação total do benzeno, conforme ilustrado na Figura 1.2.

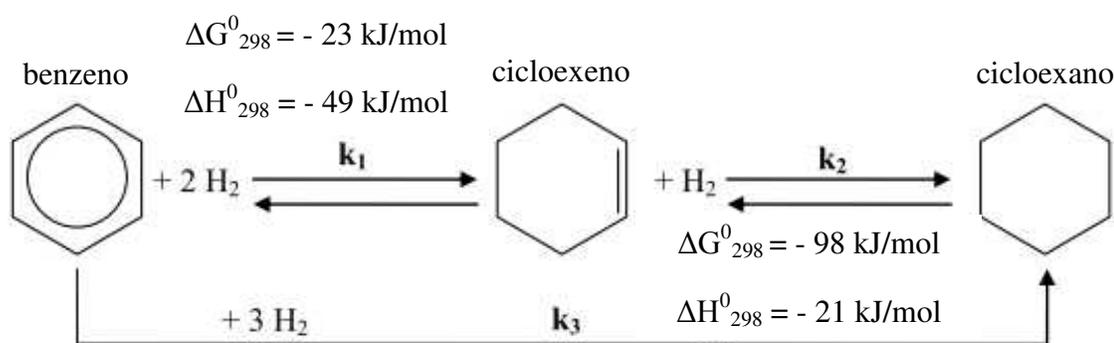


Figura 1.2 – Aspectos termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno (JOHNSON e NOWACK, 1975)

Pesquisas recentes têm levado a rendimentos de cicloexeno relativamente elevados, não evitando, porém, a formação de grandes quantidades de cicloexano. Para a obtenção de maiores seletividades no produto intermediário, é necessária a aplicação de uma estratégia cinética para o problema, com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados (SUPPINO, 2010).

O mecanismo mais aceito para a hidrogenação catalítica do benzeno é o proposto por Horiuti-Polanyi (Figura 1.3), no qual as espécies adsorvidas na superfície do catalisador podem reagir ou sofrer dessorção para o meio fluido. Tal mecanismo permite uma melhor visualização dos aspectos cinéticos envolvidos na busca de maiores rendimentos de cicloexeno, a despeito das limitações termodinâmicas.

Nessas condições, pode-se considerar que uma seletividade de cicloexeno mais elevada somente pode ser esperada quando o intermediário estiver fracamente ligado à superfície do catalisador, ocorrendo sua dessorção antes de sua hidrogenação a cicloexano. De acordo com este

mecanismo, o cicloexeno é o primeiro produto de reação com efetiva chance de desorver para a fase fluida, uma vez que o cicloexadieno não é um produto estável na superfície do catalisador, com taxa de hidrogenação muito maior que sua taxa de desorção.

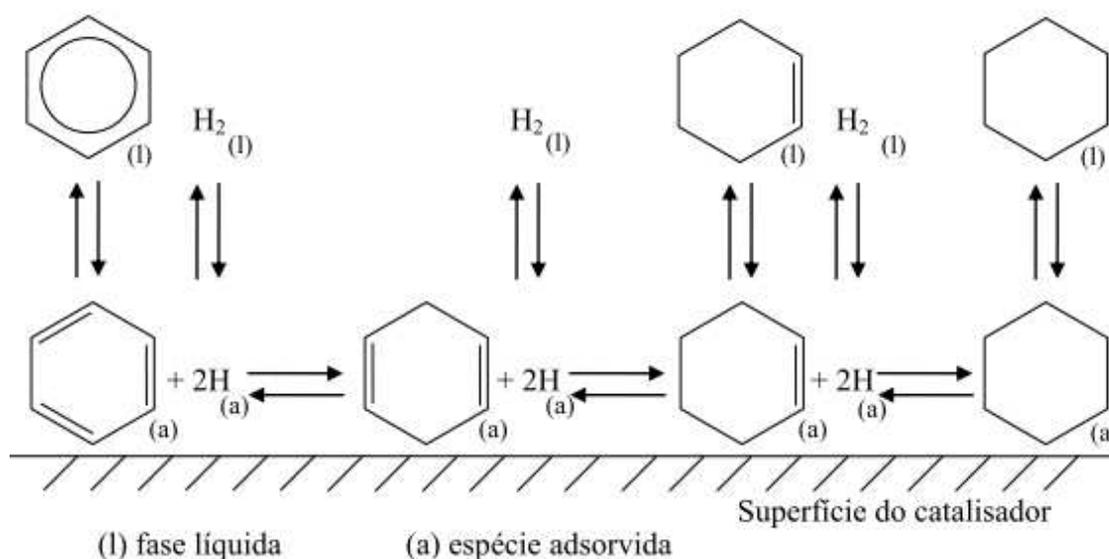


Figura 1.3 – Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII (STRUIJK *et al.*, 1992)

A hidrogenação do tolueno absorvido tem muitas características em comum com a hidrogenação do benzeno adsorvido (OROZCO e WEBB, 1983); contudo, tem sido muito menos estudada. SOEDE *et al.* (1993) observaram que, nas mesmas condições, a reação de hidrogenação do tolueno é de 3 a 4 vezes mais lenta que a reação de hidrogenação do benzeno.

RICHARD *et al.* (1996) apresentaram o esquema reacional mais aceito para a reação de hidrogenação do tolueno, apresentado na Figura 1.4. Pode-se observar que ocorrem 3 reações em paralelo durante a hidrogenação do tolueno. O autor relata que, qualquer que seja o catalisador, o 1-metilcicloexeno é sempre formado em quantidades superiores ao 3+4-metilcicloexeno, mas que o teor máximo de 3+4-metilcicloexeno ocorre numa conversão menor que o teor máximo de 1-metilcicloexeno. Tais resultados são similares ao obtidos por SOEDE *et al.* (1993).

LINDFORS e SALMI (1993) utilizaram catalisadores de Ni/Al₂O₃ para estudar a cinética da reação de hidrogenação de tolueno. A reação foi conduzida em fase gasosa, em um reator diferencial operado à pressão atmosférica e temperatura entre 393 e 473 K (120 e 200 °C). Os

autores observaram a formação exclusiva de metilcicloexano como produto da reação.

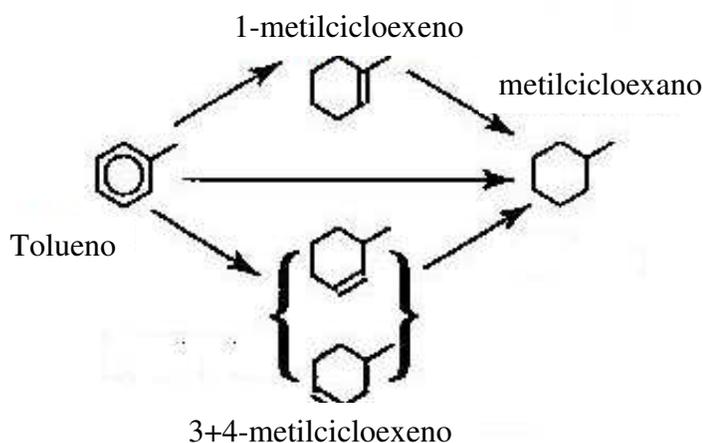


Figura 1.4 – Representação do esquema reacional para a hidrogenação do tolueno (RICHARD *et al.*, 1996)

1.1.2 - Importância industrial

A hidrogenação parcial de compostos aromáticos é uma das mais importantes e difíceis transformações na síntese de produtos de química fina e, tradicionalmente, tem sido conduzida a temperaturas maiores que 373 K (100 °C) e pressões acima de 5 MPa (50 atm) (AUGUSTINE, 1996).

O benzeno é utilizado como matéria-prima para a obtenção de vários produtos ou intermediários químicos, conforme mostra o perfil de produção industrial: etilbenzeno (52 %), cumeno (20 %), cicloexano (13 %), nitrobenzeno (9 %), alquilbenzeno (3 %), clorobenzeno (1 %), anidrido maleico e outros produtos similares. Também é encontrado na formulação de tintas, ceras, lubrificantes, misturas de solventes, agrotóxicos, detergentes, borrachas, graxas, resinas, etc. No setor sucroalcooleiro, o benzeno é utilizado para a produção do álcool anidro. Além disso, pode ser encontrado em alguns petróleos e na própria gasolina automotiva (SILVA, 2000).

A hidrogenação parcial do benzeno, para obtenção de cicloexeno, é uma reação química de grande interesse industrial [ODEBRAND e LUNDIN (1981), STRUIJK *et al.* (1992 a e b), HRONEC *et al.* (1996) e RONCHIN e TONILO (2001)]. O cicloexeno obtido, com sua dupla

ligação de alta reatividade, pode ser usado como intermediário na produção de uma série de compostos. Dentre esses, destacam-se o cicloexanol e a cicloexanona, intermediários na rota de fabricação de poliamidas, como o nylon, além de seus derivados serem estruturas valiosas para a síntese de diversos compostos em química fina [SETOYAMA *et al.* (1995), RICHARD *et al.* (1995), ASHIDA e IWASAKI (1999) e RONCHIN e TONILO (1999)].

O processo mais difundido industrialmente para a produção do nylon, parte da hidrogenação total do benzeno (Figura 1.5).

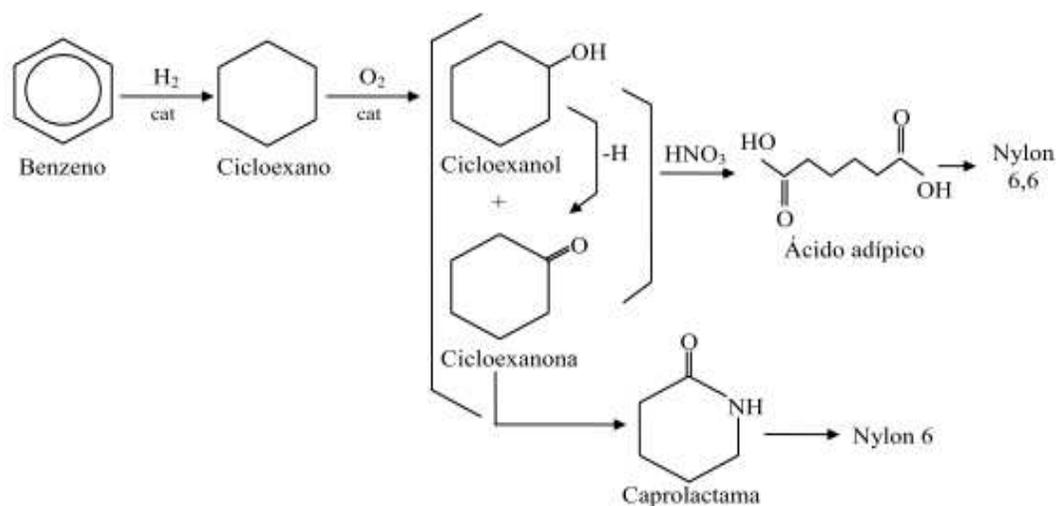


Figura 1.5 – Rota para produção de nylon a partir da hidrogenação total do benzeno (CARVALHO, 1996)

O cicloexano obtido sofre uma oxidação catalítica, produzindo uma mistura de cicloexanol e cicloexanona, com rendimento entre 65 e 90 %, mas para baixas conversões, da ordem de 5 a 12 %. A partir deste ponto, o processo pode seguir duas rotas com finalidades distintas: (i) a mistura pode ser utilizada em uma oxidação com ácido nítrico para a produção do ácido adípico, matéria prima básica para a obtenção do nylon 6,6; (ii) a mistura é desidrogenada com um catalisador de óxido de zinco, para obter cicloexanona pura, necessária para a produção da caprolactama, estrutura básica para a obtenção do nylon 6 (CARVALHO, 1996).

O primeiro processo para a produção de nylon 6, e também de nylon 6,6, foi a partir da hidrogenação do fenol, pelo qual se obtém diretamente cicloexanona em proporções desejadas, por meio da utilização de catalisadores adequados. Nesse caso, tipicamente, são empregados

catalisadores à base de Ni, contendo Co, Cu ou Mn, suportados em alumina, ou ainda em ácido silícico, para a produção de cicloexanol, obtendo-se rendimentos de até 98 %. A hidrogenação do fenol a cicloexanona pode ser realizada em fase vapor, utilizando-se uma grande variedade de metais nobres, como Pd, Pt, Ir, Ru, Rh e Os, levando a rendimentos de 95 % para 100 % de conversão. A grande vantagem dessa rota industrial é a obtenção direta da cicloexanona, em proporções desejadas, caso se queira produzir a caprolactama para produção de nylon 6. No entanto, uma das principais desvantagens deste processo é o maior custo do fenol frente ao benzeno.

Já o processo através da hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno (Figura 1.6) não é muito utilizado industrialmente, mas reúne vantagens dos dois processos descritos anteriormente: matéria-prima mais barata e produção de cicloexanona em proporções desejadas. Nele, o cicloexanol é obtido facilmente pela hidratação catalítica do cicloexeno. Em seguida, tem-se uma desidrogenação a cicloexanona (para a produção do nylon 6) ou uma oxidação com o ácido nítrico (para a produção do nylon 6,6), gerando ácido adípico. No entanto, uma grande desvantagem desse processo, com relação aos anteriores, é a formação de misturas de benzeno, cicloexano e cicloexeno, cuja separação é difícil por se tratarem de compostos com pontos de ebulição muito próximos.

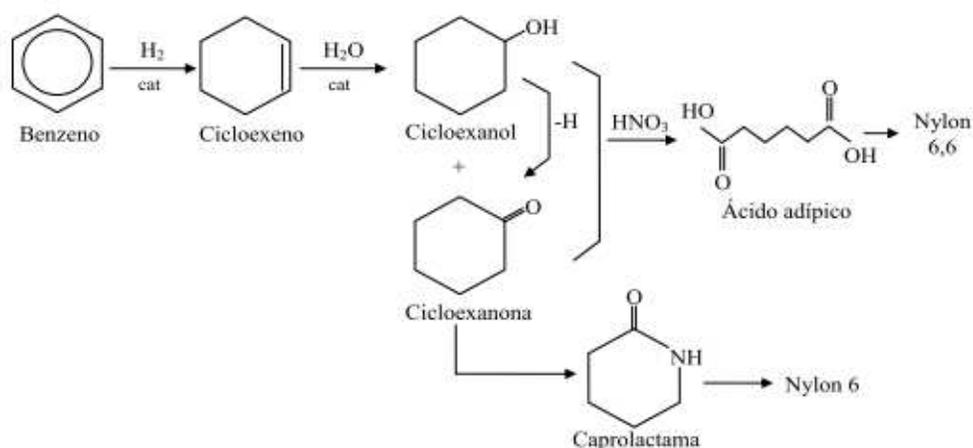


Figura 1.6 – Rota para a produção de nylon através da hidrogenação catalítica parcial do benzeno (CARVALHO, 1996)

Cabe ressaltar que o ácido adípico é um produto químico importante, utilizado na fabricação do nylon 6,6, que está presente em fibras de carpete, tapeçaria, reforço de pneus e

partes de automóvel. Sua produção mundial gira em torno de 2,2 milhões de toneladas ao ano e utiliza, em geral, o ácido nítrico como agente oxidante em uma de suas etapas. Esse processo industrial é responsável pelo lançamento na atmosfera de 5 a 8 % de todo N_2O antropogênico, considerado um dos principais contribuintes para o efeito estufa, bem como para a destruição da camada de ozônio (LENARDÃO *et al.*, 2003).

Como forma de reduzir a produção de N_2O gerado na rota anterior, pesquisadores da Universidade de Nagoya, Japão, desenvolveram uma rota alternativa para a produção de ácido adípico, a partir da hidrogenação parcial do benzeno, seguida pela oxidação direta do cicloexeno obtido (Figura 1.7). Essa rota emprega condições de catálise de transferência de fase (CTF) e água oxigenada concentrada, como agente oxidante (SATO *et al.*, 1998). Tal processo apresenta alto rendimento, não gera resíduos tóxicos e utiliza condições mais brandas de temperatura. Os pesquisadores afirmam que se trata de um processo seguro, menos corrosivo e que pode ser empregado em larga escala, sem maiores problemas operacionais.

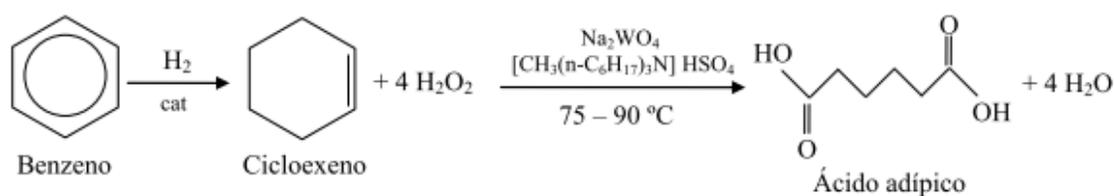


Figura 1.7 – Rota menos poluente para a produção de ácido adípico através da oxidação direta do cicloexeno (SATO *et al.*, 1998)

DENG *et al.* (1999) reportaram que o composto $[CH_3(n-C_8H_{17})N]HSO_4$, utilizado por SATO *et al.* (1998), apresenta um custo elevado para a produção industrial de ácido adípico e que, além disso, a amônia liberada por este catalisador de transferência de fase é geralmente maligna para o meio ambiente. Os autores apresentam alternativas para a substituição do composto, tal como o ácido oxálico, recomendado por possuir baixo custo e impacto ambiental, sem perder a eficiência do composto de SATO *et al.* (1998). Os autores ainda investigam uma possível recuperação do catalisador utilizado e o uso de oxigênio proveniente do ar, para tornar esta rota de produção ainda menos poluente.

No processo industrial da Asahi Chemical Co., principal fabricante mundial de cicloexeno via hidrogenação parcial do benzeno, catalisadores mássicos de Ru são utilizados no reator,

juntamente com promotores de zinco (NAGAHARA e KONISHI, 1986). A corrente efluente é separada com uso da técnica de destilação extrativa, empregando um solvente polarizado. A destilação extrativa é um processo de separação utilizado quando o processo de destilação convencional não permite obter a separação desejada, como no caso em que a mistura forma um azeótropo ou apresenta baixa volatilidade relativa.

A Figura 1.8 apresenta um esquema da unidade de produção de cicloexeno da Asahi Chemical Co, baseada em informações de KANDA *et al.* (1996).

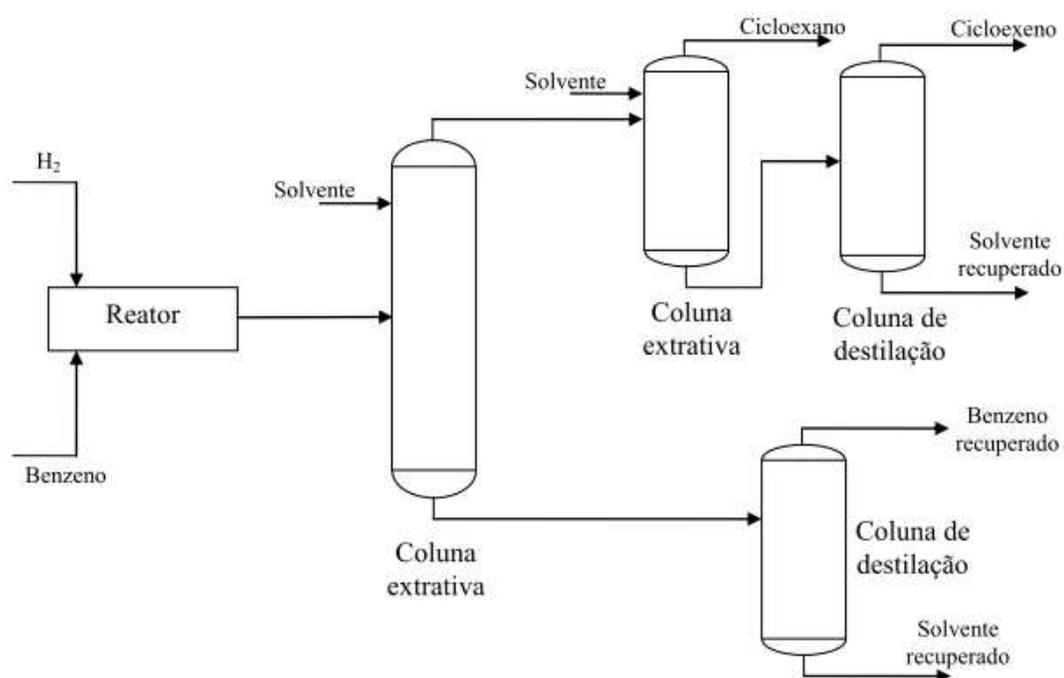


Figura 1.8 – Esquema do processo da Asahi Chemical Co. para a produção de cicloexeno (KANDA *et al.*, 1996)

Além do interesse industrial, esta reação é uma aplicação alternativa interessante para o benzeno, visto que severas restrições ambientais, impostas pela legislação, têm limitado a presença de aromáticos em combustíveis (DIETZSCH *et al.*, 2000).

Por sua vez, a hidrogenação completa de tolueno tem se apresentado como uma reação de grande interesse para indústria química. O metilcicloexano formado é utilizado em síntese orgânica e também como solvente para éteres de celulose. É um componente de corretivos líquidos para escrita e do combustível de avião (pt.wikipedia.org).

A hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos não é interessante somente porque é uma reação de uso comercial, mas também porque o melhoramento dos combustíveis líquidos envolve a hidrogenação de anéis aromáticos. Com isso, estudos de modelos de compostos aromáticos podem proporcionar melhoras significativas nesses processos. A hidrogenação do benzeno é considerada uma reação modelo, e numerosos estudos têm sido conduzidos na adsorção e reação dessa molécula. Contudo, alguns estudos sobre tolueno e os três isômeros de xileno (orto, meta e para-xileno) têm sido conduzidas e atividades específicas não estacionárias estão disponíveis na literatura (RAHAMAN e VANNICE, 1991).

A crescente importância que o meio ambiente e a saúde da população vêm conquistando atinge diretamente a qualidade dos combustíveis automotivos e os projetos de novos motores. Há uma crescente preferência pelo uso de fontes de energia menos poluidoras e as especificações dos combustíveis, derivados do petróleo, estão se tornando cada vez mais restritivas, objetivando minimizar as emissões dos gases de descarga pelos veículos automotivos (DAUZACKER *et al.*, 2002).

Na União Européia, os níveis de aromáticos permitidos na gasolina foram reduzidos para 42 % em volume no ano de 2000 (1 % de benzeno), sendo novamente reduzidos para 35 % em volume no ano de 2005. Desde o ano 2000, os níveis de poliaromáticos nos combustíveis automotivos tiveram uma queda para 11 % em volume (MASALSKA, 2005). No Brasil, ao final de 1999, a Agência Nacional de Petróleo (ANP) baixou uma portaria que, dentre outros assuntos, fixou os teores máximos de benzeno permitidos nas gasolinas. Os teores fixados foram de 2,7 % para a gasolina A, que sai da refinaria, e de 2 % para a gasolina B, que chega aos postos de abastecimento já com adição de álcool. Dados de 1999 da ANP, apresentados pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb) no Seminário Estadual do Benzeno, realizado em 2000, mostraram que os teores de benzeno na gasolina dos postos de abastecimento do estado de São Paulo estavam na média em torno de 1 %.

De acordo com a portaria número 309 da ANP, a gasolina automotiva deve possuir certos requisitos de qualidade. Dentre os parâmetros físico-químicos utilizados na avaliação da qualidade da gasolina, destaca-se o índice de octano, ou octanagem, propriedade diretamente associada ao desempenho e à potência do motor (ASSIS *et al.*, 2004). O índice de octano é determinado a partir da curva de calibração relacionando a taxa de compressão do motor padrão ao número de octano da amostra conhecida. Esta curva é obtida pelo levantamento de uma série

de experimentos com misturas de iso-octano e n-heptano. O iso-octano puro tem número de octano 100 e o n-heptano tem octanagem zero (MARQUES *et al.*, 2003).

O ciclo do motor a diesel se diferencia do ciclo do motor a gasolina basicamente pelo uso da vela. No motor a gasolina, o combustível deve resistir à alta compressão e temperatura no motor, incinerando-se apenas quando a chama, iniciada pela fagulha provocada pela vela, o alcança. Em contrapartida, no motor a diesel não há vela. No ciclo diesel, inicialmente, o cilindro admite o ar com a descida do pistão. Então, o pistão comprime este ar a pressões relativamente altas, o que eleva a temperatura até cerca de 873 K (600 °C). Neste momento, o óleo diesel é injetado sob a forma de gotas bem pequenas, que devem iniciar sua vaporização e queima superficial. A seguir, a temperatura vai se elevando e a parte da gota que ainda está líquida sofre reações de formação de aromáticos, até formar uma pequena partícula de coque. A partícula de coque formada ainda deve ser queimada até o fim do ciclo, ou então, será ejetada do pistão sob a forma de fuligem.

Portanto, o óleo diesel deve iniciar sua queima o mais próximo possível da injeção, para que haja tempo de formar a partícula de coque e desta ser queimada antes da exaustão. Isso significa que este combustível deve apresentar uma temperatura de autoignição relativamente baixa, pois o aquecimento do óleo diesel será promovido pelo contato com o ar comprimido no cilindro. Esta temperatura de autoignição, juntamente com algumas outras propriedades, é diretamente proporcional ao número de cetano, que é uma especificação do diesel em todo o mundo.

A temperatura de autoignição segue a ordem: compostos aromáticos > compostos naftênicos (anéis não-aromáticos) > compostos parafínicos. Por isso, para uma maior qualidade do óleo diesel, a hidrogenação de compostos aromáticos é de fundamental importância. Assim, o chamado processo da hidrodesaromatização (HDA) se tornou essencial para que o produto final tenha a qualidade de ignição e o nível de emissões exigidos pelas futuras especificações.

A empresa Copene, que é constituída de duas plantas petroquímicas independentes, localizadas no Pólo de Camaçari, descreve a utilização de hidrogenação em seu processo industrial para adequação da gasolina produzida. O hidrotreamento de Gasolina de Pirólise consiste na hidrogenação e saturação catalítica das frações C₅ – C₉ presente na gasolina de pirólise com a finalidade de adequá-la ao uso como combustível automotivo (C₅ e C₉) e como carga para a unidade de extração de aromáticos (corte C₆ e C₈) onde os aromáticos contidos serão

recuperados. Como consequência das operações na Unidade de hidrotreatamento obtém-se gasolina e o Diesel (RELATÓRIO COPENE).

1.2 - Catalisadores para a hidrogenação de compostos aromáticos

Catalisadores são materiais que aumentam a velocidade de uma reação química, sem que sejam consumidos no processo. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com o consequente aumento da velocidade.

Uma revisão mais abrangente sobre os aspectos básico e industrial das reações de hidrogenação de aromáticos foi publicada a alguns anos atrás. A maioria dos trabalhos sobre hidrogenação de aromáticos foram direcionados ao benzeno, por se tratar de uma molécula muito útil para o desenvolvimento de catalisadores para reações de hidrogenação (ARCOYA *et al.*, 2003).

A reação de hidrogenação de aromáticos praticamente não ocorre na ausência de catalisador. Catalisadores suportados, utilizando metais do grupo VIII, tais como Pt, Pd, Ru e Ni, podem aumentar significativamente a eficiência da hidrogenação de compostos aromáticos, quando comparado aos catalisadores suportados à base sulfetos de metais [STANISLAUS e COOPER (1994) e COOPER e DONNIS (1996)]. Catalisadores bimetálicos apresentam maiores atividade, seletividade e estabilidade, bem como boa resistência ao envenenamento, quando comparados aos catalisadores monometálicos (KOUSSATHANA *et al.*, 1991).

De acordo com DAUZACKER *et al.* (2002), o processo de hidrogenação de aromáticos (HDA) pode ser dividido em dois grupos: o moderado e o profundo. No primeiro caso, catalisadores à base de Ni-Mo, Co-Mo e Ni-W suportados em Al₂O₃ são utilizados sob a forma sulfetada. Já o HDA profundo, quando a concentração de aromáticos no produto deve ficar abaixo de 5 %, usualmente é realizado com catalisadores à base de metais nobres (Pt ou Pd) suportados em zeólitas, aluminas ou sílica-aluminas. Estes catalisadores são bem mais ativos do que os primeiros, podendo operar a temperaturas mais baixas, entre 323 e 373 K (50 e 100 °C), o que permite a utilização de pressões de H₂ também menores. O grande inconveniente dessa opção é que esses catalisadores são sensíveis ao envenenamento por compostos de S e N, exigindo um

hidrotratamento prévio da carga em níveis elevados de pressão. Isto limita o seu uso ao caso de concentrações de aromáticos entre 5 e 10 % no produto final.

Em uma refinaria, os processos de hidrogenação de aromáticos ocorrem em uma unidade de hidrotratamento, sobre um catalisador (geralmente à base de Ni e Mo, suportados em alumina) preparado para remover S e N, hidrogenar olefinas e ainda os aromáticos. Como a remoção destes contaminantes também é fundamental, o catalisador geralmente não consegue hidrogenar todos os aromáticos, chegando a hidrogenar em torno de 10 a 30 % do carbono aromático. Com a tecnologia disponível atualmente, a hidrogenação parcial de aromáticos predomina e o ganho de número de cetano é menor quando comparado à hidrogenação total.

No caso da reação de hidrogenação parcial do benzeno, para o equilíbrio químico pode ser esperado apenas cerca de 0,10 % de rendimento do produto desejado, o cicloexeno. Para a obtenção de maiores seletividades no produto intermediário é necessária a aplicação de uma estratégia cinética, com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados. Por isso, a escolha do catalisador adequado é de extrema importância para essa reação (SUPPINO, 2010).

RICHARD *et al.* (1996) realizaram um estudo sobre a hidrogenação seletiva do tolueno, no qual metais básicos (Fe, Co, Ni, Cu e Zn) foram adicionados a catalisadores de Ru/C preparados por solução coloidal. Os maiores rendimentos de metilcicloexeno foram obtidos com catalisadores de Ru-Fe/C e Ru-Zn/C, sendo que o catalisador Ru-Fe/C apresentou a maior atividade catalítica. Verificou-se ainda que a seletividade de metilcicloexeno diminui de acordo com a sequência: Ru-Fe ~ Ru-Zn > Ru-Co > Ru ~ Ru-Ni > Ru-Cu. De acordo com os autores, esta sequência está diretamente relacionada com a afinidade eletrônica dos metais adicionados, o que sugere que a seletividade pode estar relacionada com a facilidade de ativação do anel aromático por aceitação de seus elétrons π .

1.2.1 – A influência da natureza e da morfologia do suporte

Os suportes de catalisadores possuem diversas funções, sendo a mais importante a promoção da área superficial específica do catalisador, promovendo uma melhor dispersão das fases ativas, sem apresentar atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis.

CHUPIN *et al.* (2001) estudaram a influência do suporte sobre a atividade e estabilidade de catalisadores bifuncionais para a hidrogenação do tolueno. As reações foram conduzidas em

um reator de leito fixo, a temperatura de 383 K (110 °C), utilizando catalisadores de Pt e Pd suportados em Al₂O₃ e em zeólita HFAU ácida. Os autores verificaram que os catalisadores de Pt foram 20 – 60 vezes mais ativos que os de Pd e, para ambos os metais, quando suportados em zeólita HFAU, os mesmo apresentaram uma maior atividade do que os sólidos suportados em Al₂O₃. Os autores reportaram ainda que, praticamente nenhuma desativação foi observada quando os metais (Pt e Pd) foram depositados em Al₂O₃, mesmo quando depositados numa mistura entre os dois suportes (Al₂O₃ e a zeólita HFAU ácida). Contudo, foi verificada uma rápida desativação quando Pd, e principalmente Pt, foram depositados somente sobre a zeólita ácida.

GRZECHOWIAK *et al.* (2003) observaram que na hidrogenação de tolueno com catalisadores Ni/SiO₂-TiO₂, a atividade aumenta com o número total de sítios ácidos fracos e intermediários.

Segundo HU *et al.* (2010), as propriedades ácidas e básicas da superfície do catalisador podem afetar a reatividade catalítica, desde que possam afetar o comportamento de adsorção e dessorção dos reagentes e dos produtos. Os autores citam, como exemplo, que na hidrogenação de nitrilas com catalisadores de Ni suportados, a superfície básica favorece a seletividade para aminas primárias, enquanto que a superfície ácida favorece a formação de aminas secundárias e terciárias.

HU *et al.* (2010) estudaram ainda a influência dos suportes Al₂O₃, MgAlO e MgO sobre o desempenho de catalisadores de Ni preparados pelo método de coprecipitação. Os resultados mostraram que a atividade dos catalisadores para a hidrogenação do tolueno e do fenol segue a ordem: Ni/Al₂O₃ > Ni/MgAlO > Ni/MgO. Segundo os autores, tais resultados revelam o importante papel da acidez superficial, que favorece a adsorção e a ativação dos anéis aromáticos.

RICHARD *et al.* (1996) estudaram as propriedades catalíticas de colóides à base de Ru, estabilizados por uma amina terciária, para a hidrogenação parcial do tolueno. Os desempenhos de tais colóides foram comparados aos de catalisadores de Ru/C. As reações foram realizadas em um reator de batelada, à temperatura de 313 K (40 °C) e sob pressão de H₂ de 1 MPa, com adição de água ou trietilamina ao meio reacional. Através dos resultados da Tabela 1.1, os autores verificaram que o catalisador Ru/C é mais ativo que o de Ru coloidal, porém é menos seletivo. A presença de água ou de trietilamina no meio reacional não influencia a seletividade, significando

que o catalisador de Ru coloidal é mais seletivo devido à sua estrutura particular, e não à presença de água ou de trioctilamina no meio reacional.

**Tabela 1.1 – Comparação de catalisadores de Ru coloidal e suportado
(RICHARD *et al.*, 1996)**

Catalisador	Aditivo	Razão TOA/Ru	Taxa inicial (mol/min.mol Ru)	R _{máx}	
				1-MCH	3+4-MCH
Colóide de Ru	-	10	0,07	2,6	0,16
Ru/C	Sem	0	0,32	1,62	0,07
Ru/C	H ₂ O	0	0,95	1,45	0,1
Ru/C	TOA	3,5	0,25	1,53	0,08
Ru/C	TOA	10	0,12	1,2	0,07

R_{máx} = Rendimento máximo (%)

TOA = trioctilamina; 1-MCH = 1-metilcicloexeno; 3+4-MCH = 3+4-metilcicloexeno

KLUSON *et al.* (1997) estudaram os efeitos do método de preparação sol-gel sobre a seletividade de metilcicloexeno na reação de hidrogenação de tolueno com catalisadores de Ru. Os autores verificaram que, para as reações conduzidas utilizando os catalisadores suportados na mistura carvão ativo - sílica (Ru-S-4, Ru-S-8), o metilcicloexano foi o único produto formado a partir da hidrogenação do tolueno, conforme mostrado na Figura 1.9 a seguir, enquanto que, para as reações utilizando s catalisadores de Ru/SiO₂, o produto intermediário (metilcicloexeno) foi encontrado em maiores quantidades.

Para a reação de hidrogenação parcial do benzeno, os resultados mais expressivos, tomando-se como parâmetro o rendimento de cicloexeno, foram obtidos com catalisadores mássicos de Ru (SOEDE *et al.*, 1993).

No entanto, o uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado do Ru, uma redução na quantidade a ser utilizada é economicamente vantajosa. Além disso, a possibilidade do uso de suportes permite selecioná-los de modo que suas características favoreçam a obtenção do produto de interesse. Um exemplo é a hidrogenação parcial do benzeno em meio reacional trifásico com presença de água. Nesse caso, o caráter

hidrofílico do suporte pode ser importante para obter maior seletividade, por razões que serão expostas adiante.

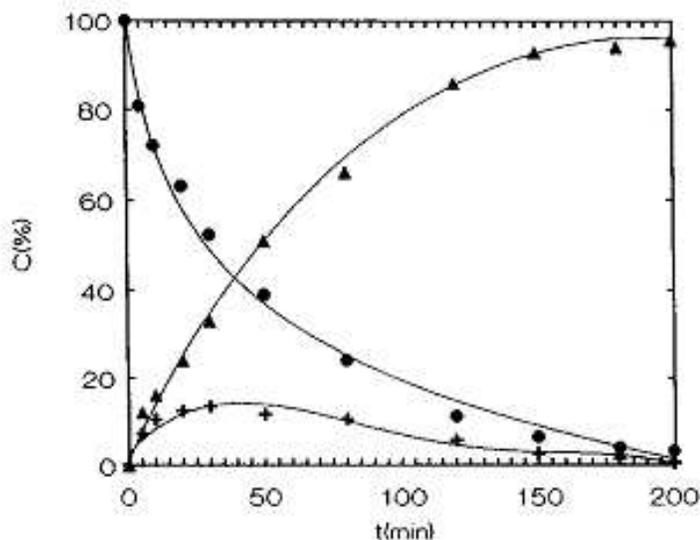


Figura 1.9 – Evolução da reação de hidrogenação do tolueno com catalisador Ru-S-8 em metanol (KLUSON *et al.*, 1997)

Por outro lado, as características do suporte também podem modificar as propriedades químicas do Ru. Tais modificações podem ser atribuídas à interação entre o metal e o suporte [BOSSI *et al.* (1979), PRESTRIDGE *et al.* (1977) e JINXIANG *et al.* (1988)].

HRONEC *et al.* (1996) pesquisaram o efeito do suporte sobre a seletividade de cicloexeno na reação de hidrogenação do benzeno. Para isso, catalisadores de Ru suportado em carvão e em polímeros aniônicos foram preparados. As condições reacionais empregadas no estudo foram as seguintes: temperatura de 373 K (100 °C) e sob pressão de H₂ de 1,5 MPa (15 atm), com a presença de água no meio reacional. Os resultados mostraram uma maior seletividade de cicloexeno com os catalisadores suportados em resinas aniônicas, em relação aos catalisadores de Ru/C. Tal efeito foi explicado com base na hidrofiliicidade do suporte em água, o que também melhora a acessibilidade das partículas do metal ao interior do suporte polimérico mais hidrofílico.

No Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, estudou-se a influência de carvão, Al₂O₃, La₂O₃, TiO₂, SiO₂ e

CeO₂ como suportes de catalisadores de Ru para a hidrogenação parcial do benzeno [MERTZWEILLER *et al.* (1993 e 1994), MOURA (1998 e 2004) e SILVA (2000)].

MOURA (2004) estudou a influência da natureza do suporte sobre o desempenho de catalisadores de Ru para a hidrogenação parcial do benzeno. As reações foram realizadas num reator Parr, à temperatura de 373 K (100 °C) e sob pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm), com a presença de água no meio reacional. Conforme pode ser observado na Figura 1.10, o catalisador suportado em α -Al₂O₃ (36 m²/g) conduziu a rendimentos de cicloexeno maiores do que os suportados em CeO₂, TiO₂ e La₂O₃.

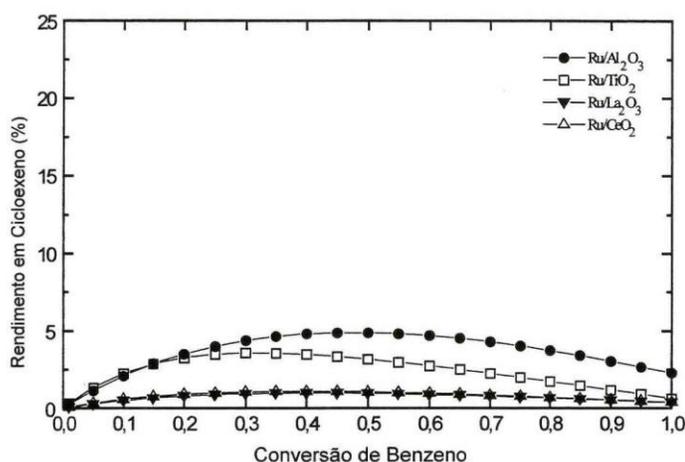


Figura 1.10 - Rendimento de cicloexeno ao longo da reação sem a presença de aditivo no meio reacional (MOURA, 2004)

SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) também estudaram os efeitos da natureza de suportes sobre o desempenho de catalisadores de Ru para a hidrogenação parcial do benzeno. Catalisadores contendo 5 % em massa de Ru foram preparados por impregnação a seco e reduzidos sob fluxo de H₂ (identificados como H-CAT). As reações foram conduzidas num reator em batelada, à temperatura de 443 K (170 °C) e sob pressão de H₂ de 2,44 MPa (24 atm), com a presença de água e monoetanolamina no meio reacional. Os autores realizaram testes catalíticos com os suportes Al₂O₃, TiO₂ e SiO₂, conforme apresentado na Figura 1.11.

SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) estudaram ainda os efeitos dos suportes, TiO₃, Nb₂O₃ e ZrO₂ sobre o desempenho de catalisadores contendo 4 % em massa de Ru, preparados

por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído (identificados como F-CAT na Figura 1.12).

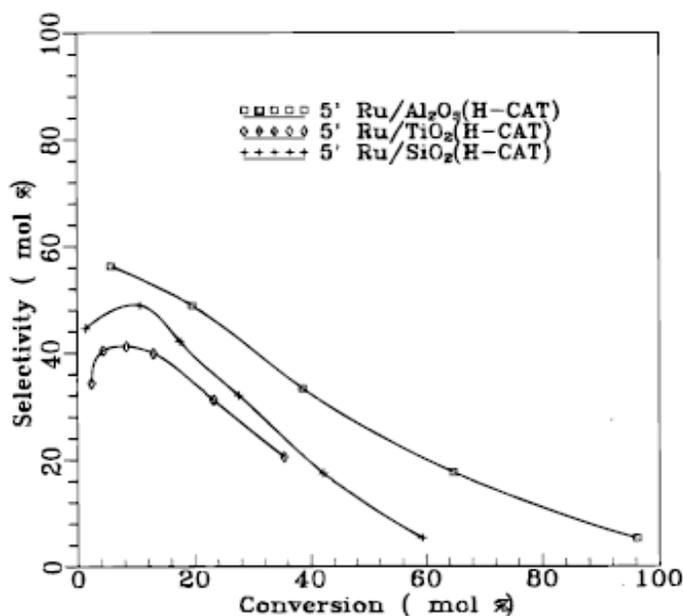


Figura 1.11 - Efeito da natureza do suporte sobre a seletividade de cicloexeno para catalisadores contendo 4 % em massa de Ru preparados por impregnação úmida e reduzidos com formaldeído (SURYAWANSHI e MAHAJANI, 1997)

Os resultados mostrados na Figura 1.12 apontam o suporte Al₂O₃ como sendo o que leva às maiores seletividades de cicloexeno, assim como observado para catalisadores preparados por impregnação incipiente e reduzidos sob H₂.

Alguns autores afirmam que o uso de suportes de óxidos binários tem efeito positivo sobre o rendimento de cicloexeno. HU e CHEN (1997) usaram óxidos binários de La₂O₃ e ZnO, com diferentes razões atômicas de La/Zn, como suportes de catalisadores de Ru, destinados à hidrogenação parcial do benzeno. De acordo com os autores, a presença de Zn em tais catalisadores proporciona um aumento da seletividade do cicloexeno. No entanto, a maior parte das pesquisas utiliza sais de zinco como aditivo ao sistema catalítico e não como componente do suporte.

No estudo de HU e CHEN (1997), catalisadores contendo 2 % em massa de Ru foram preparados por impregnação incipiente, sendo reduzidos com uma solução de NaBH₄. A reação

de hidrogenação do benzeno foi realizada em uma autoclave a 423 K (150 °C) e sob pressão de H₂ de 4,31 MPa (43 atm). Os maiores rendimentos foram obtidos com suportes contendo uma razão La/Zn = 1/5. Os autores argumentam que a função de estabilização de compostos intermediários da hidrogenação pode ser incorporada ao suporte, fazendo com que os catalisadores passem de hidrofóbicos para hidrofílicos.

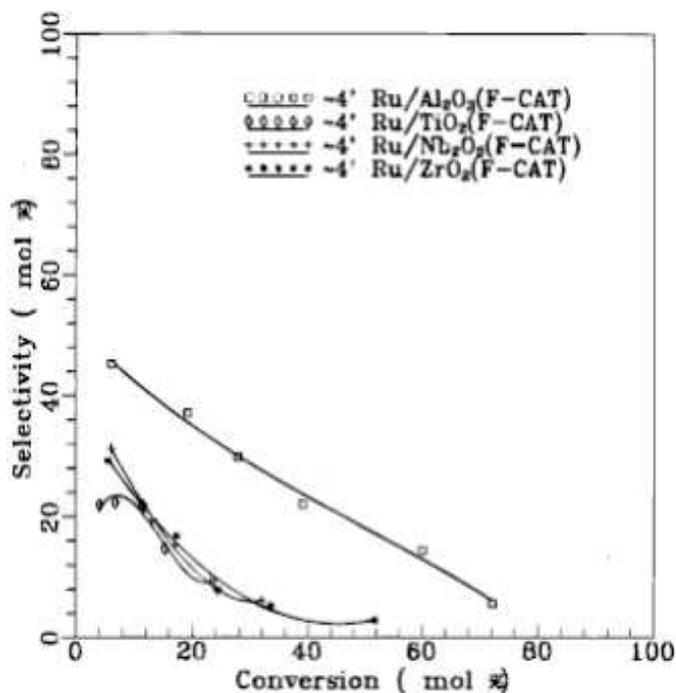


Figura 1.12 - Efeito da natureza do suporte sobre a seletividade de cicloexeno para catalisadores de Ru preparados por impregnação úmida (SURYAWANSHI e MAHAJANI, 1997)

RODRIGUES (2008) estudou a influência da natureza e da morfologia dos suportes Al₂O₃ e Nb₂O₅ sobre o desempenho de catalisadores de Ru para a hidrogenação parcial do benzeno. Conforme observado na Tabela 1.2, os catalisadores Ru/Al₂O₃ cujos suportes apresentam maiores diâmetros de partícula (110 µm), são mais ativos e apresentam maiores conversões de benzeno que os sólidos cujos suportes possuem diâmetros de partícula menores. Contudo, mostraram-se menos seletivos.

**Tabela 1.2 – Desempenhos catalíticos na hidrogenação do benzeno
(RODRIGUES, 2008)**

Catalisador	dp (μm)	R _{máx} (%)	X _{máx} (%)	r ₀
Ru/Al ₂ O ₃ -dpPSPM	24	3,6	55	39
Ru/Al ₂ O ₃ -dpMSPM	57	3,1	50	40
Ru/Al ₂ O ₃ -dpGSPM	110	2,7	60	60

dp = Diâmetro médio de partícula;

r₀ = Taxa inicial de reação (mol.L⁻¹.min⁻¹.gcat⁻¹)

1.2.2 – Sais precursores

As propriedades de catalisadores metálicos geralmente dependem da natureza do sal precursor. Mesmo após as etapas de calcinação e ativação, o sal precursor pode deixar contaminantes sobre o catalisador, os quais poderão influenciar o desempenho catalítico do sólido.

Em particular, o cloreto, remanescente de precursores clorados, pode influenciar a dispersão metálica e a quantidade de H₂ adsorvido (NUNES e ALMEIDA, 1990).

SILVA (2007) estudou o papel do cloro na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru. Os resultados revelaram que o cloro residual, oriundo do sal precursor RuCl₃, influencia as propriedades dos catalisadores suportados em Al₂O₃ de maneira diversificada e complexa. Este cloro residual promove um aumento do rendimento de cicloexeno e da atividade do catalisador Ru/Al₂O₃ reduzido sob H₂. Já para catalisadores suportados em CeO₂, o cloro tem pequena influência sobre seu desempenho catalítico.

MILONE *et al.* (1996) estudaram três diferentes sais precursores de Ru, empregados no preparo de catalisadores de Ru/Al₂O₃ para a hidrogenação parcial do benzeno. Com base nos resultados apresentados na Tabela 1.3, os autores concluíram que a seletividade de cicloexeno depende do precursor usado na preparação do catalisador. Os catalisadores preparados a partir de RuCl₃ são mais seletivos do que os catalisadores preparados através de Ru(acac)₃ (ou seja, (C₅H₇O₂)₃Ru) ou Ru(NO)(NO₃)₃. Assim, o melhor desempenho catalítico pode ser devido à presença de cloro residual na superfície do catalisador.

Tabela 1.3 – Efeito dos sais precursores sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al₂O₃, para uma conversão de 10 % de benzeno (MILONE *et al.*, 1996)

Precursor	Fração mássica de Ru (%)	Seletividade de C₆H₁₀ (%)
RuCl ₃	1,00	15
RuCl ₃	2,00	16
RuCl ₃	4,00	17
Ru(acac) ₃	1,00	10
Ru(acac) ₃	2,50	8
Ru(acac) ₃	4,00	11
Ru(NO)(NO ₃) ₃	1,00	6
Ru(NO)(NO ₃) ₃	2,50	6
Ru(NO)(NO ₃) ₃	4,00	7

1.2.3 – Influência do método de impregnação

Os trabalhos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp têm utilizado, principalmente, o método de impregnação a seco, ou impregnação incipiente, para o preparo de catalisadores de Ru suportados.

ZONETTI (2003), MOURA (1998 e 2004), RODRIGUES (2008), MAZZIERI *et al.* (2002) e SPINACÉ e VAZ (2003), dentre outros, empregaram esta técnica de impregnação, que tem por vantagem um melhor controle do teor de metal no catalisador.

O método de impregnação a seco consiste em quantificar, inicialmente, o volume incipiente da massa de suporte a ser utilizada. Esta quantificação é geralmente feita empregando-se água deionizada. O volume obtido é utilizado para solubilizar a massa de sal precursor, necessária para obter o teor metálico desejado. A solução de sal precursor é então adicionada ao suporte e, como o volume é exatamente aquele que o suporte adsorve, admite-se que todo o sal

precursor seja encerrado na superfície do suporte. A seguir, o catalisador passa por processos de secagem e, finalmente, por tratamentos térmicos desejados (calcinação ou redução).

No entanto, há também numerosos trabalhos que envolvem a impregnação úmida para a preparação de catalisadores suportados. Os procedimentos são descritos na literatura por diversos autores, como SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997), FAN *et al.* (2008), WANG *et al.* (2004), BU *et al.* (2007), LIU *et al.* (2009), ROTH *et al.* (2001) e KAWI *et al.* (2001).

A impregnação úmida consiste em adicionar uma solução de sal precursor do metal a uma suspensão contendo o suporte, sob agitação e, em alguns casos, também sob aquecimento. No método impregnação úmida, a etapa de redução do catalisador pode ocorrer durante ou após a impregnação.

Neste método de impregnação, as propriedades do suporte para a adsorção de cátions ou ânions devem ser levadas em consideração. Tem-se, como exemplo, a alumina, que possui caráter anfótero, ou seja, dependendo do pH do meio, pode adsorver cátions ou ânions. Desta forma, a determinação do ponto isoelétrico (pI) do suporte é fundamental para que se determine em qual pH a adsorção deve ocorrer. Segundo BRUNELLE (1978), um óxido em contato com uma solução, cujo pH está abaixo de seu pI, tende a polarizar positivamente e, portanto, é circundado por ânions que compensam esta carga positiva.

A preparação de catalisadores através de impregnação úmida pode levar a dispersões metálicas maiores que aquelas obtidas por impregnação incipiente, pois a suspensão de suporte é mantida no pH adequado, sendo continuamente agitada, enquanto a solução de sal precursor é lentamente adicionada. Desta forma, uma grande quantidade dos íons desejados é adsorvida pelo suporte, enquanto que os íons indesejados não ocupam os sítios do suporte.

Na metodologia de preparação por impregnação via úmida, há diferenças quanto à redução dos catalisadores. FAN *et al.* (2008) utilizaram o agente redutor NaBH_4 para reduzir o sólido obtido, ainda sob agitação e aquecimento. Por sua vez, SURYAWANSHI e MAHAJANI (1997) e ROTH *et al.* (2001) utilizaram o agente redutor formaldeído, sob as mesmas condições empregadas por FAN *et al.* (2008). Já WANG *et al.* (2004) utilizaram o agente NH_3 , enquanto BU *et al.* (2007) realizaram a redução sob fluxo de H_2 , após a impregnação e secagem do catalisador.

BU *et al.* (2007) apresentam uma análise comparativa entre os desempenhos de catalisadores de 4 % Ru/SiO_2 (denominados Ru/SBA-15) preparados por impregnação a seco ou

úmida, empregando um método denominado pelos autores como “*double solvent method*”. O suporte SBA-15 é uma sílica mesoporosa, utilizada frequentemente como peneira molecular, com área superficial específica de 400 m²/g.

Na impregnação a seco clássica, a redução foi realizada sob fluxo de H₂. Já na impregnação úmida, cicloexano puro foi adicionado ao suporte, que a seguir foi colocado em suspensão aquosa sob agitação. Uma solução aquosa de RuCl₃ foi então adicionada lentamente à suspensão, que foi filtrada a seguir, sendo o sólido obtido secado a 393K (120 °C) e posteriormente reduzido sob H₂.

A Figura 1.13 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para os sólidos estudados por BU *et al.* (2007).

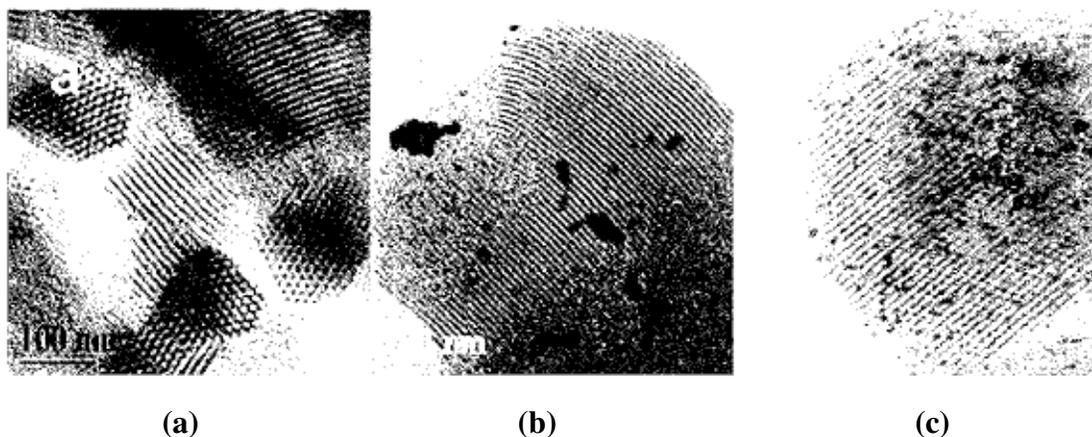


Figura 1.13 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão de (a) suporte SBA-15, (b) Ru/SBA-15-impregnação a seco e (c) Ru/SBA-15-impregnação úmida (BU *et al.*, 2007)

Nota-se, pela análise da Figura 1.13.b, que o Ru se apresenta concentrado sob a forma de grânulos nos catalisadores preparados por impregnação a seco. Já o catalisador preparado por impregnação úmida (Figura 1.13.c) apresenta uma distribuição de Ru mais uniforme.

A aparente vantagem do método de impregnação úmida, no sentido de aumentar a dispersão metálica de catalisadores suportados, é também reportada por LIU *et al.* (2009). Segundo estes autores, a impregnação incipiente não promove uma boa dispersão do metal em suportes mesoporosos.

BU *et al.* (2007) conduziram a hidrogenação do benzeno em uma autoclave, a 423 K (150 °C) e sob pressão de H₂ de 4 MPa (40 atm), na presença de água e ZnSO₄·7H₂O no meio reacional. Os resultados obtidos (Figura 1.14) mostram que os catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida levam a rendimentos de cicloexeno muito maiores que aqueles obtidos com os catalisadores preparados pelo método de impregnação a seco. Verificou-se ainda que o rendimento máximo de cicloexeno para o catalisador preparado por impregnação via úmida é obtido para uma conversão de benzeno igual a 60 %, enquanto que para o outro catalisador, o rendimento máximo é obtido a menor conversão (30 %). Os autores concluíram que esta melhora no desempenho catalítico é devida à maior dispersão de Ru.

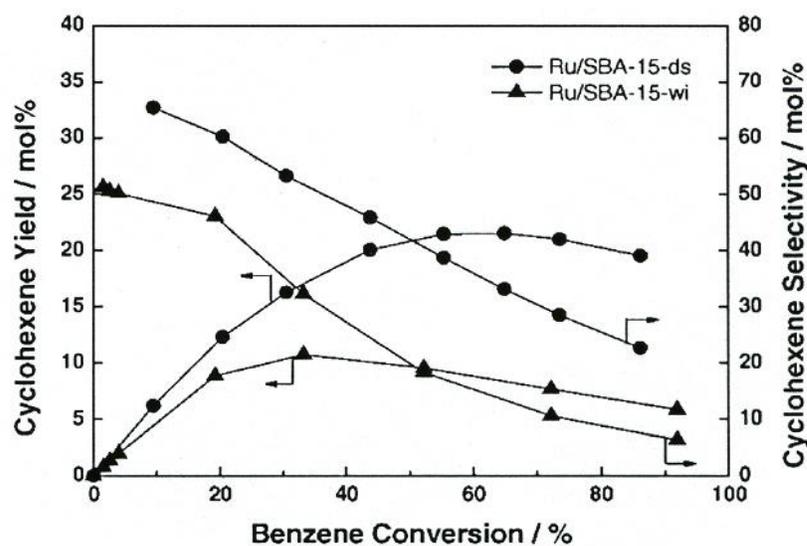


Figura 1.14 – Seletividade e rendimento de cicloexeno em função da conversão de benzeno para catalisadores (●) Ru/SBA-15 impregnação úmida e (▲) Ru/SBA-15 impregnação a seco (BU *et al.*, 2007)

Por sua vez, SUPPINO (2010) estudou a influência do método de impregnação sobre o desempenho de catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ para a reação de hidrogenação parcial do benzeno. A Tabela 1.4 apresenta os valores de taxa inicial da reação (V_0), rendimento máximo de cicloexeno ($R_{máx}$) e conversão de benzeno quando o rendimento de cicloexeno é máximo ($X_{máx}$), obtidos para os catalisadores estudados.

O catalisador Ru/Al₂O₃-UF, preparado por impregnação úmida, é o que conduz aos maiores rendimentos de cicloexeno para conversões de até cerca de 70 %. No entanto, nota-se

que o rendimento máximo para este catalisador (5 %) ocorre quando a conversão de benzeno é próxima a 40 %.

Tabela 1.4 – Desempenho dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂ preparados por impregnação a seco (IH) e úmida (UF) (SUPPINO, 2010)

Catalisador	V ₀ [*]	R _{máx} (%)	X _{máx} (%)
Ru/Al ₂ O ₃ -IH	0,54	3,8	70
Ru/Al ₂ O ₃ -UF	4,56	5,0	40
Ru/CeO ₂ -IH	3,33	3,8	55
Ru/CeO ₂ -UF	2,08	4,0	60

*V₀ em (mol_{benz}.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹)

Por outro lado, o catalisador Ru/Al₂O₃-IH, preparado por impregnação incipiente, apresenta um rendimento máximo de cicloexeno de 3,8 %, para uma conversão de benzeno de aproximadamente 70 %. Estes resultados demonstram que há uma forte influência do método de preparação no desempenho dos catalisadores suportados em alumina.

Em contrapartida, observando-se os resultados para os catalisadores suportados em céria, nota-se que ambos possuem comportamentos semelhantes, com rendimentos máximos de cicloexeno próximos entre si (cerca de 4,0 %), e isto para conversões de benzeno relativamente próximas (55 % para o catalisador Ru/CeO₂-IH e 60 % para o catalisador Ru/CeO₂-UF).

O autor reporta ainda que a taxa inicial da reação é cerca de oito vezes maior para o catalisador Ru/Al₂O₃-UF, em comparação com o catalisador Ru/Al₂O₃-IH. Este resultado pode ser em parte devido à presença de cloro na superfície do catalisador Ru/Al₂O₃-IH. No entanto, uma maior dispersão do Ru no catalisador Ru/Al₂O₃-UF pode ser a principal causa da maior atividade. Ainda com relação à taxa inicial da reação, é possível notar que os valores de V₀ são próximos para os catalisadores suportados em céria, Ru/CeO₂-IH e Ru/CeO₂-UF, o que leva a concluir que o método de preparação e o cloro residual não influenciam o comportamento destes catalisadores.

1.2.4 – Influência dos tratamentos térmicos

O desempenho dos catalisadores depende notadamente da disposição experimental dos tratamentos térmicos de ativação aos quais são submetidos.

Após a impregnação do agente ativo, sob a forma de sais ou de complexos do metal, os catalisadores suportados já possuem uma porosidade proveniente do suporte, mas geralmente não apresentam os sítios ativos. Para isto, é necessário que os sólidos sejam submetidos a tratamentos térmicos (ativação do catalisador), que são, fundamentalmente, dois: calcinação e/ou redução. A ativação do catalisador, através da redução dos precursores, é freqüentemente uma etapa anterior à reação e leva o sólido à sua forma ativa.

O procedimento de ativação tem um forte efeito na atividade de catalisadores de Ru preparados a partir de precursores clorados (KOOPMAN *et al.*, 1981). Segundo os autores, para a reação de hidrogenação do benzeno em fase líquida, catalisadores de Ru/SiO₂, obtidos a partir da redução direta sob H₂ entre 663 e 963 K (390 e 690 °C), apresentaram uma maior atividade com o aumento da temperatura de redução. Entretanto, para catalisadores de Ru/SiO₂ preparados a partir de uma calcinação a 673 K (400 °C), seguida de redução a diferentes temperaturas entre 573 K (300 °C) e 973 K (700 °C), a atividade se mostrou independente da temperatura de redução empregada. Resultados da adsorção e dessorção de H₂, associados a estudos de difração de raios X, indicaram que a dispersão e a área da superfície ativa do metal aumentam com a temperatura de redução, para os catalisadores Ru/SiO₂ obtidos a partir da redução direta. Esse comportamento foi explicado pelos autores com base numa provável remoção progressiva de impurezas da superfície dos catalisadores, provavelmente o cloro.

A influência do cloro sobre a redução foi estudada em catalisadores de Ru suportados em Al₂O₃ e SiO₂ (JINXIANG *et al.*, 1988). Os catalisadores foram preparados por impregnação a seco, a partir de uma solução aquosa de RuCl₃, sendo posteriormente calcinados a 753 K (480 °C) durante 4 horas. Para estudar o potencial de redutibilidade, os catalisadores preparados foram submetidos a repetidos ciclos de redução-oxidação-redução, com um aumento progressivo da temperatura de oxidação a cada ciclo (473 K (200 °C) até 753 K (480 °C)). Resultados de análise térmica diferencial mostraram que as áreas dos picos de redução aumentam com a temperatura de oxidação. Segundo os autores, os repetidos ciclos de oxidação-redução podem ter eliminado parte do cloro residual dos catalisadores, tornando-os mais suscetíveis à redução.

As propriedades de catalisadores de Ru/Al₂O₃ empregados na hidrogenação parcial do benzeno, foram estudadas por MAZZIERI *et al.* (2003). Os sólidos foram preparados utilizando o precursor RuCl₃ e depois submetidos a diferentes procedimentos de ativação, envolvendo as etapas seguintes: calcinação a 773 K (500 °C), redução a 673 K (400 °C) e lavagem com solução aquosa com 10 % de NH₄OH. Resultados de TPR, XPS, FTIR e quimissorção de H₂ revelaram que não há diferença significativa no teor de cloro residual quando catalisadores calcinados são submetidos à etapa de redução. Porém, quando os catalisadores calcinados são lavados com a solução de NH₄OH, sendo posteriormente reduzidos, há uma diminuição significativa no teor de cloro, com relação aos catalisadores submetidos à calcinação seguida de redução. Testes reacionais mostraram que um alto teor de cloro no catalisador propicia uma maior seletividade de cicloexeno e uma menor atividade catalítica.

ZONETTI (2003) estudou a influência das condições de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho de catalisadores de Ru/CeO₂, para a hidrogenação parcial do benzeno. Os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar, a temperaturas de 473 K (200 °C) ou 673 K (400 °C), e/ou reduzidos a 523 K (250 °C), 773 K (500 °C) e 1023 K (750 °C) sob fluxo de H₂. Os resultados da análise química realizada através de EDX (Tabela 1.5) revelam que a fração mássica de cloro no catalisador diminui significativamente quando os sólidos são submetidos a tratamentos de ativação.

Tabela 1.5 – Efeito do tratamento térmico sobre o teor de cloro em catalisadores de Ru/CeO₂ (ZONETTI, 2003)

Tratamento do catalisador	Fração mássica de Cl (%)
Não calcinado e não reduzido	2,6
Não calcinado e reduzido a 773 K	1,0
Calcinado a 673 K e reduzido a 773 K	0,7

Na reação de hidrogenação do benzeno em fase líquida, conduzida a 373 K (100 °C) e sob pressão de H₂ de 5 MPa (50 atm), os resultados mostraram que a etapa de calcinação, seguida ou não de redução, é fortemente prejudicial ao desempenho catalítico do sistema Ru/CeO₂,

diminuindo tanto a atividade quanto a seletividade (Figura 1.15 – catalisador C400R500, calcinado a 400 °C e reduzido a 500 °C).

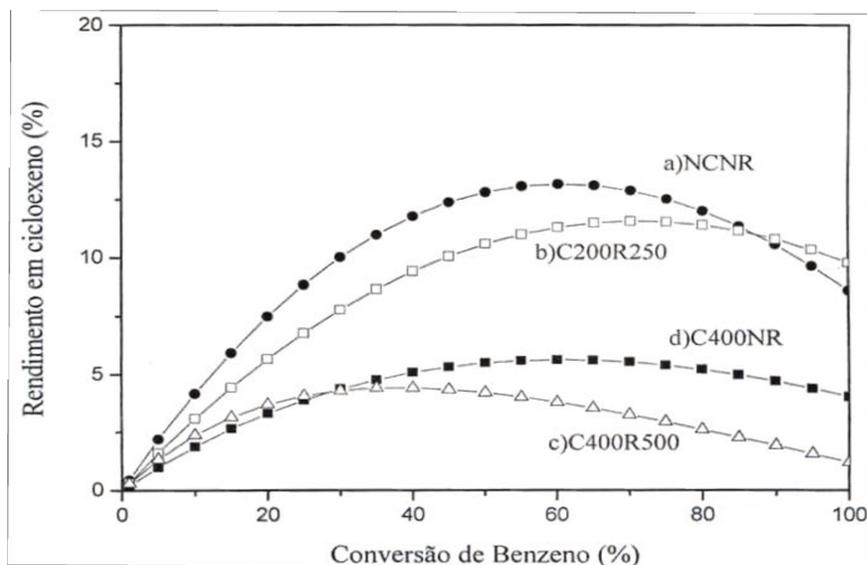


Figura 1.15 – Influência da calcinação sobre a seletividade de catalisadores de Ru/CeO₂ para a hidrogenação parcial do benzeno (ZONETTI, 2003)

1.3 – Influência das condições de reação

O meio reacional de hidrogenação do tolueno é composto por uma fase gasosa (H₂), uma fase sólida (catalisador) e uma fase líquida, formada por substâncias orgânicas (tolueno, solventes e produtos) e água, sendo considerado, portanto, trifásico. A seguir, apresenta-se uma breve revisão referente à influência das principais condições de reação sobre o desempenho catalítico.

1.3.1 – A presença de água

De acordo com JOHNSON e NOWACK (1975), a presença de água no meio reacional de hidrogenação do benzeno é condição necessária para a obtenção de elevados rendimentos de cicloexeno, por razões que serão detalhadas posteriormente.

STRUIJK *et al.* (1992) relatam que um aumento da complexidade do sistema se dá em virtude da formação de duas fases líquidas (orgânica e aquosa), com influência da água na transferência de massa. O benzeno e o H_2 têm que atravessar a camada de água que envolve as partículas do catalisador (hidrofílico), para que haja reação na superfície deste sólido. A Figura 1.16 representa o mecanismo atualmente aceito para explicar o papel da água no meio reacional.

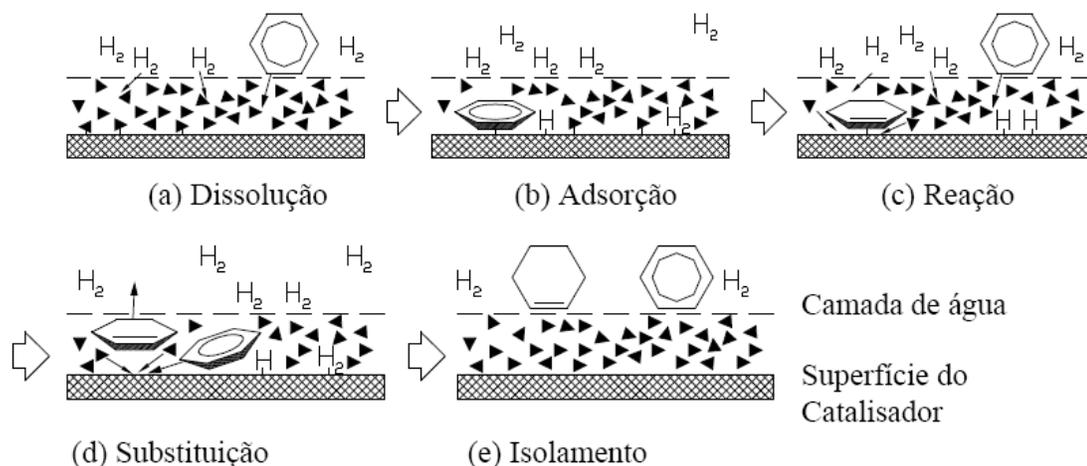


Figura 1.16 – Esquema para a formação de cicloexeno na presença de água (MIZUKAMI *et al.*, 1993)

Alguns mecanismos físicos e químicos têm sido propostos para explicar o forte aumento na seletividade de cicloexeno com a presença de água no meio reacional. Dentre os fatores físicos, está a menor solubilidade do cicloexeno em água frente à do benzeno, o que leva a uma diminuição da quantidade de cicloexeno nas proximidades da superfície do catalisador, com conseqüências diretas nas taxas de produção e consumo do intermediário. Desta forma, o papel principal da água é o de expelir o cicloexeno formado da superfície do catalisador, evitando, assim, a sua hidrogenação indesejada a cicloexano [STRUIJK *et al.* (1992 a e b); MIZUKAMI *et al.* (1993)]. Do ponto de vista químico, ZHANABAEV e ZANOZINA (1991) afirmaram que o papel da água no meio reacional envolve a estabilização de duas espécies do metal, Ru^0 e $Ru^{+\delta}$, através da interação oxidativa em meio redutor entre a água e o Ru metálico.

Um exemplo da influência direta da água sobre a hidrogenação parcial do benzeno é evidenciado na pesquisa de MOURA (1998). Nela, catalisadores de Ru suportados em Al_2O_3 e TiO_2 foram testados na hidrogenação do benzeno com e sem adição de água ao meio reacional.

Como se pode observar através da Figura 1.17, a presença de água aumenta significativamente o rendimento de cicloexeno para ambos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/TiO₂. O autor sugere que tal aumento de seletividade está associado à existência de um regime de transferência de massa do cicloexeno formado, que inibe o retorno desse produto para a superfície do catalisador, de caráter hidrofílico, acumulando-se na fase orgânica.

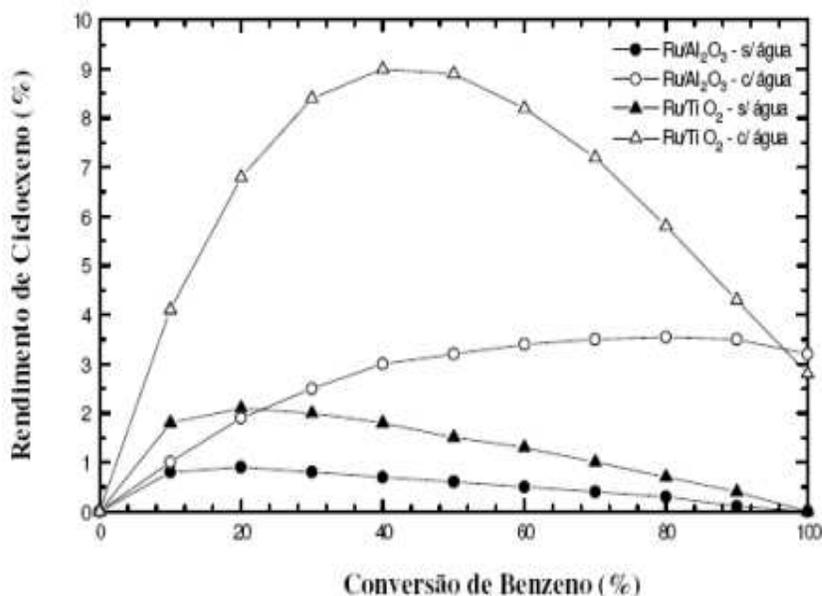


Figura 1.17 - Influência da presença de água no meio reacional sobre o rendimento de cicloexeno na hidrogenação parcial do benzeno (MOURA, 1998)

Uma condição fundamental no papel da água é que, para obter elevada seletividade de cicloexeno, as partículas do catalisador precisam estar envolvidas por uma camada de água, não somente para promover a dessorção do cicloexeno formado, como também para evitar a sua adsorção. Para tanto, é necessário ter um caráter hidrofílico do catalisador, por si só, ou forçado pela adição de promotores ao meio reacional.

KLUSON *et al.* (1996) estudaram a hidrogenação do tolueno com catalisadores de Ru preparados pelo método sol-gel. Os autores realizaram testes catalíticos com e sem água adicionada ao meio reacional. Os resultados mostraram que a presença de água aumenta a seletividade do produto intermediário, sem apresentar efeito sobre a atividade dos catalisadores.

1.3.2 – Pressão de H₂

Segundo ODENBRAND e LUNDIN (1981), a pressão de H₂ afeta diretamente tanto a taxa de reação, quanto o rendimento máximo de cicloexeno na hidrogenação catalítica do benzeno. Os autores realizaram testes catalíticos conduzidos à temperatura de 317 K (44 °C), empregando RuCl₃ hidratado e com a presença de água no meio reacional, sem adição de sais promotores. Na Figura 1.18 é ilustrada a influência da pressão de H₂ sobre o comportamento do sistema reacional, onde são observados pontos máximos para a taxa de reação e o rendimento máximo de cicloexeno.

Segundo os autores, o efeito da pressão de H₂ sobre o rendimento máximo pode ser explicado com base no esquema reacional representado na Figura 1.2, onde uma molécula de benzeno pode reagir diretamente a cicloexano ou formar cicloexeno, que na seqüência é hidrogenado a cicloexano.

Considerando que as taxas para cada reação i (r_i) do esquema reacional da Figura 1.2 sejam dadas por diferentes funções da pressão de H₂ (P_{H_2}), os autores representaram as expressões das taxas pelas Equações 1.1 a 1.3, onde k_i são constantes da reação i , que independem da pressão.

$$r_1 = k_1 P_{H_2}^2 \quad (1.1)$$

$$r_2 = k_2 P_{H_2} \quad (1.2)$$

$$r_3 = k_3 P_{H_2}^3 \quad (1.3)$$

A partir das Equações 1.1, 1.2 e 1.3, é possível obter curvas tais como representadas na Figura 1.18.

De acordo com o modelo apresentado por ODENBRAND *et al.* (1981), a constante da reação de hidrogenação direta (k_3) teria menor influência que as constantes das etapas 1 e 2, respectivamente, k_1 e k_2 . Assim, a reação 3 só ocorreria de maneira expressiva para pressões de H₂ maiores que 3 MPa (30 atm), levando a uma diminuição da taxa de reação e do rendimento de cicloexeno. A diminuição da taxa de reação ocorre porque a adsorção de H₂ sobre os sítios ativos passa a prevalecer, provocando uma restrição na concentração de benzeno na superfície do

catalisador. Já a queda no rendimento ocorre em função da hidrogenação direta do benzeno a cicloexano, de acordo com o esquema reacional da Figura 1.2.

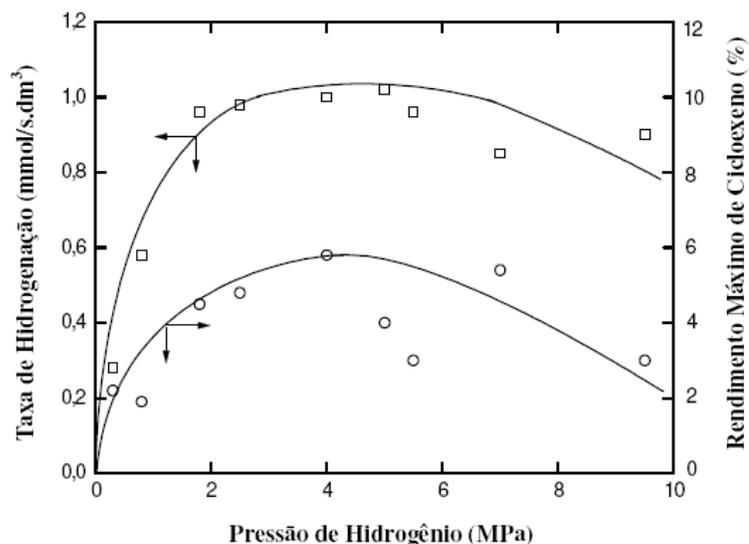


Figura 1.18 – Influência da pressão de H₂ sobre a taxa de reação e o rendimento máximo de cicloexeno (ODEBRAND e LUNDIN, 1981)

1.3.3 – Temperatura da reação

MERTZWEILLER *et al.* (1993) estudaram a influência da temperatura de reação sobre a hidrogenação do benzeno, conduzida em fase líquida com catalisador de Ru/Al₂O₃ sob pressão de H₂ de 5 MPa.

Na Figura 1.19, observa-se que o rendimento máximo de cicloexeno aumenta de 2 % para aproximadamente 6 % com o aumento da temperatura de 373 K (100 °C) para 453 K (180 °C).

1.3.4 – Taxa de agitação

A taxa de agitação pode influenciar o desempenho catalítico em reações de hidrogenação realizadas em fase líquida, uma vez que interfere nas etapas de transferência de massa e calor envolvidas no sistema reacional. A função primária da agitação é a de aumentar as áreas

interfaciais gás-líquido e líquido-líquido, aumentando, dessa forma, a taxa de transferência da massa do H₂ e do tolueno para a superfície do catalisador.

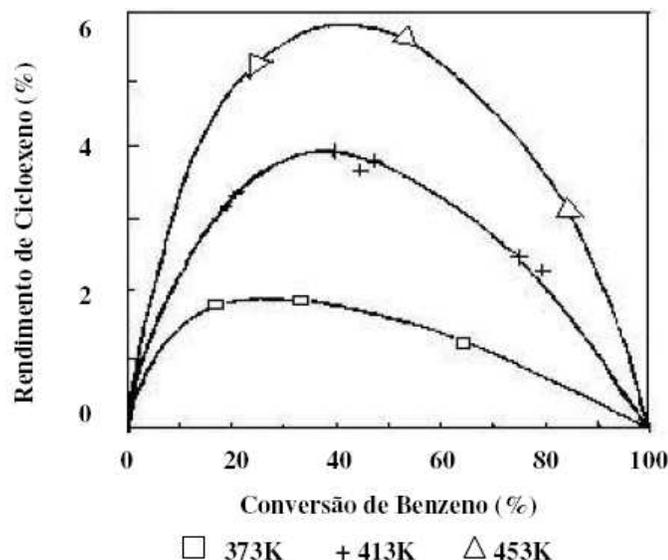


Figura 1.19 – Influência da temperatura de hidrogenação de benzeno sobre o rendimento de cicloexeno (MERTZWEILLER *et al.*, 1993)

MERTZWEILLER *et al.* (1993) sugerem que para a hidrogenação catalítica do benzeno em fase líquida, uma taxa de agitação de 1.500 rpm evita a limitação à transferência de massa dos reagentes, observada quando a taxa de agitação foi de 1.000 rpm, bem como a degradação do catalisador causada por atrito, que ocorre acima de 2.000 rpm.

Com base nos estudos anteriores desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp [SSUPINO (2010) e ZANUTELO (2013)], nos quais considerou uma taxa de agitação igual a 1000 rpm ideal para a condução da reação, optou-se por utilizar também esse valor, visto que já era considerado um valor ideal avaliado em outros estudos.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O presente estudo envolveu a preparação de catalisadores de Ru e Ni suportados em Al_2O_3 , empregando a impregnação úmida conduzida com diferentes valores de pH e agentes redutores, notadamente formaldeído (H_2CO), H_2 e NaBH_4 . Os catalisadores preparados foram caracterizados e testados na reação de hidrogenação do tolueno em fase líquida, com vistas a melhor compreender os efeitos induzidos por tais condições de impregnação sobre o desempenho catalítico.

As técnicas experimentais utilizadas para a realização deste estudo serão descritas a seguir.

2.1 - Preparação dos catalisadores

O suporte utilizado na preparação dos catalisadores deste estudo é uma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de origem comercial, fabricada pela Alfa Aesar, com 99,9 % de pureza.

Para avaliar a influência da área superficial específica do suporte sobre o desempenho dos catalisadores de Ru, utilizou-se também uma $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de origem comercial. Tal suporte também foi fabricado pela Alfa Aesar, tendo 99,9 % de pureza, área superficial específica igual a 7,2 m^2/g e diâmetro médio de partícula entre 20 e 50 μm , conforme informado pelo fabricante.

Nenhum tratamento prévio dos suportes de Al_2O_3 foi realizado, de modo que estes foram utilizados com suas características de fabricação.

Os sais precursores utilizados para a preparação dos catalisadores foram o cloreto de rutênio III hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto de níquel II hexa-hidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ambos da Sigma Aldrich Chemical Co., com 99,9 % de pureza.

Os catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram preparados através da técnica de impregnação úmida, de modo a obter uma fração mássica de 5 % para o metal. Para isso, as massas dos sais precursores e do suporte foram pesadas, conforme o teor de metal pretendido.

Um volume de 60 mL de água deionizada foi adicionado a uma massa de suporte de aproximadamente 2,85 g contida num béquer, sendo o sistema colocado sob agitação constante.

Por outro lado, um volume de 5 mL de água deionizada foi adicionado ao sal precursor colocado em outro béquer, e a solução aquosa resultante foi transferida para uma bureta de 10 mL, para ser lentamente adicionada ao suporte em suspensão, sob agitação constante.

Após a adição da solução do sal precursor ao suporte, a suspensão resultante foi aquecida até 353 K (80 °C), de modo a promover a difusão do sal precursor nos poros do suporte.

O pH desta suspensão, que é uma variável importante do presente estudo, foi então ajustado para o valor desejado, através da adição de uma solução aquosa de NaOH com concentração molar de 2,0 mol/L, no caso das preparações conduzidas com pH de impregnação igual e acima do ponto isoelétrico do suporte. Para as preparações realizadas com pH abaixo do ponto isoelétrico do suporte, adicionou-se à suspensão uma solução aquosa de HCl com concentração molar de 0,1 mol/L. Uma vez atingido o pH desejado, a suspensão permaneceu sob agitação constante, à temperatura de 353 K (80 °C), durante um período de tempo de 15 min.

Após esse período, catalisadores foram reduzidos em fase líquida, adicionando-se H₂CO (formaldeído) ou NaBH₄ (boroidreto de sódio) à suspensão. Para tanto, utilizou-se 1 mL de solução aquosa de H₂CO com fração volumétrica de 37 % (Merck), ou 5 mL de solução aquosa de NaBH₄ com concentração molar de 0,8 mol/L, respectivamente. A suspensão resultante permaneceu sob agitação constante por 15 min, à temperatura de 353 K (80 °C).

A seguir, a suspensão foi filtrada a quente, em funil de Büchner. O sólido obtido foi então lavado com água deionizada, até a total eliminação de sódio e de cloreto, respectivamente verificadas através de testes de chama do sólido e titulações do filtrado com solução de AgNO₃. Após lavagem, os sólidos foram submetidos a uma secagem em estufa, à temperatura de 358 K (85 °C), durante 24 h.

No caso dos catalisadores reduzidos sob H₂, o sólido obtido após a impregnação em fase líquida não foi reduzido com H₂CO ou NaBH₄. Nessa preparação, depois das etapas de lavagem e secagem, o catalisador foi transferido para uma célula de vidro, sendo reduzido sob fluxo de 60 mL/min de H₂, a 773 K (500 °C) no caso dos catalisadores de Ni e a 573 K (300 °C) no caso dos catalisadores de Ru, por um período de 3 h.

Após a redução sob fluxo de H₂, os catalisadores de Ni/Al₂O₃ foram submetidos a uma etapa de passivação. Essa etapa tem como objetivo evitar uma intensa oxidação das partículas de

Ni⁰ (reação fortemente exotérmica), quando o catalisador é colocado em contato com o O₂ do ar atmosférico. A passivação consistiu em colocar o catalisador reduzido sob atmosfera de argônio (gás mais pesado que o ar) na própria célula de redução, e depois permitir que o O₂ do ar se difundisse lentamente através da coluna desse gás inerte, atingindo a superfície do sólido em pequenas quantidades.

A Tabela 2.1 reúne o conjunto de catalisadores preparados para a realização do presente estudo.

Tabela 2.1 - Catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ preparados

Catalisador	pH de impregnação	Agente redutor
Ni/Al ₂ O ₃ 6H	6	H ₂
Ni/Al ₂ O ₃ 8H	8	
Ni/Al ₂ O ₃ 6B	6	NaBH ₄
Ni/Al ₂ O ₃ 8B	8	
Ni/Al ₂ O ₃ 4F	4	H ₂ CO
Ni/Al ₂ O ₃ 6F	6	
Ni/Al ₂ O ₃ 8F	8	
Ru/Al ₂ O ₃ 6H	6	H ₂
Ru/Al ₂ O ₃ 8H	8	
Ru/Al ₂ O ₃ 6B	6	NaBH ₄
Ru/Al ₂ O ₃ 8B	8	
Ru/Al ₂ O ₃ 4F	4	H ₂ CO
Ru/Al ₂ O ₃ 6F	6	
Ru/Al ₂ O ₃ 8F	8	
Ru/ α -Al ₂ O ₃ 9F	9	H ₂ CO

Al₂O₃, = γ - Al₂O₃

Apenas um catalisador de Ni/Al₂O₃ e um catalisador de Ru/Al₂O₃ foram preparados em pH de impregnação menor que o pI do suporte. Durante a preparação desses sólidos foi observada uma grande perda de metal, condição essa comprovada pelos resultados obtidos nas análises de EDX (Tabela 3.4). Esse fato já era esperado visto que o pH menor que o pI do suporte

não favorece a atração de cátions Ni^{2+} e Ru^{3+} . Foi observado também baixas taxas iniciais de reação (Tabelas 3.9 e 3.10) para os catalisadores preparados em pH menor que o pI do suporte. Baseado nesses resultados, optou-se por não preparar catalisadores em pH igual a 4 reduzidos com NaBH_4 e H_2 , já que essa condição não leva a bons desempenhos catalíticos.

Para avaliar a influência da área superficial específica do suporte sobre o desempenho dos catalisadores, preparou-se um catalisador $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como os catalisadores de Ni não apresentaram bons desempenhos na reação de hidrogenação do tolueno, conforme mostrado mais adiante, optou-se por não preparar catalisadores de $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.2 - Caracterização dos sólidos

A caracterização tem um papel fundamental para conhecer melhor o catalisador, pois define as características físicas e químicas do mesmo, o que pode contribuir para a compreensão do comportamento catalítico observado. A Tabela 2.2 apresenta as técnicas utilizadas no presente estudo, bem como o principal objetivo do emprego de cada uma.

Os procedimentos adotados para cada uma das técnicas de caracterização serão descritos a seguir.

Tabela 2.2 - Técnicas para a caracterização dos sólidos estudados

Técnica	Objetivo
Titulação potenciométrica	Ponto isoelétrico dos suportes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Difração a laser	Distribuição do tamanho das partículas dos suportes
Adsorção de N_2	Área superficial específica de suportes e catalisadores
MEV + EDX ⁽¹⁾	Morfologia e composição química de catalisadores
XPS ⁽²⁾	Análise química da superfície de catalisadores
TPR ⁽³⁾	Formação da fase ativa de catalisadores

(1) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à análise espectrométrica de raios X (EDX)

(2) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

(3) Redução à temperatura programada (TPR)

2.2.1 – Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi utilizada no presente estudo para a determinação do ponto isoelétrico (pI) dos suportes α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃. O ponto isoelétrico, também chamado ponto de carga zero (PZC), é definido como sendo o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra.

Quando em contato com a água, a superfície do suporte Al₂O₃ tende a se polarizar e, conseqüentemente, apresenta uma eletrização. Devido ao seu comportamento anfótero (ou seja, pode se comportar tanto como uma base, tanto como um ácido, dependendo da substância à qual está em contato), a natureza e a importância dessa carga elétrica de superfície será função do pH da solução onde se encontra o sólido.

No caso de meios ácidos, uma partícula carregada positivamente é envolvida por ânions compensadores, para que atinja a neutralidade elétrica. Nesta situação, a partícula se comporta como permutadora de ânions. Em meios básicos, o inverso ocorre: a partícula fica carregada negativamente e é envolvida por cátions. A partícula aqui se comporta como permutadora de cátions (BRUNELLE, 1978).

De acordo com isso, pode-se ponderar que exista um valor de pH para o qual a superfície da partícula estará eletricamente neutra. Tal valor de pH corresponde ao ponto isoelétrico do sólido. Deve-se, entretanto, chamar a atenção para o significado de meios ácidos ou básicos nesse caso. Soluções com valores de pH menores que o pI levam o sólido a apresentar um caráter ácido, mesmo que o pH daquela seja maior que 7. O inverso ocorre para soluções em que o pH seja maior que o pI.

O valor de pI é uma característica intrínseca do material e representa sua carga de superfície global, podendo ser alterado por algum tratamento físico ou químico. Para o caso da preparação por impregnação úmida, o valor do pI do suporte é um fator importante, que deve ser determinado, pois influirá diretamente na adsorção dos íons sobre a superfície do sólido.

O método de titulação potenciométrica empregado no presente estudo foi adaptado do método de STRELKO e MALIK (2002). Uma amostra de 800 mg do suporte foi adicionada a 50 mL de uma solução 0,02 mol/L de NaNO₃, visando manter a força iônica do meio aquoso elevada e constante. A suspensão obtida foi colocada sob agitação e, em seguida, adicionou-se à mesma uma solução 0,1 mol/L de NaOH, até atingir um pH igual a 9,5. A seguir, a suspensão foi titulada

com uma solução 0,1 mol/L de HCl. O pH de equilíbrio foi medido após cada adição de alíquotas de 0,25 mL da solução 0,1 mol/L de HCl, até alcançar um valor de pH igual a 3,0.

O sal NaNO₃ foi usado como eletrólito para manter a força iônica constante e elevada, facilitando, conseqüentemente, a obtenção de valores de pH reproduzíveis. Este composto foi escolhido por apresentar íons monovalentes (Na⁺ e NO₃⁻) que não são especificamente adsorvidos (MARSH e WYNNE, 1964).

A carga de superfície Q , expressa em mol de cargas por grama do sólido (mol/g), pode ser calculada em função do pH do meio, através da Equação 2.1, seguinte.

$$Q = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} \quad (2.1)$$

onde C_A é a concentração de ácido forte adicionado, C_B é a concentração de base forte antes da titulação, $[OH^-]$ e $[H^+]$ são, respectivamente, as concentrações de hidroxilas e prótons livres de acordo com os valores de pH medidos, expressas em mol/L, e a é a concentração da fase sólida em suspensão, expressa em g/L.

Um pHmetro digital modelo UB-10 da Denver Instrument foi usado para as medidas de pH realizadas.

2.2.2 - Distribuição do tamanho de partícula

As distribuições de tamanho de partícula dos suportes foram determinadas empregando um analisador do tamanho de partículas por difração a laser modelo Mastersizer da marca Malvern. Esse equipamento, que se encontra no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, trabalha com dispersão por via úmida numa faixa de detecção de 0,05 a 900 μm.

O método de difração se baseia na Teoria de Mie para a análise de tamanho de partícula. O modelo de Mie considera que as partículas são esféricas e não opacas, levando em consideração a difração e difusão da luz da partícula e do meio. Para utilizar este modelo é necessário conhecer o índice de refração complexo da amostra no meio (m), obtido com a

Equação 2.2, que engloba o índice de refração real da amostra (a), bem como o imaginário (b), representado pela absorção.

$$m = a + b \quad (2.2)$$

2.2.3 - Adsorção de N₂ (Método de B.E.T.)

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da fisissorção. A fisissorção, ou adsorção física, ocorre quando um gás (o adsorativo) é conduzido ao contato com um sólido (adsorvente), pelas forças de atração e repulsão intermolecular, que são responsáveis pela condensação de vapores e pelo desvio da idealidade dos gases ideais.

Essa técnica consiste em adicionar N₂ a um tubo padrão e a um outro de igual volume, contendo a amostra. Ambos os tubos são resfriados até a temperatura do N₂ líquido (77 K = - 196 °C), até atingirem a mesma pressão desejada, em um dado intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Para tal, sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve N₂. Com isso, é necessária a injeção de certa quantidade de N₂ para que a pressão relativa fique igual nos dois tubos, durante um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

Dentre os diferentes modelos existentes para isotermas, o presente estudo utilizou o método de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que emprega a Equação 2.3 para representar os dados experimentais.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)P}{CV_m P_0} \quad (2.3)$$

Onde:

P₀ = pressão de saturação do gás na temperatura do experimento

P = pressão do gás na temperatura do experimento

V = volume de gás adsorvido à pressão P

V_m = volume de gás correspondente à monocamada

C = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorvido.

Experimentalmente, pode-se variar a pressão \underline{P} e obter os correspondentes valores de \underline{V} ; sendo que assim, é possível plotar $\frac{P}{(P_0 - P)}$ versus \underline{P} ou versus P/P_0 , e obter a equação da reta $y = a + b x$, com constantes \underline{a} e \underline{b} dependentes apenas das constantes \underline{V}_m e \underline{C} . Determina-se, então, a constante \underline{V}_m e, portanto, o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m), que é obtido com a equação dos gases ideais. Assim, a área superficial específica é obtida com a Equação 2.4, seguinte.

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (2.4)$$

Onde:

S_g = área superficial específica

s_m = área ocupada por uma molécula de gás na monocamada

A técnica de adsorção de N_2 foi empregada para caracterizar os suportes de Al_2O_3 e catalisadores preparados, utilizando um aparelho ASAP 2010 da Micrometrics, situado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Antes das análises, as amostras foram previamente secadas a 473 K (200 °C) durante 24 horas. A adsorção de N_2 foi conduzida a 77 K (- 196 °C), a pressões relativas de 0,04 até 0,35, com dessorção realizada à temperatura de 298 K (25 °C).

2.2.4 – Microscopia eletrônica de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios X

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que consiste em incidir um feixe de elétrons na amostra, para sua interação e geração de elétrons

secundários, ou elétrons retroespalhados em relação ao feixe primário. Tais elétrons geram um contraste quanto à topografia da superfície dos catalisadores, fornecendo informações sobre as características morfológicas dos sólidos. Os elétrons de baixa energia (elétrons secundários) proporcionam o contraste fotográfico, permitindo os estudos dos baixos relevos da superfície.

Para a análise de sólidos, é necessário vaporizar uma fina camada de metal condutor sobre a amostra, por exemplo, Au ou Pd, que aumentam a capacidade de reflexão de elétrons, atingindo-se ampliações de até 105 vezes, com ótima profundidade de foco. Enquanto isso, os elétrons de alta energia dão indicação de variação de peso atômico das espécies da superfície, sendo utilizados para a análise espectrométrica de raios X (EDX). De uma forma geral, os sinais disponíveis em um microscópio eletrônico são elétrons difratados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios X.

As análises de MEV + EDX foram realizadas em um aparelho Leica-Zeiss LEO 440i do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

A etapa inicial da análise, a metalização do catalisador, consistiu em recobrir as amostras com uma fina camada de átomos de Au, empregando-se uma corrente de 3 mA, durante 180 segundos, de modo a obter uma espessura de filme de 92 Å. Após a metalização, as amostras foram colocadas no porta-amostra do microscópio, onde foram bombardeadas por feixes de elétrons que interagem com os átomos do sólido. Os elétrons secundários são direcionados à imagem da superfície e as emissões de raios X à análise de EDX.

A microscopia eletrônica de varredura com microsonda para a análise espectrométrica de raios X (MEV + EDX) foi utilizada com o objetivo de determinar a composição química dos catalisadores de forma semi-quantitativa, bem como estudar a morfologia dos sólidos.

2.2.5 – Espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) tem como principais características a sensibilidade à superfície dos materiais estudados, determinação e quantificação de todos os elementos, exceto H e He, e a habilidade de determinar o estado químico dos elementos analisados. A técnica é utilizada em diversas áreas, tais como, polímeros, adesão,

corrosão, cristalização, semicondutores e catálise. Nesse último caso, a técnica de XPS é muito utilizada para obter informações sobre a superfície dos sólidos.

A análise de superfície por XPS envolve a irradiação de um sólido com um feixe de raios X, de energia conhecida, e a medida do número de elétrons característicos gerados pela interação do fóton com a matéria, em função de sua energia cinética. Cada elemento possui um espectro particular, onde seus picos possuem intensidades e energias características, que estarão associadas à distribuição e densidade de elétrons nos seus orbitais. Nesse caso, os elétrons gerados nas últimas camadas atômicas é que são detectados. Uma amostra com vários elementos fornece vários picos correspondentes a cada elemento, e a intensidade dos picos está associada à distribuição e dispersão dos elementos.

De acordo com o modelo de Bohr, os elétrons de um átomo existem em orbitais bem definidos de energia, característicos de cada elemento. Os elétrons oriundos desses níveis, excitados pelos fótons de raios X, irão constituir o espectro de XPS. Eles deixarão o átomo se a energia do fóton ($h\nu$) for suficiente para removê-los de seu orbital, ou seja, se for suficiente para vencer sua energia de ligação (E_B). Ainda, para deixar uma amostra sólida, estes elétrons devem ter energias para vencer o potencial cristalino da amostra, igualado à função trabalho do espectrômetro (ϕ_S). Os elétrons que deixam a amostra, gerados no processo fotoelétrico sem sofrer perdas de energia, são chamados de fotoelétrons. Os principais componentes de um espectrômetro de fotoelétrons são: a fonte de radiação, o analisador em energia dos elétrons, o detector de elétrons, os sistemas de vácuo e as unidades de controle e aquisição de dados.

A equação básica da espectroscopia de fotoelétrons estabelece uma relação entre a conhecida energia do fóton incidente ($h\nu$) e da medida energia cinética dos elétrons que deixam a amostra (E_K), dada em primeira aproximação pela Equação 2.5.

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_S \quad (2.5)$$

No presente estudo, os espectros de XPS dos catalisadores foram obtidos com o objetivo de realizar uma análise química da superfície, identificando espécies presentes e quantificando elementos de interesse.

As análises de XPS foram realizadas em um analisador esférico VSW HA-100 do Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física da Unicamp. O equipamento emprega

um ânodo de alumínio (Al K_{α} , $h\nu = 1.486,6$ eV), no qual incide uma energia constante de passagem de 44 eV, em modo de transmissão fixo, o qual fornece uma largura da linha de 1,6 eV de Au 4f^{7/2}.

Antes das análises de XPS, as amostras foram prensadas sob a forma de “pellets” e depois fixadas com fita condutora dupla face em um porta-amostra de aço inox, sendo analisadas sem outras preparações. As curvas dos espectros foram construídas usando linhas na forma Gaussiana, e um background de Shirley foi subtraído dos dados coletados. Para as correções nas energias de ligação obtidas, a linha do C 1s com energia de ligação de 284,6 eV foi usada como referência.

As análises dos espectros foram realizadas objetivando satisfazer a condição de que o mesmo teor de espécies oxigenadas deve ser obtido tanto para a região do O 1s quanto do C 1s, uma vez que nenhum outro heteroátomo foi encontrado.

A quantificação da distribuição dos elementos C e O foi feita com base na intensidade dos picos característicos dos elementos presentes nos sólidos, e por recurso de fatores de sensibilidade (C 1s = 1,000 e O 1s = 2,850). Este método é o mais comumente usado, devido à sua simplicidade e face à dificuldade de obtenção de padrões adequados com composição de superfície conhecida ou bem definida.

2.2.6 – Redução à temperatura programada

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica empregada para a caracterização química de sólidos. A técnica tem em seu fundamento a medida do consumo de H₂ (agente redutor) associada à redução das espécies químicas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento sob condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mistura H₂ diluído em gás inerte como agente redutor, o que possibilita a medida dos consumos do gás redutor através de um detector de termcondutividade.

Um esquema representativo da aparelhagem experimental utilizada é apresentado na Figura 2.1.

O princípio de funcionamento é muito simples e consiste de um reator em quartzo na forma de “U”, onde é colocada a amostra sólida; um forno com programador linear de

temperatura e um detector de condutividade térmica, acoplado a um registrador, para determinar a quantidade de H₂ consumido durante a redução.

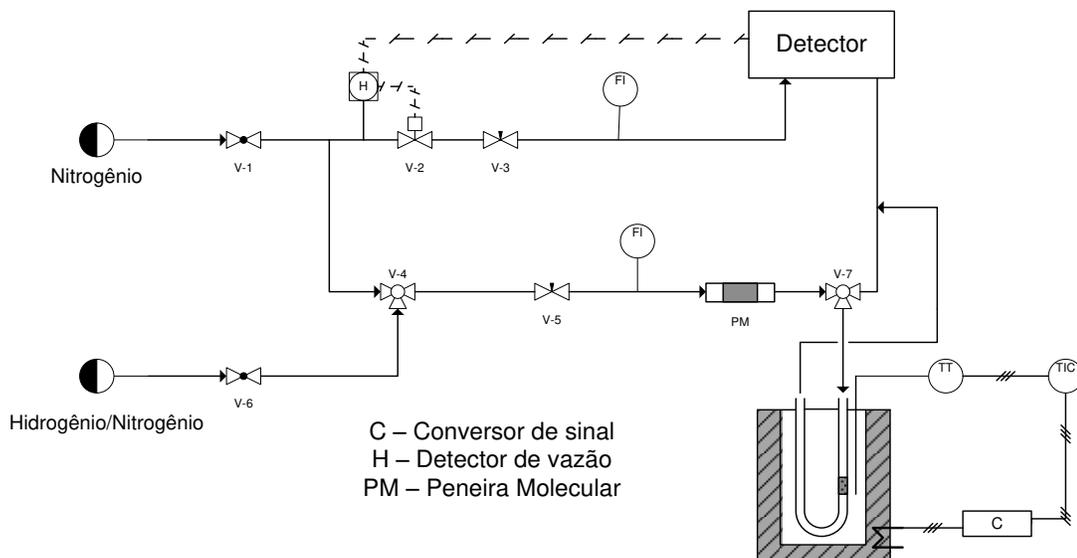


Figura 2.1 – Esquema da instalação experimental de TPR

Inicialmente, tem-se um fluxo de H₂ passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido. No caso de um óxido, por exemplo, a redução pode ser representada através da seguinte Equação 2.6.



Como o H₂ é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da sua concentração na corrente de gás redutor (mistura H₂/gás inerte), o que implica na queda de condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de H₂ no gás redutor ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de H₂. Através da área desse pico, pode-se calcular o consumo de H₂ gasto na redução do óxido do metal ou de outra espécie redutível presente na amostra.

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e seus precursores, a TPR pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da natureza das espécies presentes em uma amostra, quanto para o estudo do próprio mecanismo

da redução. No primeiro caso, a distribuição de espécies pode ser estudada através da associação do perfil de redução obtido, com a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra. No segundo caso, geralmente, trata-se de uma etapa básica na geração do catalisador ativo, a partir de seu precursor.

As análises de TPR foram realizadas no laboratório de pesquisa da empresa Oxiten. As condições empregadas nas análises dos catalisadores são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Condições das análises de TPR

Gás redutor	2 % H ₂ /N ₂
Fluxo de gás redutor	60 mL/min
Fluxo de ar sintético	10 mL/min
Faixa de temperatura	298 K a 573 K
Taxa de aquecimento	10 K/min
Massa de catalisador	50 mg

2.3 - Testes catalíticos na reação de hidrogenação do tolueno

Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de hidrogenação do tolueno em fase líquida, com o intuito de estudar os efeitos do pH de impregnação e da natureza do agente redutor sobre o comportamento catalítico.

Um esquema da montagem experimental utilizada para os testes catalíticos, realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, é apresentado na Figura 2.2.

O sistema reacional consiste basicamente de um reator Parr do tipo “slurry”, com capacidade total de 300 mL, além das linhas de alimentação dos gases e de controladores de temperatura e pressão.

O procedimento experimental para os testes catalíticos consistiu em introduzir o catalisador no reator, juntamente com 30 mL de água destilada e 5 mL de n-heptano (padrão interno do método cromatográfico). Em seguida, realizou-se uma purga do sistema com N₂ e, depois, com H₂, para uma completa remoção de O₂ do ar presente no sistema. Após essas purgas, o catalisador foi ativado *in situ*, à temperatura de reação (100 °C) e sob pressão de H₂ de 2,5 MPa (25 bar), durante 45 minutos. Em seguida, 25 mL de tolueno, contido numa ampola de alimentação pressurizada com H₂, foi introduzido no reator através da abertura da válvula V-6, permitindo uma rápida passagem do reagente para dentro reator. A pressão de H₂ foi, então, aumentada e a reação teve início.

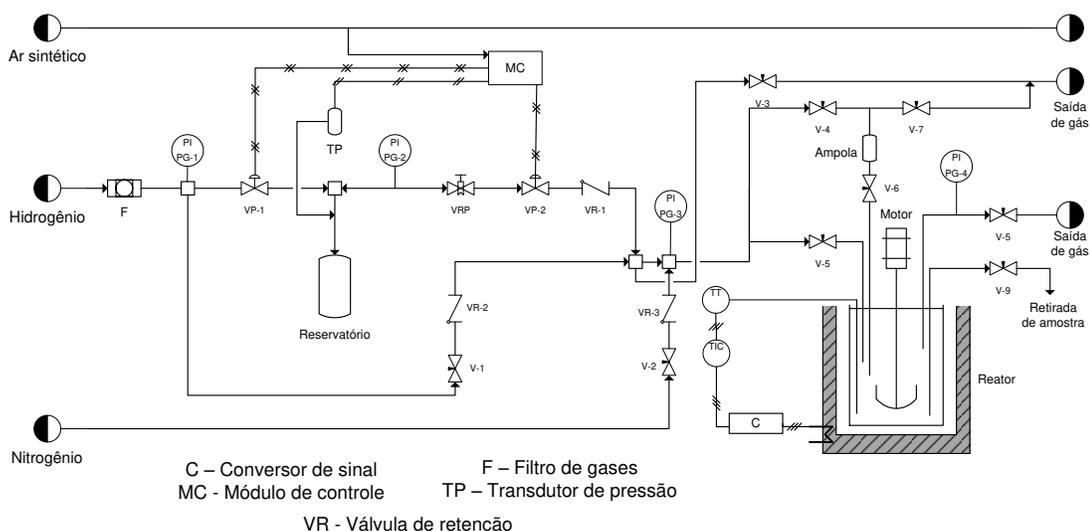


Figura 2.2 – Esquema da instalação experimental de testes catalíticos

As condições de reação empregadas nos testes catalíticos são apresentadas na Tabela 2.4. Tais condições foram estabelecidas em estudos anteriores desenvolvidos no LDPC.

A composição do meio reacional foi determinada através de cromatografia gasosa, que é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. Na análise, a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de gás adequado, denominado de fase móvel ou gás de arraste. Esse fluxo de gás, contendo a amostra vaporizada, passa então por um tubo (coluna cromatográfica) contendo a fase estacionária, onde ocorre a separação da mistura. A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente (cromatografia gás-sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (cromatografia gás-líquido

com coluna empacotada) ou sobre a própria parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução).

Tabela 2.4 – Condições dos testes catalíticos de hidrogenação do tolueno

Volume de água	30 mL
Volume de tolueno	25 mL
Volume de n-heptano (padrão interno)	5 mL
Volume total do meio reacional	60 mL
Massa de catalisador	300 mg
Taxa de agitação	1.000 rpm
Pressão de H ₂	5 MPa (50 atm)
Temperatura de reação	373 K (100 °C)

Na cromatografia gás-líquido, os dois fatores, que governam a separação dos constituintes de uma amostra, são a solubilidade na fase estacionária e a volatilidade. Quanto mais volátil a substância, maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminhará pelo sistema.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

No presente trabalho, amostras do meio reacional foram coletadas ao longo da reação, para a determinação da concentração de produtos e tolueno não convertido. A amostragem se deu a intervalos de tempo definidos de acordo com a taxa de consumo de H₂ pela reação.

As amostras do meio reacional coletadas foram submetidas a quantificações através de cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo modelo HP 5890 series II da Hewlett Packard, equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar CG 151-40, com fase FI-53 de polidimetilsiloxano de diâmetro igual a 0,25 mm e 25 m de comprimento. As condições de análise são apresentadas na Tabela 2.5.

A determinação da cinética da reação de hidrogenação do tolueno foi feita com base no esquema reacional adotado para a hidrogenação do benzeno, apresentado na Figura 1.1. A reação

de hidrogenação do benzeno é mais amplamente estudada do que a reação de hidrogenação do tolueno e ambas apresentam similaridades que permitem afirmar que o equacionamento cinético é equivalente.

Tabela 2.5 – Condições de análise por cromatografia gasosa

Temperatura média da coluna	330 K (57 °C)
Temperatura do vaporizador	443 K (170 °C)
Temperatura do detector	473 K (200 °C)
Volume de amostra injetado	0,1 µL
Gás de arraste	He
Padrão interno	n-heptano
Tempo de análise	4,5 min

JOHNSON e NOWACK (1975) propuseram, para a reação de hidrogenação parcial do benzeno, que as taxas de reação são de primeira ordem para as reações envolvendo o intermediário (r_1 e r_2) e de ordem zero para a hidrogenação direta (r_3).

Assim, as equações para as taxas de reação do tolueno (C_7H_8) e do metilcicloexeno (C_7H_{12}) seriam respectivamente as Equações 2.7 e 2.8, nas quais (C_7H_8) e (C_7H_{12}) representam as concentrações molares de tolueno e metilcicloexeno.

$$\frac{-d(C_7H_8)}{dt} = k_1(C_7H_8) + k_a(C_7H_8) \quad (2.7)$$

$$\frac{-d(C_7H_{12})}{dt} = k_1(C_7H_8) + k_a(C_7H_{12}) \quad (2.8)$$

A taxa inicial de reação (atividade catalítica inicial) expressa o consumo de tolueno no início da reação, podendo ser calculada por duas formas distintas: a partir do consumo de hidrogênio ao longo da reação, ou da determinação das constantes cinéticas (MOURA, 1998). No presente estudo, a taxa inicial de reação foi determinada pelo método das constantes cinéticas.

Os valores das constantes cinéticas da reação de hidrogenação do tolueno podem ser obtidos das Equações 2.6 e 2.7, a partir da determinação dos parâmetros $\underline{\alpha}$ e $\underline{\beta}$, definidos como sendo: $\alpha = k_2/k_1$ e $\beta = k_3/k_1$. O valor de $\underline{\alpha}$ (Equação 2.9) foi determinado considerando-se o ponto de máximo rendimento de metilcicloexeno, quando a Equação 2.8 é igual a zero.

$$\alpha = \frac{(C_7H_8)}{(C_7H_{12})} \quad (2.9)$$

Por sua vez, o valor de $\underline{\beta}$ (Equação 2.10) foi determinado a partir de uma combinação das Equações 2.7 e 2.8, para as condições do início da reação, quando a fração molar de metilcicloexeno é aproximadamente zero e a de tolueno é igual a 1.

$$\frac{1}{1 + \beta} = \frac{\Delta(C_7H_{12})}{\Delta(C_7H_8)} \quad (2.10)$$

Determinados os parâmetros $\underline{\alpha}$ e $\underline{\beta}$, pode-se obter os valores das constantes da taxa \underline{k}_1 , \underline{k}_2 e \underline{k}_3 . Pela integração direta da Equação 2.8, obtém-se:

$$\ln(1 + \beta - X) = \ln(1 + \beta) - k_1 t \quad (2.11)$$

Onde X é a conversão de tolueno, calculada pela Equação 2.12, onde $(C_7H_8)^0$ corresponde à concentração molar inicial de tolueno, e (C_7H_8) é a concentração molar de tolueno em um determinado tempo:

$$X = \frac{(C_7H_8)^0 - (C_7H_8)}{(C_7H_8)^0} \quad (2.12)$$

De acordo com a Equação 2.11, plotando-se o gráfico de $\ln(1 + \beta - X)$ em função de t , obtém-se o valor de \underline{k}_1 a partir do coeficiente angular da reta obtida, cujo coeficiente linear será $\ln(1 + \beta)$. Sabendo-se os valores de \underline{k}_1 , $\underline{\alpha}$ e $\underline{\beta}$, determinam-se os valores das constantes \underline{k}_2 e \underline{k}_3 ,

obtendo-se, assim, todas as constantes cinéticas envolvidas no esquema proposto para a hidrogenação do tolueno.

Por fim, a taxa inicial de reação (r_0), ou atividade catalítica inicial, pode ser obtida através da Equação 2.6, para as condições do início da reação, ou seja, quando (C_7H_8) é aproximadamente 1.

$$v^0 = \left(\frac{-d(C_7H_8)}{dt} \right)^0 = k_1 + k_2 \quad (2.13)$$

No presente estudo, calculou-se a conversão de tolueno (X) a partir dos resultados das análises cromatográficas, empregando sua definição clássica dada pela Equação 2.12.

Os rendimentos de metilcicloexeno (R) foram definidos e calculados conforme a Equação 2.14.

$$R = \frac{\Delta(\text{produto})}{(C_7H_8)^0} \quad (2.14)$$

Onde:

$\Delta(\text{produto})$ = número de mols de metilcicloexeno formado.

$(C_7H_8)^0$ = concentração molar inicial de tolueno

As taxas iniciais de reação (r_0) foram determinadas a partir das curvas experimentais de concentração de tolueno *versus* tempo de reação. Os valores das taxas de reação, obtidos através da derivação dessas curvas para diferentes tempos de reação, foram então extrapolados para o tempo zero (início da reação).

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As caracterizações físicas e químicas, às quais os sólidos estudados (suportes e catalisadores) foram submetidos, possibilitaram obter informações sobre a morfologia, a composição química total e de superfície, bem como sobre a formação de fases ativas dos mesmos, para as condições de impregnação úmida utilizadas durante a preparação.

As condições de impregnação, notadamente o pH de impregnação e a natureza do agente redutor, podem influenciar tais características dos catalisadores, levando a efeitos marcantes sobre o comportamento catalítico na reação de hidrogenação do tolueno. Do mesmo modo, a natureza do metal ativo (Ni e Ru) e do suporte (α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃) pode influenciar a seletividade de produto de hidrogenação parcial do tolueno (metilcicloexeno), assim como a atividade catalítica.

Neste Capítulo, os resultados experimentais obtidos no presente estudo serão apresentados e discutidos.

3.1 – Características físicas e químicas dos sólidos

3.1.1 – Afinidade de prótons e ponto isoelétrico dos suportes

Na técnica de impregnação por via úmida, estudada neste trabalho, uma das variáveis fundamentais é o pH do meio impregnante, no qual o suporte é colocado em suspensão. O valor do pH desse meio deve ser controlado, de modo que favoreça a aproximação dos cátions do agente ativo (Ru³⁺ ou Ni²⁺), no sentido da superfície das partículas de suporte. Assim, promove-se um melhor aproveitamento do sal precursor, através de uma maior deposição do metal.

Sendo o óxido Al₂O₃ um sólido anfótero, é necessário determinar o pH em que a soma das cargas na superfície é nula. A partir desse valor de pH, denominado ponto isoelétrico (pI) ou ponto de carga zero, valores de pH maiores favorecem a aproximação de cargas positivas,

enquanto que valores menores promovem a aproximação de cargas negativas.

O pI dos suportes α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃ foi determinado através da técnica de titulação potenciométrica, descrita no Capítulo anterior. As curvas de afinidade de prótons, que descrevem a quantidade de prótons adsorvidos em função do pH do meio, são mostradas na Figura 3.1. Valores positivos na ordenada do gráfico indicam a retenção de prótons pelo sólido, enquanto os valores negativos indicam a liberação de prótons ou ligação de íons hidroxila.

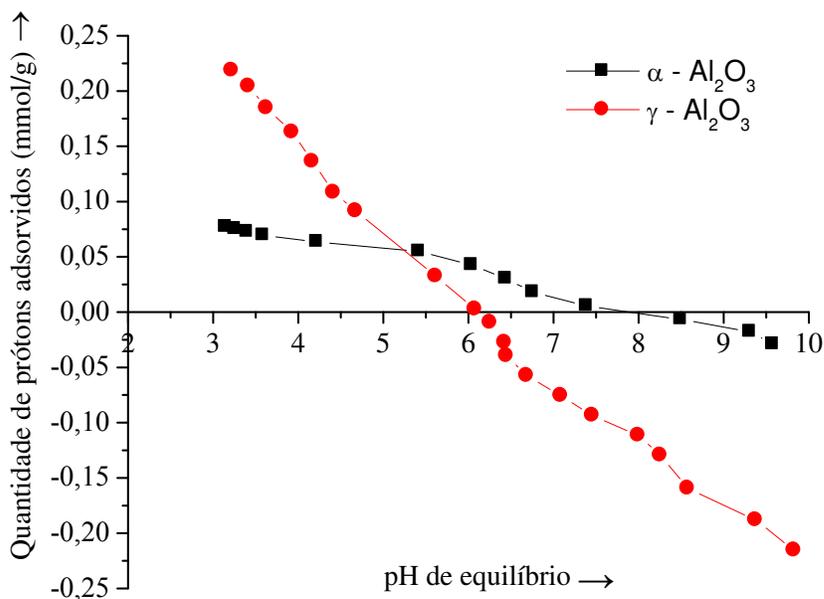


Figura 3.1 – Curvas de afinidade de prótons para os suportes de Al₂O₃

Analisando-se a Figura 3.1, é possível observar que os suportes estudados possuem comportamentos bem distintos, sendo a α -Al₂O₃ (pI = 8,0) consideravelmente mais básica que a γ -Al₂O₃ (pI = 6,2), de caráter ácido. Esses valores de pI são próximos aos relatados na literatura.

Segundo KOMULSKI (2009), o pI da fase α -Al₂O₃ está situado numa faixa de 8,0 a 9,0, enquanto o pI da fase γ -Al₂O₃ se encontra entre 6,2 e 9,5.

SUPPINO (2010) obteve um pI igual a 8,6 para uma α -Al₂O₃ e, mais recentemente SUPPINO (2014), determinou o valor de 6,14 para o pI da mesma γ -Al₂O₃ comercial utilizada no presente estudo.

ZANUTELO (2013) observou que catalisadores de Ni suportados em carvão ativado apresentaram maior teor do metal quando impregnados em pH maior que o pI do suporte. No caso de catalisadores de Ru/C, a autora observou que um pH próximo ao do pI do suporte resulta em uma adsorção mais eficiente do metal ativo.

Portanto, os resultados obtidos indicam que, para uma impregnação eficiente do Ru e do Ni sobre a superfície do suporte, o pH de impregnação deve ser controlado de modo que seja mantido acima de 6,2, para a γ -Al₂O₃, e de 8,0, no caso da α -Al₂O₃.

No entanto, para poder avaliar a influência do pH de impregnação sobre as características e o desempenho de catalisadores de Ru e Ni, sólidos suportados em γ -Al₂O₃ foram preparados empregando-se valores do pH de impregnação iguais a 4,0; 6,0 e 8,0. Já no caso do suporte α -Al₂O₃, um catalisador de Ru foi preparado num pH igual a 9,0, para poder observar os efeitos dessa fase do óxido.

3.1.2 – Distribuição do tamanho de partícula dos suportes

O tamanho de partícula é uma característica importante do catalisador, uma vez que pode influenciar a transferência de massa intrapartícula durante a reação.

Os suportes α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃, empregados para este estudo, são de origem comercial. Com o intuito de conhecer a distribuição do tamanho de partícula desses sólidos, o que também permite confirmar os valores de diâmetro médio de partícula fornecidos pelo fabricante, os suportes foram submetidos a uma análise granulométrica.

As distribuições do diâmetro de partícula, obtidas para os suportes α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃ através da análise granulométrica, são apresentadas na Figura 3.2. As Tabelas com os valores encontrados para essas distribuições se encontram no Anexo A.

Os resultados mostram que para o sólido comercial α -Al₂O₃ (Figura 3.2.a), a distribuição do diâmetro de partícula está compreendida principalmente entre cerca de 10 μ m e 104 μ m. Observa-se também a existência de uma pequena quantidade de finos, com diâmetro entre 0,06 μ m e 2,0 μ m, cujo máximo de 12 v% está localizado a 0,30 μ m.

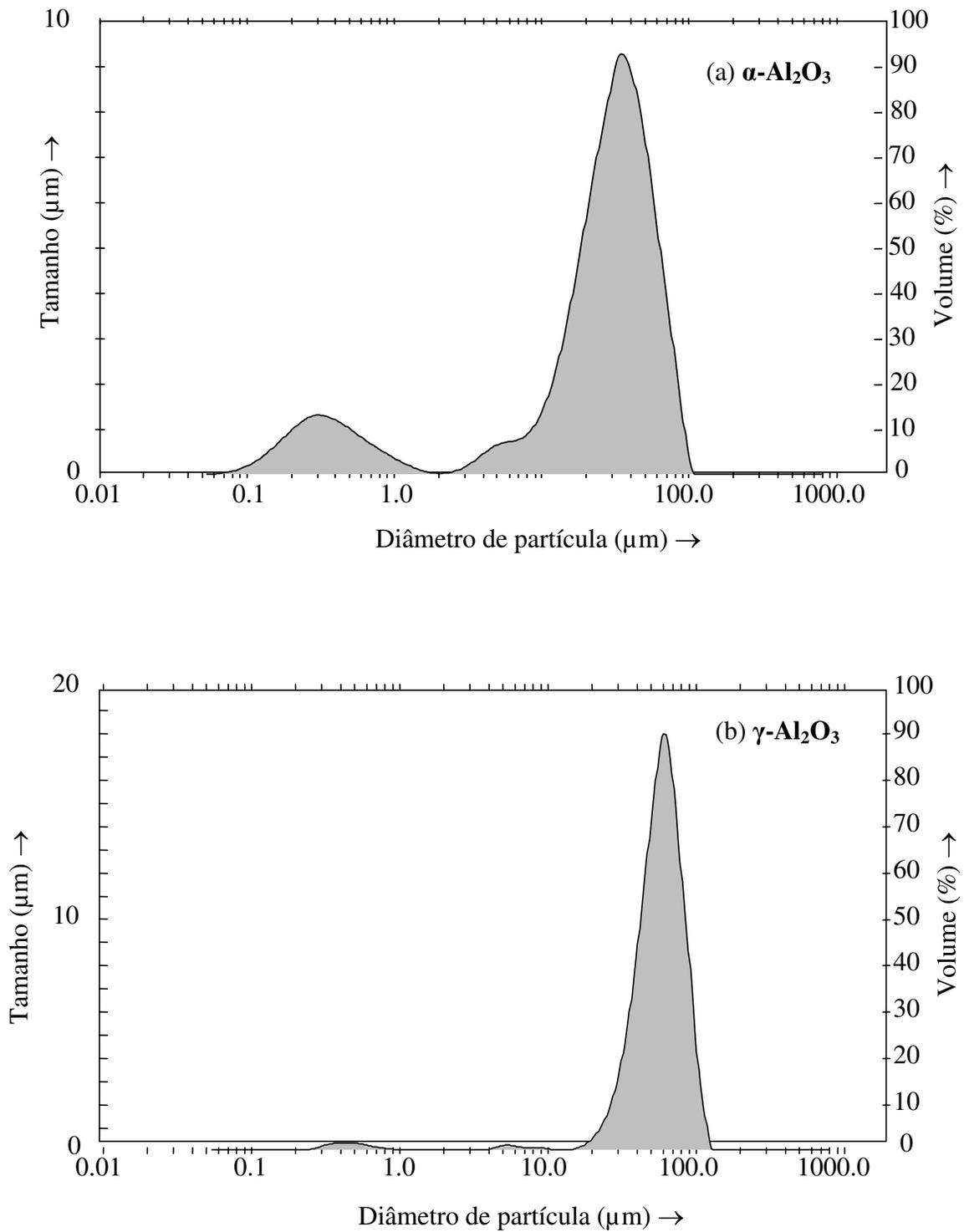


Figura 3.2 – Distribuição do diâmetro de partícula para os suportes (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Já o sólido comercial γ -Al₂O₃ (Figura 3.2.b) apresenta uma distribuição do diâmetro de partícula praticamente compreendida entre cerca de 15 μ m e 120 μ m. Neste caso, verifica-se uma distribuição do tipo monomodal, ou seja, um único pico cujo máximo de 90 v% está localizado a 60 μ m.

Comparando-se as Figuras 3.2.a e 3.2.b, pode-se notar que o sólido γ -Al₂O₃ (Figura 3.2.b) apresenta uma distribuição do diâmetro de partícula mais estreita que aquela obtida para o sólido α -Al₂O₃ (Figura 3.2.a).

Na Tabela 3.1, os valores dos diâmetros médios de partícula para os suportes utilizados, obtidos através de análise granulométrica (experimental), são comparados aos fornecidos pelos fabricantes (nominal).

Tabela 3.1 – Diâmetro médio de partícula (Dp) para os suportes de Al₂O₃

Suporte	Dp nominal (μm)	Dp experimental (μm)
α -Al ₂ O ₃	20 - 50	30
γ -Al ₂ O ₃	não fornecido	58

Os resultados revelam que para o suporte α -Al₂O₃, o valor de diâmetro médio de partícula obtido experimentalmente (30 μ m) está dentro da faixa de valor fornecido pelo fabricante (20 – 50 μ m). No caso do suporte γ -Al₂O₃, o valor experimental encontrado foi de 58 μ m.

RODRIGUES (2008) realizou um estudo da influência do diâmetro médio de partícula e da área superficial específica dos suportes sobre o desempenho dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/Nb₂O₅, para a hidrogenação do benzeno em fase líquida. Resultados desse estudo para catalisadores de Ru/Al₂O₃ são apresentados na Tabela 3.2.

A autora verificou que o diâmetro médio de partícula e a área superficial específica do suporte influenciam a seletividade dos catalisadores de Ru/Al₂O₃. Os maiores rendimentos máximos de cicloexeno ($R_{m\acute{a}x}$) foram obtidos com os catalisadores de menor diâmetro médio de partícula e menor área superficial específica. Já a atividade catalítica (r_0) aumenta com o diâmetro médio de partícula, diminuindo com o aumento da área superficial específica.

Com base nos baixos valores de diâmetro médio de partícula obtidos para os suportes, estes foram considerados adequados para os propósitos do presente estudo.

Tabela 3.2 – Desempenhos de catalisadores de Ru/Al₂O₃ na hidrogenação parcial do benzeno (RODRIGUES, 2008)

Dp (μm)	Sg (m^2/g)	R_{máx} (%)	r₀ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{gcat}^{-1}$)
24	90	3,6	39
57	95	3,1	40
110	100	2,7	60
15	150	2,9	28
56	200	2,7	31
111	170	2,4	35

Dp = diâmetro médio da partícula do suporte

Sg = área superficial específica do suporte

R_{máx} = Rendimento máximo de cicloexeno;

r₀ = Taxa inicial de reação

3.1.3 - Características texturais e morfológicas

A fisissorção de N₂ (método de B.E.T.) foi utilizada para a determinação da área superficial específica e do volume de poros, tanto dos suportes quanto dos catalisadores preparados. Particularmente, objetivou-se identificar alterações morfológicas ocasionadas pelas diferentes condições empregadas durante a etapa de impregnação.

Os resultados obtidos para a área superficial específica e do volume de poros dos sólidos são apresentados na Tabela 3.3. Os algarismos 6, 8 e 9 nas denominações dos catalisadores indicam o pH de impregnação, enquanto as letras H, B e F denotam os agentes redutores H₂, boridreto de sódio (NaBH₄) e formaldeído (H₂CO), respectivamente, utilizados para a redução dos catalisadores. Para efeito de simplificação, o suporte γ -Al₂O₃ foi denominado apenas como Al₂O₃.

O valor da área superficial específica obtido para o suporte α -Al₂O₃ (6 m²/g) é muito próximo ao informado pelo fabricante (7,2 m²/g). Já para o suporte γ -Al₂O₃, o valor da área superficial encontrado foi de 94 m²/g. Tal resultado está de acordo com o valor de 97 m²/g obtido por SUPPINO (2014), que utilizou a mesma γ -Al₂O₃ na preparação de catalisadores monometálicos e bimetálicos para a hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida.

Tabela 3.3 – Área superficial específica (Sg) e volume de poros (Vp) de suportes e catalisadores

Sólido	pH de impregnação	Agente redutor	Sg (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)
α -Al ₂ O ₃	----	----	6	0,01
γ -Al ₂ O ₃	----	----	94	0,2
Ni/Al ₂ O ₃ 8H	8	H ₂	99	n.d.
Ni/Al ₂ O ₃ 8B	8	NaBH ₄	114	n.d.
Ni/Al ₂ O ₃ 6F	6	H ₂ CO	88	0,2
Ni/Al ₂ O ₃ 8F	8	H ₂ CO	105	n.d.
Ru/Al ₂ O ₃ 8B	8	NaBH ₄	101	n.d.
Ru/Al ₂ O ₃ 6F	6	H ₂ CO	114	0,2
Ru/Al ₂ O ₃ 8F	8	H ₂ CO	105	n.d.
Ru/ α -Al ₂ O ₃ 9F	9	H ₂ CO	20	n.d.

Al₂O₃ = γ -Al₂O₃

n.d. = não determinado

A elevada área superficial específica do suporte γ -Al₂O₃ é devida ao volume de poros (0,2 cm³/g), significativamente maior que o do sólido α -Al₂O₃ (0,01 cm³/g).

A adição de Ni ou de Ru aos suportes provoca um aumento da área superficial específica, exceto no caso do catalisador Ni/Al₂O₃6F, cuja área superficial específica (88 m²/g) é

ligeiramente menor que a do seu suporte ($94 \text{ m}^2/\text{g}$). Para o catalisador de Ru/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 9F, em particular, verifica-se que a área superficial específica ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) é cerca de 3 vezes a área do suporte ($6 \text{ m}^2/\text{g}$).

SUPPINO (2011) verificou igualmente um aumento de área superficial específica no caso de um catalisador de Ru ($12 \text{ m}^2/\text{g}$) suportado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($5,3 \text{ m}^2/\text{g}$), preparado por impregnação úmida e reduzido com H_2CO .

KAWI *et al.* (2001) também observaram esse efeito de aumento da área superficial específica para catalisadores preparados por impregnação úmida, que foi atribuído à formação de hidróxidos de metais durante o preparo.

Pesquisas recentes [ZANUTELLO (2013), SUPPINO (2014)] têm apresentado resultados condizentes com essa hipótese de um aumento da área superficial específica originado pela formação de hidróxidos.

A diminuição da área superficial específica observada no caso particular do catalisador Ni/ Al_2O_3 6F pode ser devida à ausência de hidróxido nesse sólido, em razão do baixo pH de impregnação utilizado na preparação. Assim, pode ocorrer um bloqueio físico dos poros do suporte pelo precursor NiCl_2 , levando à diminuição da área superficial específica. Os resultados da análise química de EDX, apresentados posteriormente (Tabela 3.4), reforçam tal suposição, pois indicam teores de cloro relativamente elevados nesse catalisador, sugerindo a presença do precursor NiCl_2 . SUPPINO (2014) preparou um catalisador de Ni/ Al_2O_3 e um de 4Ru-1Ni/ Al_2O_3 (4% em massa de Ru e 1% de Ni), ambos preparados em pH igual a 10 (superior ao pI do suporte) e reduzidos por formaldeído e posteriormente, sob fluxo de H_2 . O autor observou um aumento da área superficial específica para o catalisador Ni/ Al_2O_3 em relação ao suporte. O autor reportou que o metal se apresenta na forma lamelar na superfície desse sólido, conforme mostrado nas análises de microscopia de transmissão, e também que podem coexistir espécies de cloreto e hidróxido de Ni na superfície do catalisador, conforme mostrado nas análises de XPS. Este sólido, porém, foi preparado em uma condição diferente do sólido preparado nesse estudo. Já o sólido 4Ru-1Ni/ Al_2O_3 apresentou uma área superficial específica menor que o suporte. O autor reportou que não foram observadas as energias de ligação das espécies de hidróxido na superfície desse sólido, somente do NiO e Ru^0 , conforme mostrado nas análises de XPS. Sendo assim, a diminuição da área superficial específica desse sólido pode estar relacionada com a

formação do óxido de níquel durante a preparação do catalisador, que possivelmente bloquearia uma parte dos poros do suporte.

O aumento do pH de impregnação de 6 para 8 induz efeitos contrários sobre a área superficial específica dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃. No caso dos catalisadores Ni/Al₂O₃6F e Ni/Al₂O₃8F, ocorre um aumento de 88 m²/g para 105 m²/g, respectivamente. Tal efeito que pode ser devido a uma maior formação do hidróxido Ni(OH)₂ com esse aumento do pH de impregnação. Esta suposição está de acordo com a diminuição do teor de cloro no catalisador Ni/Al₂O₃8F, observada por meio da análise química de EDX (Tabela 3.4).

Já para os catalisadores Ru/Al₂O₃6F e Ru/Al₂O₃8F, o aumento do pH de impregnação de 6 para 8 diminui a área de 114 m²/g para 105 m²/g, respectivamente. Os resultados da caracterização desses catalisadores não mostraram diferenças significativas entre os mesmos, o que poderia permitir explicar tal influência do pH de impregnação sobre a área superficial específica. No entanto, os resultados dos testes catalíticos na hidrogenação do tolueno, apresentados posteriormente (Tabela 3.10), revelam uma maior atividade do catalisador Ru/Al₂O₃6F, preparado utilizando o pH de impregnação menor.

Os resultados da Tabela 3.3 sugerem ainda a existência de um efeito da natureza do agente redutor sobre a área superficial específica dos catalisadores de Ni/Al₂O₃. O catalisador Ni/Al₂O₃8B, reduzido com NaBH₄, apresenta uma área de 114 m²/g, que é maior que aquelas dos catalisadores Ni/Al₂O₃8H (99 m²/g) e Ni/Al₂O₃8F (105 m²/g), respectivamente reduzidos sob H₂ e com H₂CO. Tal efeito pode estar relacionado com uma maior formação do hidróxido Ni(OH)₂ pelo agente NaBH₄, o que está de acordo com a descloração total nos sólidos Ni/Al₂O₃6B e Ni/Al₂O₃8B, observada através da análise de EDX (Tabela 3.4).

No caso dos catalisadores de Ru/Al₂O₃, a natureza do agente redutor parece não ter influência sobre a área superficial específica, uma vez que as áreas obtidas para os catalisadores Ru/Al₂O₃8F (105 m²/g) e Ru/Al₂O₃8B (101 m²/g) são muito próximas.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para observar a morfologia dos catalisadores preparados, pois, devido às limitações de ampliação desta técnica, não é possível observar as partículas metálicas presentes nos sólidos.

As micrografias obtidas para os catalisadores de Ni/Al₂O₃ se mostraram muito semelhantes às micrografias dos catalisadores de Ru/Al₂O₃, apresentadas na Figura 3.3 para os

sólidos reduzidos com H_2CO . Para efeitos de comparação, as micrografias de mapeamento elemental pontual por área foram obtidas com a mesma ampliação de 500 vezes.

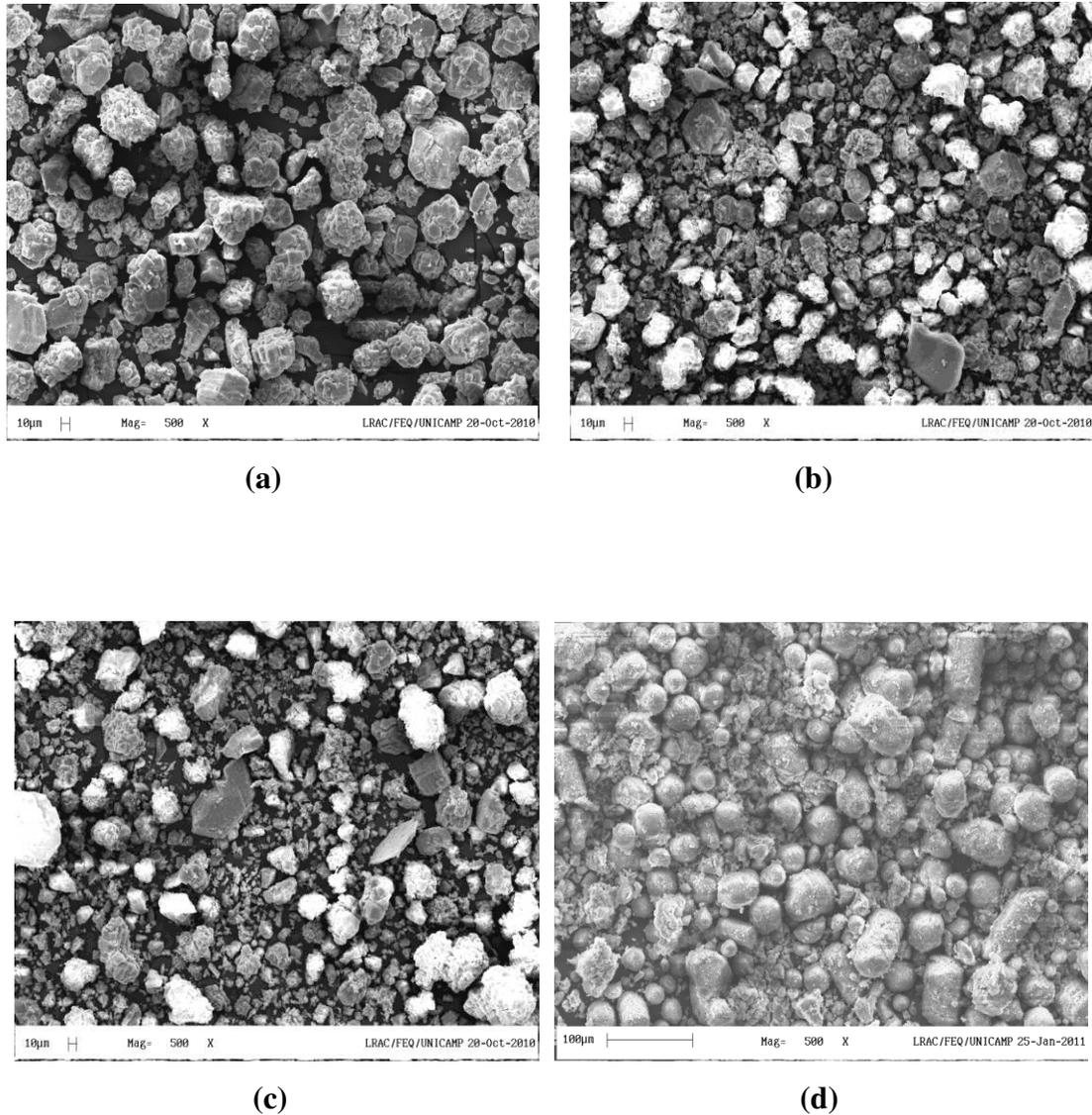


Figura 3.3 – Micrografias de MEV dos catalisadores: (a) $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4F, (b) $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 6F, (c) $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 8F e (d) $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 9F.

Conforme se pode observar, as partículas dos catalisadores de Ru suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figuras 3.3.a-c) apresentam um formato assimétrico, mais irregular que aquele das partículas do catalisador $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 9F (Figura 3.3.d), cujas formas são arredondadas.

3.1.4 – Composição química elementar

A composição química elementar de suportes e catalisadores foi determinada empregando a técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de raios X (MEV+EDX), que permite uma análise qualitativa e semiquantitativa da composição química da amostra.

No entanto, cabe observar que essa técnica pode levar a erros significativos na quantificação absoluta dos elementos, principalmente devido a heterogeneidades da distribuição dos elementos na amostra analisada, além da imprecisão do próprio aparelho utilizado. Contudo, para efeitos comparativos, os resultados dessa análise podem possibilitar uma avaliação, relativamente confiável, da composição química elementar dos sólidos estudados. Ainda assim, foram realizadas análises em três regiões diferentes da amostra para avaliar a heterogeneidade da amostra e comparar os resultados.

A composição química elementar dos suportes e dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ preparados, obtida por MEV+EDX, é apresentada na Tabela 3.4.

Os resultados indicam que para os suportes α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃, as frações mássicas de Al e O são praticamente iguais. Já, em ambos os casos, a razão atômica Al/O é menor que a razão teórica para este óxido (0,67), o que provavelmente se deve à imprecisão do equipamento para a quantificação dos elementos analisados.

Em relação aos suportes, a razão atômica Al/O diminui nos catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃, o que provavelmente é devido à incorporação do metal.

Para os catalisadores de Ni/Al₂O₃, a fração mássica do metal é próxima do valor nominal de 5 %, exceto no caso dos catalisadores Ni/Al₂O₃6B, Ni/Al₂O₃8B e Ni/Al₂O₃4F, para os quais o teor de metal é menor que o nominal.

O menor teor de metal nos catalisadores Ni/Al₂O₃6B (4,5 %) e Ni/Al₂O₃8B (3,4 %), assim como a relativamente baixa razão Ni/Al (0,036) nesse último sólido, podem ser um indicativo de que o agente redutor NaBH₄ dificulta a fixação do Ni sobre o suporte.

Por sua vez, o baixo teor de metal no catalisador Ni/Al₂O₃4F (1,2 %) parece estar relacionado ao pH de impregnação igual a 4, muito abaixo do ponto isoelétrico do suporte (pI = 6,2). Tal resultado já era esperado, uma vez que ao final do procedimento de preparação desse

sólido, observou-se uma coloração esverdeada da suspensão impregnante, característica da presença do sal precursor NiCl_2 .

Tabela 3.4 – Composição química elementar para suportes e catalisadores

Sólido	Fração Mássica (%)				Razão Atômica		
	Al	O	M ⁽¹⁾	Cl	Al/O	M/Al	Cl/M
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁽²⁾	50	50	0,0	0,0	0,59	0,0	---
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	49	51	0,0	0,0	0,56	0,0	---
Ni/Al ₂ O ₃ 6H	43	51	5,0	0,4	0,50	0,05	0,14
Ni/Al ₂ O ₃ 8H	41	55	5,0	0,3	0,44	0,06	0,10
Ni/Al ₂ O ₃ 6B	42	54	4,5	0,0	0,46	0,05	0,0
Ni/Al ₂ O ₃ 8B	44	53	3,4	0,0	0,50	0,04	0,0
Ni/Al ₂ O ₃ 4F	41	52	1,2	0,4	0,55	0,01	0,57
Ni/Al ₂ O ₃ 6F	43	51	5,5	0,9	0,50	0,06	0,28
Ni/Al ₂ O ₃ 8F	41	52	6,0	0,5	0,47	0,07	0,14
Ru/Al ₂ O ₃ 6H	46	50	4,0	0,0	0,55	0,02	0,0
Ru/Al ₂ O ₃ 8H	44	51	4,9	0,0	0,52	0,03	0,0
Ru/Al ₂ O ₃ 6B	41	54	4,8	0,0	0,45	0,03	0,0
Ru/Al ₂ O ₃ 8B	42	53	5,0	0,0	0,47	0,03	0,0
Ru/Al ₂ O ₃ 4F	45	50	4,6	0,6	0,54	0,03	0,37
Ru/Al ₂ O ₃ 6F	46	50	4,9	0,0	0,55	0,03	0,0
Ru/Al ₂ O ₃ 8F	45	50	4,8	0,0	0,53	0,03	0,0
Ru/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 9F	42	52	5,8	0,0	0,48	0,04	0,0

⁽¹⁾ M = Ni ou Ru

⁽²⁾ Valor obtido por SUPPINO (2009)

ZANUTELO (2013) também obteve uma fração mássica de metal muito menor que a pretendida, ao preparar catalisadores de 5 % Ni/C empregando um pH de impregnação igual a 6, abaixo do ponto isoelétrico do suporte ($pI = 7,6$).

Para os catalisadores de Ru/Al₂O₃, observa-se que a fração mássica de metal está geralmente próxima ao valor nominal de 5 %, mas têm-se menores frações de metal e baixas razões Ru/Al nos catalisadores Ru/Al₂O₃6H e Ru/Al₂O₃4F. Em ambos os casos, os menores teores de metal podem ser devidos ao pH de impregnação relativamente baixo.

O mesmo foi observado por SUPPINO (2014), que preparou um catalisador de Ru/Al₂O₃ empregando um pH de impregnação igual a 3,0, muito menor que pI do suporte igual a 6,14. O sólido obtido apresentou um teor de metal de aproximadamente 1 %, muito abaixo do teor nominal de Ru desejado de 5 %.

Com efeito, quando a preparação por impregnação úmida é realizada em pH abaixo do pI do suporte, é esperado o favorecimento da aproximação de ânions na superfície do suporte, em detrimento dos cátions metálicos. Efetivamente, observou-se a presença de cloro residual no catalisador Ru/Al₂O₃4F (0,6 %). Além disso, quando não se adiciona o NaOH para correção do pH, não há a formação de Ru(OH)₃, que pode ter papel importante na precipitação e adsorção do metal sobre o suporte.

Cabe observar que o fato do catalisador Ru/Al₂O₃6H não ter sido submetido a uma redução em fase líquida também pode ter contribuído para o menor conteúdo de metal nesse sólido, ou seja, o agente redutor H₂CO pode favorecer a fixação do Ru durante a impregnação.

Os catalisadores Ni/Al₂O₃6H e Ni/Al₂O₃8H, ambos reduzidos sob H₂, apresentam frações mássicas de cloro muito próximas, respectivamente correspondentes a razões atômicas Cl/Ni de 0,14 e 0,10. Ambas as razões são muito menores que a razão teórica igual a 2,0 para o precursor NiCl₂. Considerando que os teores de Ni nesses catalisadores são iguais ao valor nominal de 5 %, esses resultados indicam que houve eliminação de cloro durante a preparação do catalisador.

A eliminação de Cl provavelmente ocorreu de forma mais intensa durante a etapa de impregnação em fase líquida, através da formação de hidróxido Ni(OH)₂, a partir da reação entre o precursor NiCl₂ e o NaOH empregado para o controle do pH de impregnação, conforme a Equação 3.1 seguinte.



A formação de Ni(OH)₂ está de acordo com o aumento de área superficial específica observado para o catalisador Ni/Al₂O₃8H, em relação ao suporte de γ-Al₂O₃ utilizado, conforme resultados apresentados (Tabela 3.3) e discutidos anteriormente. No entanto, a redução sob H₂ também pode ter contribuído para o processo de eliminação de Cl, através da redução do precursor NiCl₂ com conseqüente formação de Ni⁰, conforme a Equação 3.2. A presença de Ni⁰ nesse sólido está de acordo com os resultados de XPS (Tabela 3.6) apresentados posteriormente.



Já no caso dos catalisadores Ni/Al₂O₃6B e Ni/Al₂O₃8B, reduzidos em fase líquida com NaBH₄, a descloração é total, independentemente do pH de impregnação, indicando a ausência do precursor NiCl₂. Por outro lado, verifica-se a presença de Cl nos catalisadores de Ni/Al₂O₃ reduzidos em fase líquida com H₂CO, para os quais a razão atômica Cl/Ni diminui com o pH de impregnação.

Tais resultados indicam que para a preparação de catalisadores de Ni/Al₂O₃, valores de pH de impregnação iguais ou maiores que o pI do suporte, bem como o agente redutor H₂CO, favorecem a incorporação do metal ao sólido.

Para os catalisadores de Ru/Al₂O₃, verifica-se a ausência de Cl, exceto no caso do sólido Ru/Al₂O₃4F. Esse sólido, contendo 0,6 % de Cl, foi preparado empregando um pH de impregnação igual a 4, muito menor que o ponto isoelétrico do suporte (pI = 6,2).

ZANUTELO (2013) também observou a presença de Cl num catalisador de Ru/C preparado por impregnação úmida e reduzido com H₂CO, quando empregou um pH igual a 3, muito abaixo do ponto isoelétrico do suporte (pI = 7,2). Para valores de pH maiores que o pI do suporte de carvão ativado, a autora verificou a ausência de Cl, o que está de acordo com os resultados obtidos no presente estudo.

A ausência de Cl nos catalisadores de Ru/Al₂O₃, preparados com pH de impregnação maior que o pI do suporte, provavelmente se deve à formação do hidróxido Ru(OH)₃, a partir da

reação entre o precursor RuCl_3 e o NaOH empregado para o controle do pH de impregnação, conforme a Equação 3.3 seguinte.



Os resultados obtidos indicam, portanto, que para a preparação de catalisadores de $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, valores de pH de impregnação iguais ou maiores que o pI do suporte favorecem a incorporação do metal ao sólido, independentemente do agente redutor utilizado (NaBH_4 ou H_2CO).

Cabe observar que o catalisador $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 9F apresenta o maior teor de metal (5,8 %) dentre os catalisadores de Ru, o que pode ser devido ao elevado pH de impregnação associado à baixa porosidade e área superficial específica do suporte, levando a uma concentração do metal na superfície externa desse catalisador.

SUPPINO (2010) também observou um maior teor de metal no caso de um catalisador $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnação úmida e reduzido com H_2CO , comparativamente a um catalisador preparado por impregnação a seco e reduzido sob H_2 . Segundo o autor, o resultado indica que o método de impregnação úmida proporciona uma incorporação mais eficiente do metal. Esta mesma conclusão foi formulada por BU *et al.* (2007), que utilizaram a microscopia eletrônica de transmissão para estudar a preparação de catalisadores de Ru/SiO_2 via impregnação úmida.

3.1.5 – Composição química de superfície

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é uma técnica muito utilizada para obter informações sobre a superfície de sólidos. No presente estudo, os espectros de XPS dos catalisadores preparados foram obtidos com o objetivo de identificar compostos dos metais ativos presentes na superfície. Além disso, objetivou-se verificar a presença de cloro residual, oriundo dos precursores clorados utilizados na preparação ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), bem como a existência de espécies do elemento boro proveniente do agente redutor NaBH_4 .

A título de ilustração, apresentam-se na Figura 3.4 os espectros de XPS obtidos para o Cl 2p presente nos catalisadores Ni/Al₂O₃8H (Figura 3.4.a) e Ni/Al₂O₃8B (Figura 3.4.b). No caso do espectro da Figura 3.4.b, juntamente com o pico para o Cl 2p, tem-se também um pico correspondente do B 1s, revelando a presença desse elemento na superfície do catalisador Ni/Al₂O₃8B.

É importante ressaltar que os espectros obtidos para os catalisadores Ru/Al₂O₃8B e Ru/Al₂O₃8F revelaram a ausência de cloro em ambos os casos, o que está de acordo com os resultados da análise química realizada com EDX (Tabela 3.4).

Os picos para o Cl 2p^{3/2} nos catalisadores Ni/Al₂O₃8H (Figura 3.4.a) e Ni/Al₂O₃8B (Figura 3.4.b) se encontram respectivamente a 198,1 eV e 198,3 eV (energias de ligação para o pico inteiro, sem decompor), enquanto o pico para o B 1s no catalisador Ni/Al₂O₃8B (Figura 3.4.a) está a 191,3 eV.

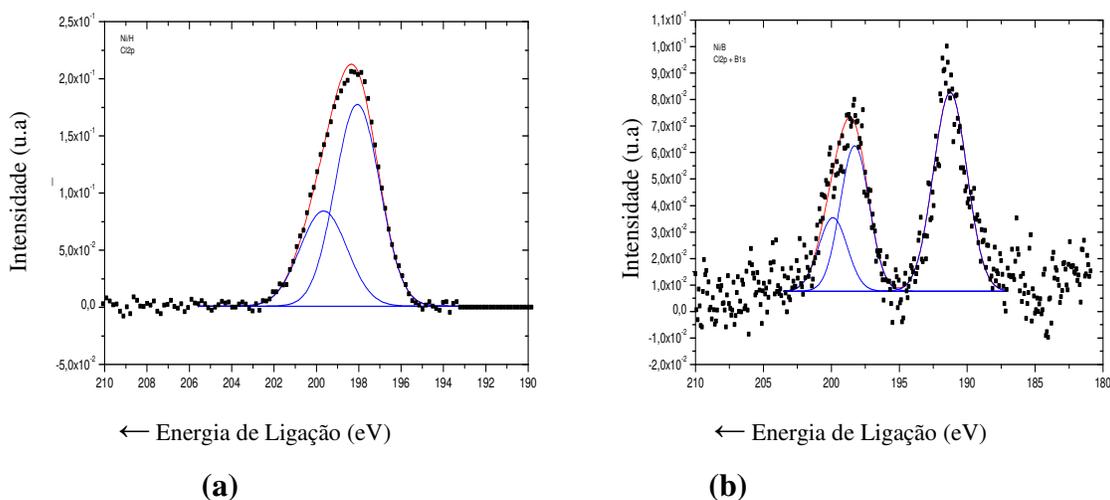


Figura 3.4 – Espectros de XPS para: (a) Cl 2p em Ni/Al₂O₃8H e (b) Cl 2p e B 1s em Ni/Al₂O₃8B

Na Tabela 3.5 são apresentados valores de energias de ligação de referência, disponíveis na literatura, para elementos de prováveis componentes dos catalisadores preparados.

Cabe observar que ZANUTELO (2013) submeteu os precursores NiCl₂.6H₂O, PdCl₂ e RuCl₃.xH₂O à análise de XPS. Segundo a autora, devido à característica higroscópica desses cloretos, não foi possível obter o elevado vácuo necessário para essa análise.

A Tabela 3.6 apresenta as energias de ligação obtidas para elementos presentes nos catalisadores de Ni/Al₂O e Ru/Al₂O₃ preparados com pH de impregnação igual a 8.

Tabela 3.5 - Energias de ligação de referência para elementos de prováveis componentes dos catalisadores

Elemento	Espécie	Energia de ligação* (eV)
Ni 2p ^{3/2}	Ni ⁰	852,1 a 852,8
	NiO	853,5 a 855,8
	Ni(OH) ₂	855,6 a 856,4
	NiCl ₂	856,1 a 856,5
Ru 3d ^{5/2}	Ru ⁰	280
	RuO ₂	280,7 a 280,9
	RuCl ₃	281,8
	RuO ₃	282,3
	Ru(OH) ₃	não encontrada
	RuO ₄	283,3
Cl 2p ^{3/2}	NiCl ₂	197,9 a 199,2
	RuCl ₃	não encontrada
B 1s	Na ₂ B ₄ O ₇	191,8
	p-ClC ₆ H ₄ B(OH) ₂	191,3
	NaBH ₄	não encontrada

*Fontes url: www.lasurface.com e www.srdata.nist.gov/xps

Tabela 3.6 – Energias de ligação obtidas para elementos presentes em catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃

Catalisador	Energia de ligação (eV)				Espécies prováveis
	Ni 2p ^{3/2}	Ru 3d ^{5/2}	Cl 2p ^{1/2}	B 1s	
Ni/Al ₂ O ₃ 8H	852,2 855,8	---	198,1	n.d.	Ni ⁰ , NiO, Ni(OH) ₂ e NiCl ₂
Ni/Al ₂ O ₃ 8B	855,9	---	198,3	191,3	Ni(OH) ₂ , NiCl ₂ e NaBH ₄
Ru/Al ₂ O ₃ 8B	---	277,4 280,9 283,1	n.d.	n.d.	RuO ₂ RuO ₄ Ru(OH) ₃
Ru/Al ₂ O ₃ 8F	---	281,1	n.d.	n.d.	RuO ₂ e Ru(OH) ₃

n.d. = elemento não detectado no catalisador pelo XPS

Primeiramente, deve-se considerar a possibilidade da formação de hidróxidos dos metais em catalisadores de metais básicos e nobres preparados por impregnação úmida. O ajuste do pH com NaOH durante a impregnação úmida pode resultar na formação do hidróxido do metal, a partir do precursor clorado, conforme a Equação 3.4 para o caso particular do Ru. O NaCl formado é eliminado durante as etapas de filtração e lavagem do catalisador com água.



De um modo geral, a natureza do metal pode ter efeito sobre a formação das espécies durante os tratamentos de redução do catalisador. No caso do sólido Ni/Al₂O₃8H, reduzido sob H₂, o metal pode se encontrar parcialmente sob a forma de Ni⁰, uma vez que a energia de ligação

obtida para o Ni $2p^{3/2}$ (852,2 eV) se encontra no intervalo de referência da Tabela 3.5 para o metal (852,1 a 852,8 eV).

A presença da fase NiO nesse mesmo catalisador Ni/Al₂O₃8H também parece possível, pois o outro valor da energia de ligação obtido para o Ni $2p^{3/2}$ (855,8 eV) corresponde aos valores de referência da Tabela 3.4 (853,5 a 855,8 eV) para esse óxido. Nesse caso, parte do Ni⁰, formado pela redução do catalisador sob H₂, pode ter sofrido uma oxidação durante o processo de passivação do sólido, descrito no Capítulo anterior. SUPPINO (2014) reportou a presença de NiO na superfície de um catalisador de Ni/Al₂O₃ preparado por impregnação úmida e reduzido sob fluxo de H₂.

A energia de ligação igual a 855,8 eV para o Ni $2p^{3/2}$ no catalisador Ni/Al₂O₃8H também se encontra dentro da faixa de 855,6 a 856,4 eV da fase Ni(OH)₂ na Tabela 3.4. Além disso, está muito próxima do limite inferior do intervalo de 856,1 a 856,5 eV, correspondente ao NiCl₂ (Tabela 3.5). A presença desse precursor clorado é reforçada pela energia de ligação obtida para o Cl $2p^{1/2}$ de 198,1 eV, que está no intervalo de 197,9 a 199,2 eV na Tabela 3.5.

No caso do catalisador Ni/Al₂O₃8B, reduzido em fase líquida com o agente NaBH₄, os resultados da Tabela 3.5 indicam a ausência da energia de ligação do Ni $2p^{3/2}$ para Ni⁰ (852,1 a 852,8 eV) da Tabela 3.5. Portanto, o único valor obtido de 855,9 eV leva a considerar uma possível coexistência das fases Ni(OH)₂ e NiCl₂, sendo pouco provável a presença de NiO nesse catalisador, uma vez que não ocorreu a formação de Ni⁰.

Tal interpretação, para as fases presentes no catalisador Ni/Al₂O₃8B, é suportada pelos resultados obtidos por ZANUTELLO (2013), que empregou a técnica de XPS para estudar catalisadores de Ni/C preparados por impregnação úmida. A autora propõe que no caso da redução em fase líquida com o agente H₂CO, não há formação de Ni⁰ e NiO, podendo-se ter a presença das fases Ni(OH)₂ e NiCl₂.

A consideração da presença do precursor NiCl₂ no catalisador Ni/Al₂O₃8B também encontra sustentação no valor da energia de ligação obtido para o Cl $2p^{1/2}$ (198,3 eV), que está dentro do intervalo de referência (197,9 a 199,2 eV) da Tabela 3.4. Cabe observar que a presença de Cl nesse catalisador não foi detectada através da análise de EDX, o que pode ser devido a uma pequena quantidade do elemento no sólido, bem como à maior especificidade da técnica de XPS para a análise química de superfícies.

A energia de ligação obtida para o B 1s (191,3 eV) no catalisador Ni/Al₂O₃8B (Tabela 3.5) é próxima dos valores de referência para espécies contendo esse elemento, tais como Na₂B₄O₇ (191,8 eV) e p-ClC₆H₄B(OH)₂ (191,3 eV) na Tabela 3.4. Conforme mencionado anteriormente, tal resultado revela a presença do elemento B nesse catalisador, o qual pode estar sob a forma do próprio agente redutor NaBH₄ ou de outros compostos.

Por sua vez, para os catalisadores Ru/Al₂O₃8B e Ru/Al₂O₃8F analisados, obteve-se energias de ligação respectivamente iguais a 280,9 eV e 281,1 eV para o Ru 3d^{5/2} (Tabela 3.6), que são muito próximas à da fase RuO₂ (280,7 a 280,9 eV) na Tabela 3.5. A presença desse óxido pode ser devida a uma oxidação de Ru⁰ (formado durante a redução em fase líquida), ocorrida no momento da exposição dos catalisadores ao ar.

Para o catalisador Ru/Al₂O₃8B, reduzido com NaBH₄, além da presença da fase RuO₂, a energia de ligação igual a 283,1 eV (Tabela 3.6) indica a existência do óxido RuO₄, ausente no sólido Ru/Al₂O₃8F, reduzido com H₂CO.

SUPPINO (2010) reportou que num catalisador de Ru/Al₂O₃ preparado por impregnação úmida e reduzido com H₂CO, o metal poderia estar presente tanto na forma de Ru⁰, quanto na forma de óxidos (RuO₂ e RuO₃).

Valores de energia de ligação correspondentes ao Ru 3d^{5/2} nas fases Ru⁰ (280 eV) e RuCl₃ (281,8 eV), assim como ao Cl 2p, não foram obtidos no caso de ambos os catalisadores Ru/Al₂O₃8B e Ru/Al₂O₃8F. A ausência de Cl nesses sólidos está de acordo com os resultados obtidos através da análise química realizada por EDX (Tabela 3.4).

Segundo SPINACÉ (2003), a redução do Ru pelo agente NaBH₄ se dá conforme a Equação 3.5, seguinte.



Para as condições do presente estudo, o hidróxido Ru(OH)₃ pode reagir segundo a Equação 3.5, levando à formação de pequenas partículas de Ru⁰, cuja superfície pode ser oxidada a RuO₂, quando da exposição do catalisador ao ar. Assim, uma camada desse óxido recobriria as partículas de Ru⁰, que não poderia ser detectado, portanto, por técnicas de superfície como o XPS.

Os agentes redutores NaBH_4 e H_2CO provavelmente não conseguem reduzir toda a quantidade de $\text{Ru}(\text{OH})_3$ formada durante a impregnação úmida. Portanto, espera-se que esse hidróxido esteja presente nos catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8B}$ e $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8F}$. Se assim for, a energia de ligação correspondentes ao $\text{Ru } 3d^{5/2}$ na fase $\text{Ru}(\text{OH})_3$, não encontrada na literatura, pode ser próxima ao do óxido RuO_2 (280,7 a 280,9 eV).

Assim como no presente estudo, ZANUTELLO (2013) não observou a presença de Ru^0 no caso de catalisadores de Ru/C preparados por impregnação úmida e reduzidos com NaBH_4 ou H_2CO . A autora propõe a presença das espécies RuO_3 , RuCl_3 e $\text{Ru}(\text{OH})_3$ nesses catalisadores, onde a presença da fase RuO_3 , ao invés de RuO_2 , pode ser devida à natureza da superfície do suporte de carvão ativado, onde se encontram diversas espécies oxigenadas. Da mesma forma, a presença da espécie RuCl_3 , não observada nos catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8B}$ e $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8F}$, pode ser um indicativo de uma maior retenção de cloretos pelo carvão ativado.

Deve-se observar que para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8B}$, obteve-se um valor atípico para a energia de ligação do $\text{Ru } 3d^{5/2}$, igual a 277,4 eV (Tabela 3.5). Em geral, os valores para a energia de ligação do $\text{Ru } 3d^{5/2}$ disponíveis na literatura se encontram entre 280 e 284 eV.

Na Tabela 3.7, pode-se observar que as razões atômicas Cl/metal e metal/Al obtidas por XPS para catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 3.7 – Razões atômicas Cl/metal e metal/Al obtidas por XPS

Catalisador	Razão atômica	
	Cl/M	M/Al
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8H}$	0,38	0,09
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8B}$	0,04	0,26
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8B}$	0,00	0,08
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8F}$	0,00	0,06

M = metal (Ni ou Ru)

A razão Cl/Ni para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8H}$ (0,38) é muito maior que para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8B}$ (0,04). Tal resultado reforça a suposição da presença do precursor NiCl_2 nos

catalisadores de Ni/Al₂O₃ preparados por impregnação úmida, sendo o agente redutor NaBH₄ mais eficaz para a eliminação do Cl que o tratamento de redução sob fluxo de H₂.

No caso dos catalisadores Ru/Al₂O₃8B e Ru/Al₂O₃8F, a análise de XPS indica a ausência total de Cl nesses sólidos. Tais resultados de XPS estão de acordo com aqueles obtidos por EDX (Tabela 3.4), apresentados anteriormente.

Já as razões M/Al são maiores com o XPS que com o EDX, o que pode ser devido ao fato de que a técnica de XPS analisa as primeiras camadas da superfície, onde se localiza o metal. Os resultados de EDX e XPS são concordantes, em geral, exceto no caso do catalisador Ni/Al₂O₃8B, cuja razão M/Al relativamente elevada pode ser devida a um aglomerado do metal na região analisada.

3.1.6 – Estudo da formação das fases ativas

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) permite estudar a natureza de espécies presentes em sólidos (óxidos, cloretos, hidróxidos, etc.), bem como a formação das fases ativas de catalisadores sólidos. O consumo de H₂ durante a TPR, juntamente com a temperatura em que este ocorre, são parâmetros que fornecem informações sobre a natureza e a redutibilidade de espécies presentes no catalisador, que podem ser importantes no processo de formação da fase ativa do sólido. Perfis de TPR obtidos para catalisadores de Ni/Al₂O₃, preparados com pH de impregnação igual a 8, são apresentados na Figura 3.5. Nos perfis apresentados, as escalas de consumo de H₂ são as mesmas, de modo a possibilitar comparações quantitativas.

O perfil do catalisador Ni/Al₂O₃8H (Figura 3.5.a), reduzido a 773 K (500 °C) sob fluxo de H₂, apresenta apenas um pequeno pico de consumo de H₂, cujo máximo se encontra à temperatura de 509 K (236 °C). De acordo com os resultados de XPS e EDX obtidos para esse catalisador, o metal pode estar sob as formas não redutível de Ni⁰, e redutíveis de NiO, NiCl₂ e Ni(OH)₂. Portanto, o pequeno pico no perfil do catalisador Ni/Al₂O₃8H pode corresponder a uma das espécies redutíveis. Por outro lado, o baixo consumo de H₂ leva a crer que o metal se encontra principalmente sob a forma de Ni⁰.

SUPPINO (2014) obteve um perfil de TPR semelhante aquele da Figura 3.5.a, estudando um catalisador de Ni/Al₂O₃ preparado por impregnação úmida em pH igual a 10. Nesse estudo, porém, o catalisador foi primeiramente reduzido em fase líquida com H₂CO e depois a 773 K

(500 °C) sob fluxo de H₂. O autor atribuiu o pico único de consumo de H₂, em torno de 520 K (247 °C), à redução de NiO.

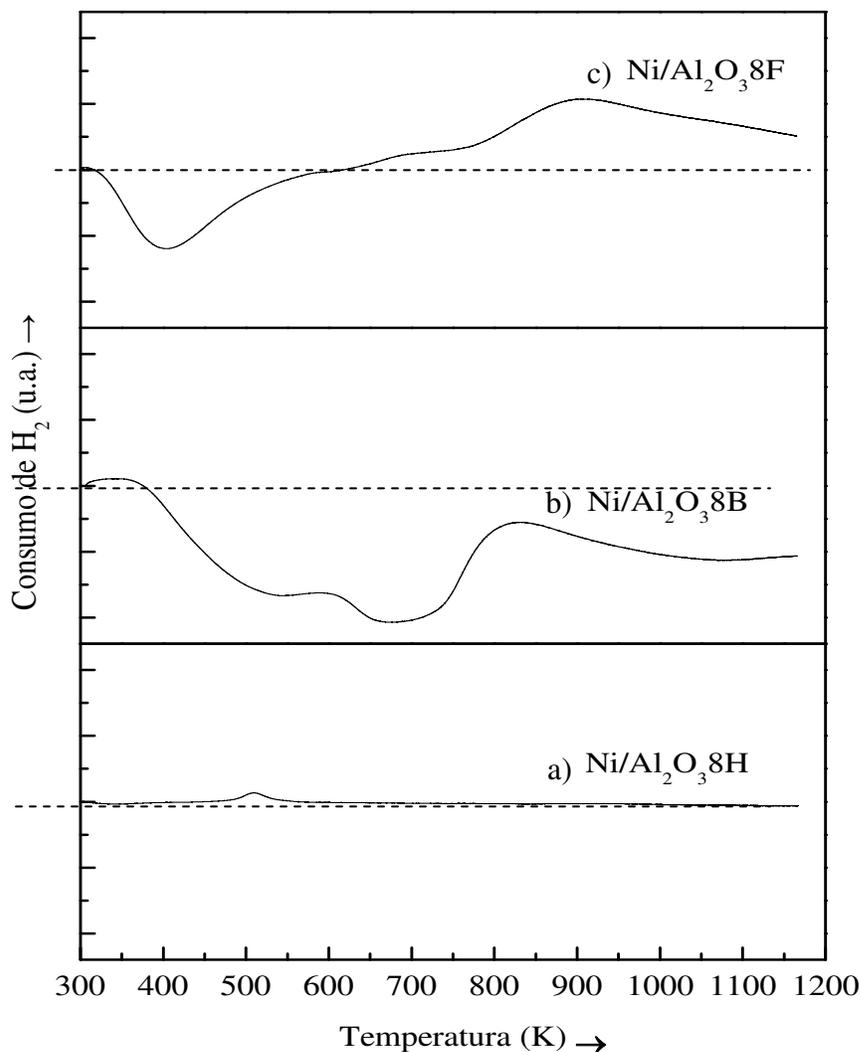


Figura 3.5 – Perfis de TPR para catalisadores de Ni/Al₂O₃

Já no perfil de TPR do catalisador Ni/Al₂O₃8B (Figura 3.5.b), reduzido em fase líquida com o agente NaBH₄, não se observa nenhum pico de consumo de H₂, mas a presença de picos negativos, que podem corresponder à liberação de H₂ pela amostra. Esse fenômeno pode ser devido à decomposição do agente redutor NaBH₄ presente no catalisador, ou de compostos formados a partir desse agente, durante o processo de impregnação úmida. Cabe observar que os resultados de XPS (Tabela 3.6) indicam a presença de boro no catalisador Ni/Al₂O₃8B,

reforçando a hipótese da presença de espécies à base desse elemento, que não foram eliminadas durante o processo de filtração e lavagem do sólido.

No perfil de TPR do catalisador Ni/Al₂O₃8F (Figura 3.5.c), reduzido em fase líquida com o agente H₂CO, observa-se também um pico negativo entre aproximadamente 350 K (77 °C) e 600 K (327 °C), cujo mínimo está cerca de 400 K (127 °C). Esse pico pode corresponder à dessorção e decomposição do agente redutor H₂CO, que não foi totalmente eliminado da amostra durante o processo de filtração e lavagem do sólido.

Um pico largo de consumo de H₂ também é observado no perfil de TPR do catalisador Ni/Al₂O₃8F (Figura 3.5.c). Tal pico tem início a aproximadamente 650 K (377 °C) e se estende além de 1.150 K (877 °C), com máximo em torno de 900 K (627 °C). Tal pico pode corresponder à redução de NiO e de aluminatos do tipo NiAl₂O₄, formados sobre o suporte Al₂O₃ durante a TPR, a partir da redução das espécies NiCl₂ e Ni(OH)₂.

SUPPINO (2014) obteve um perfil de TPR semelhante ao da Figura 3.5.c, quando estudou um catalisador de Ni/Al₂O₃ preparado por impregnação úmida em pH igual a 10 e reduzido com H₂CO. O autor sugeriu que uma queda contínua da linha de base do perfil de TPR seria devida à dessorção de H₂CO pela amostra.

A Figura 3.6 apresenta os perfis de TPR obtidos para catalisadores de Ru/Al₂O₃.

O perfil de TPR do catalisador Ru/Al₂O₃8H (Figura 3.6.a) apresenta dois picos de redução. Um primeiro pico menor a baixa temperatura, com máximo a 340 K (67 °C), e um segundo pico maior a temperatura mais elevada de 550 K (277 °C).

SUPPINO (2014) obteve um perfil de TPR semelhante aquele da Figura 3.6.a, estudando um catalisador de Ru/Al₂O₃ preparado por impregnação úmida em pH igual a 10. Nesse estudo, porém, o catalisador foi primeiramente reduzido em fase líquida com H₂CO e depois a 573 K (300 °C) sob fluxo de H₂.

O autor atribuiu o pico maior, em torno de 524 K (251 °C), à redução de espécies de óxido de Ru formadas a partir do Ru⁰, quando da exposição do catalisador ao ar ambiente. Por sua vez, o pico menor, com máximo a aproximadamente 338 K (65 °C), foi associado à redução de hidróxido de Ru, que pode ter sido formado através de uma hidratação dos óxidos do metal, quando do contato do catalisador com a umidade do ar.

O perfil de TPR do catalisador Ru/Al₂O₃8B (Figura 3.6.b), reduzido com o agente NaBH₄, também apresenta um pico de consumo de H₂ a baixa temperatura, com máximo a 365 K

(92 °C), que pode ser devido à redução de $\text{Ru}(\text{OH})_3$. O outro pico de consumo de H_2 , a uma temperatura mais elevada, tem um máximo a 469 K (196 °C) e pode corresponder à redução de RuO_2 presente no catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8B}$, conforme sugerem os resultados de XPS (Tabela 3.6).

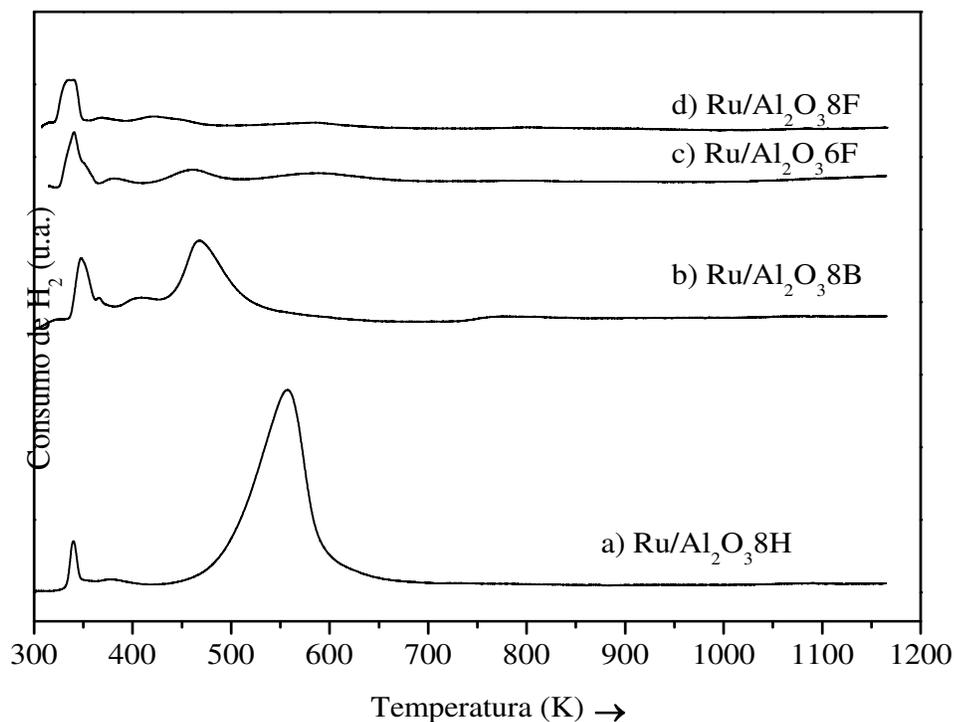


Figura 3.6 – Perfis de TPR para catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$

FAN *et al.* (2008) estudaram a hidrogenação seletiva do benzeno sobre catalisadores de $\text{RuCoB}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reduzidos com NaBH_4 . Os autores verificaram que para um catalisador com elevado teor de Co, o perfil de TPR apresentou dois picos de consumo de H_2 : um pico de menor intensidade a 370 K (97 °C) foi atribuído à redução de RuO_2 , enquanto um pico principal a 393 K (120 °C) foi associado a uma suposta redução do óxido RuO_3 .

Em relação aos catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzidos com H_2CO , observa-se uma semelhança entre os perfis de TPR dos catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{6F}$ (Figura 3.6.c) e $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8F}$ (Figura 3.6.d). Ambos os perfis apresentam pequenos picos de consumo de H_2 a baixa temperatura, cujos máximos se encontram respectivamente a 341 K (68 °C) e 336 K (63 °C), que podem corresponder à redução da fase $\text{Ru}(\text{OH})_3$.

SUPPINO *et al.* (2013) empregaram a técnica de TPR para estudar catalisadores de $\text{Ru}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Ru/CeO_2 , preparados por impregnação úmida e reduzidos em fase líquida com H_2CO . Os

perfis de TPR de ambos os catalisadores apresentaram um pico de consumo de H₂ a baixa temperatura, cujos máximos se encontravam, respectivamente, a 321 K (48 °C) e 324 K (53 °C). Os autores atribuíram tais picos à redução de Ru(OH)₃.

Nos perfis de TPR de ambos os catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos com H₂CO, observa-se também um pequeno pico largo, quase imperceptível, cujo máximo está em torno de 460 K (187 °C) no perfil de TPR do catalisador Ru/Al₂O₃6F (Figura 3.7.c) e a 420 K (147 °C) no perfil de Ru/Al₂O₃8F (Figura 3.7.d). Esses picos podem estar relacionados à redução da fase RuO₂, possivelmente presente no catalisador Ru/Al₂O₃8F, conforme indicam os resultados da análise de XPS (Tabela 3.6).

Portanto, os resultados obtidos por TPR indicam que o aumento do pH de impregnação de 6 para 8 praticamente não influencia a formação da fase ativa do catalisador de Ru/Al₂O₃ reduzido com H₂CO.

Uma comparação entre os picos de consumo de H₂, atribuídos à redução de RuO₂ nos perfis de TPR dos catalisadores Ru/Al₂O₃, sugere que a redução a 573 K (300 °C) sob H₂ conduz à formação de grande quantidade desse óxido. Já no caso da redução com NaBH₄, a formação de RuO₂ seria menor, sendo muito pequena para a redução do catalisador com H₂CO. Tal fenômeno pode estar relacionado ao tamanho de partícula metálica, sendo que as partículas menores de Ru⁰, obtidas pela redução com H₂CO, seriam mais difíceis de serem oxidadas.

Os consumos de H₂ correspondentes aos picos nos perfis de TPR dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ se encontram reunidos na Tabela 3.8. Para o cálculo da massa de Ru presente na amostra, considerou-se a fração mássica nominal de 5 % para o metal.

Tabela 3.8 – Consumo de H₂ a partir dos perfis de TPR de catalisadores de Ru/Al₂O₃

Catalisador	N _{H2} (μmol)		m _{Ru} (mg)	N _{H2} /m _{Ru} (μmol/mg _{Ru})	
	(1)	(2)		(1)	(2)
Ru/Al ₂ O ₃ 8H	11 ⁽¹⁾	116 ⁽²⁾	2,1	5,2 ⁽¹⁾	55 ⁽²⁾
Ru/Al ₂ O ₃ 8B	21 ⁽¹⁾	59 ⁽²⁾	2,6	8,1 ⁽¹⁾	23 ⁽²⁾
Ru/Al ₂ O ₃ 6F	29		2,5	12	
Ru/Al ₂ O ₃ 8F	27		2,3	12	

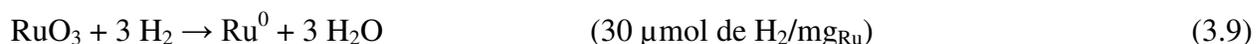
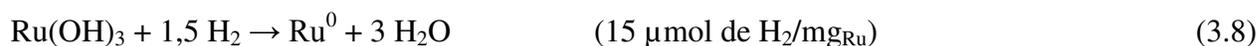
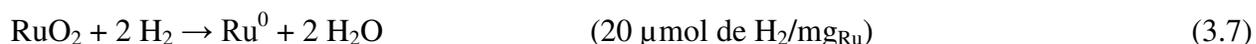
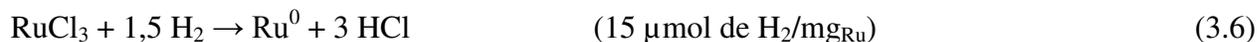
N_{H2} = número de mols de H₂ nas CNTP

m_{Ru} = massa de Ru na amostra

⁽¹⁾ pico a baixa temperatura

⁽²⁾ pico a alta temperatura

Picos de consumo de H₂ em perfis de TPR de catalisadores de Ru/Al₂O₃, preparados a partir do precursor RuCl₃, podem ser devidos à redução de espécies cloradas (RuCl₃), óxidas (RuO₂ e RuO₃) ou sob a forma de hidróxido Ru(OH)₃, conforme o procedimento de impregnação utilizado na preparação. As equações químicas e os respectivos consumos estequiométricos de H₂ para a redução de algumas espécies de Ru são apresentados a seguir.



Os resultados da Tabela 3.8 mostram que o consumo de H₂, referente ao pico de baixa temperatura no perfil de TPR do catalisador Ru/Al₂O₃8H (5,2 μmol de H₂/mg_{Ru}), reduzido sob fluxo de H₂, pode corresponder à redução da fase Ru(OH)₃, conforme a Equação 3.8 (15 μmol de H₂/mg_{Ru}).

No entanto, o consumo de H₂, referente ao pico de alta temperatura no perfil desse catalisador Ru/Al₂O₃8H (55 μmol de H₂/mg_{Ru}), é muito maior que aqueles correspondentes à redução das fases oxidas RuO₂ (20 μmol de H₂/mg_{Ru}) ou RuO₃ (30 μmol de H₂/mg_{Ru}), respectivamente segundo as Equações 3.7 e 3.9. Tal resultado leva a considerar uma possível oxidação profunda do metal, induzida pela redução sob H₂ seguida pela exposição do catalisador ao ar. Em seus compostos, o Ru apresenta diferentes estados de oxidação, alcançando inclusive o estado +8 no caso do óxido RuO₄, fortemente oxidante.

No caso do catalisador Ru/Al₂O₃8B reduzido com NaBH₄, os resultados da Tabela 3.8 mostram que o consumo de H₂, referente ao pico de baixa temperatura no perfil de TPR (8,1 μmol de H₂/mg_{Ru}), pode corresponder à redução da fase Ru(OH)₃ (15 μmol de H₂/mg_{Ru}), o que está de acordo com o resultado da análise de XPS (Tabela 3.6).

Por sua vez, o consumo de H₂, referente ao pico de alta temperatura no perfil desse catalisador Ru/Al₂O₃8B (23 μmol de H₂/mg_{Ru}), sugere uma possível coexistência de diferentes

espécies de óxido do metal. Os resultados da análise de XPS (Tabela 3.6) indicam a presença dos óxidos RuO₂ e RuO₄ nesse sólido.

Já os consumos de H₂, referentes ao pico de baixa temperatura nos perfis dos catalisadores Ru/Al₂O₃6F e Ru/Al₂O₃8F, ambos reduzidos com H₂CO, são idênticos (12 μmol de H₂/mg_{Ru}). Tais consumos podem corresponder à redução da fase Ru(OH)₃ (15 μmol de H₂/mg_{Ru}), sendo que a diferença entre esses valores sugere a presença de Ru⁰ nesses catalisadores, não detectada através da análise de XPS (Tabela 3.6).

Portanto, os resultados obtidos com a técnica de TPR levam a considerar a ocorrência de uma oxidação profunda do metal no catalisador de Ru/Al₂O₃ reduzido sob fluxo de H₂. Tal oxidação parece ser menos intensa no caso do agente redutor NaBH₄, sendo muito pequena para a redução com H₂CO. Para esse agente redutor, um pH de impregnação igual ou maior ao do ponto isoelétrico do suporte, praticamente não influencia a formação da fase ativa.

3.2 - Desempenho catalítico na hidrogenação do tolueno

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para os desempenhos dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ na reação de hidrogenação do tolueno em fase líquida. Tais resultados possibilitaram estudar a influência de condições de preparação dos catalisadores, notadamente do pH de impregnação e do agente redutor (H₂, NaBH₄ e H₂CO) sobre o desempenho catalítico. Além disso, os resultados permitiram avaliar os efeitos da natureza do metal ativo (Ni e Ru) e do suporte empregado (α-Al₂O₃ e γ-Al₂O₃).

Para tanto, determinou-se a conversão do reagente (tolueno) ao longo do tempo de reação, assim como o rendimento do produto intermediário (metilcicloexeno) e a taxa inicial de reação, conforme equações e procedimentos apresentados no Capítulo II.

3.2.1 – Desempenhos dos catalisadores de Ni/Al₂O₃

Para os catalisadores de Ni/Al₂O₃ estudados, o metilcicloexano foi o único produto obtido durante a reação de hidrogenação do tolueno, não tendo sido observada a formação do

intermediário metilcicloexeno.

A Figura 3.7 apresenta, a título ilustrativo, a evolução da concentração de tolueno ao longo da reação, obtida com catalisadores de Ni/Al₂O₃ reduzidos com H₂CO, para diferentes valores de pH de impregnação.

Os resultados revelam que, para os catalisadores Ni/Al₂O₃4F e Ni/Al₂O₃6F, a concentração de tolueno pouco diminui ao longo da reação. Já no caso do catalisador Ni/Al₂O₃8F, verifica-se a existência de um maior consumo de tolueno, até cerca de 100 min de reação. Tais resultados indicam uma tendência de aumento de atividade catalítica com o pH de impregnação, para catalisadores de Ni/Al₂O₃.

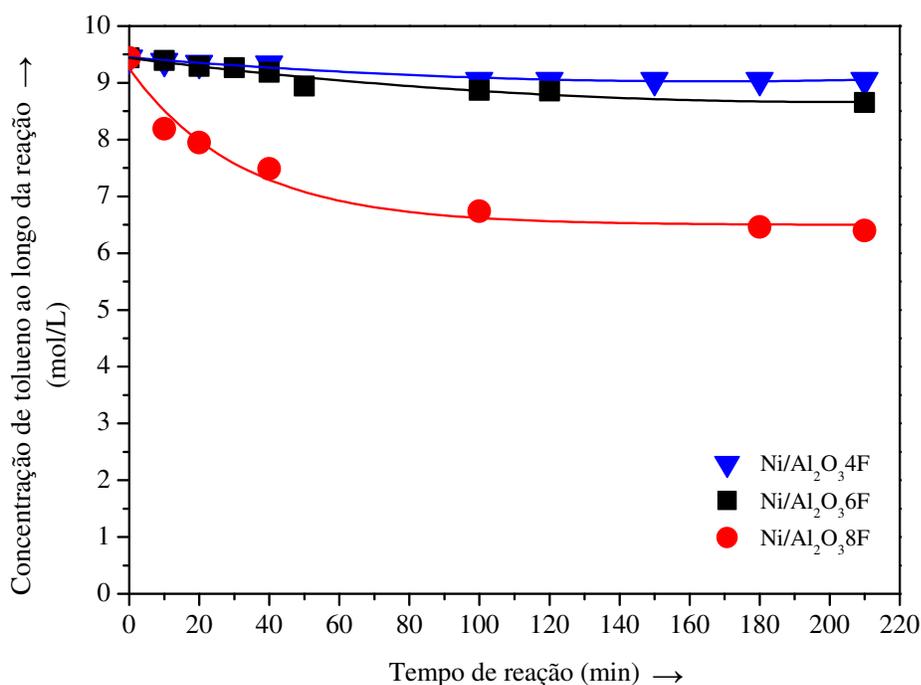


Figura 3.7 - Influência do pH de impregnação sobre a concentração de reagente para catalisadores de Ni/Al₂O₃ reduzidos com H₂CO

A baixa atividade do catalisador Ni/Al₂O₃4F pode ser devida ao baixo teor de metal obtido com EDX (Tabela 3.4) para esse sólido (1,2 %), em relação aos teores metálicos dos sólidos Ni/Al₂O₃6F (5,5 %) e Ni/Al₂O₃8F (6,0 %).

No entanto, a elevada razão atômica Cl/Ni (Tabela 3.4) nos catalisadores Ni/Al₂O₃4F (0,57 %) e Ni/Al₂O₃6F (0,28 %), em relação ao sólido Ni/Al₂O₃8F (0,14 %), sugere uma grande

quantidade do precursor NiCl_2 nesses catalisadores. Isso pode explicar a baixa atividade observada para ambos, uma vez que houve pouca formação de hidróxido durante a impregnação.

Por outro lado, o maior consumo de reagente com o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8F}$ pode estar relacionado a uma maior formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durante a impregnação úmida, conforme sugere o menor teor de Cl obtido com EDX (Tabela 3.4) para esse sólido (0,5 %), comparativamente ao catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{6F}$ (0,9 %).

A Tabela 3.9 apresenta os valores da taxa inicial de reação (r_0) e conversão final de tolueno (X_f), obtida após 2 h de reação, para os catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudados.

Tabela 3.9 - Desempenhos dos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na hidrogenação do tolueno

Catalisador	$r_0^{(1)}$	$X_f^{(2)} (\%)$
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{6H}$	2	0,2
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8H}$	3	0,5
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{6B}$	4	0,7
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8B}$	5	1,1
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{4F}$	18	4,0
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{6F}$	20	8,4
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8F}$	181	29
Ni Raney	0	0,1

¹ r_0 = taxa inicial de reação ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)

² X_f = conversão final de tolueno (obtida após 2 horas de reação)

Os catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{6H}$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8H}$, ambos reduzidos a 773 K (500 °C) sob fluxo de H_2 , apresentam baixas taxas iniciais de reação e levam às menores conversões finais, dentre os catalisadores estudados. Conforme sugerem os resultados de XPS (Tabela 3.6) e TPR (Figura 3.6), o Ni se encontraria principalmente reduzido no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{8H}$. Tal condição pode não ser favorável para a atividade catalítica, o que está de acordo com a falta de atividade observada para o catalisador de referência de Ni Raney (Tabela 3.9), praticamente formado por Ni^0 .

A baixa atividade de um catalisador de Ni/Al₂O₃, reduzido a 773 K (500 °C) sob fluxo de H₂, também foi observada por SUPPINO (2014), que obteve uma taxa inicial de hidrogenação do tolueno igual a 1,3 mmol.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹.

Apesar dos resultados indicarem que uma redução direta sob fluxo de H₂ não favorece a atividade dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ preparados por impregnação úmida, tratamentos de calcinação, realizados antes da redução, podem ser necessários para obter melhores desempenhos catalíticos.

Pelo exposto, os resultados mostram que não há efeito do pH de impregnação sobre a atividade catalítica dos sólidos de Ni/Al₂O₃ reduzidos sob H₂.

Os catalisadores Ni/Al₂O₃6B e Ni/Al₂O₃8B, ambos reduzidos com NaBH₄, também apresentam taxas iniciais de reação muito baixas e próximas, sugerindo a ausência de efeito do pH de impregnação para esse agente redutor. Isto pode ser devido à presença do elemento boro no catalisador, detectado por XPS no caso do sólido Ni/Al₂O₃8B (Tabela 3.6). Tal consideração está de acordo com a elevada atividade do catalisador Ni/Al₂O₃8F (Tabela 3.9), preparado nas mesmas condições do sólido Ni/Al₂O₃8B, mas reduzido com H₂CO ao invés do agente NaBH₄.

No caso dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ reduzidos com H₂CO, verifica-se um aumento de atividade e da conversão final de tolueno com o pH de impregnação. Conforme exposto anteriormente, o aumento de atividade pode ser devido à maior fixação do metal, mas principalmente a uma maior formação de hidróxido do tipo Ni(OH)₂.

Em relação à natureza do agente redutor, verifica-se uma forte influência do mesmo sobre a atividade dos catalisadores de Ni/Al₂O₃. Conforme se pode observar na Tabela 3.9, o catalisador Ni/Al₂O₃8F reduzido com H₂CO é muito mais ativo que os catalisadores Ni/Al₂O₃8H e Ni/Al₂O₃8B, respectivamente reduzidos com H₂ e NaBH₄.

3.2.2 – Desempenhos dos catalisadores de Ru/Al₂O₃

A Tabela 3.10 apresenta os valores da taxa inicial de reação (r_0) e a conversão final de tolueno (X_f), após 2 h de reação, obtidos para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ estudados. Neste caso, além do metilcicloexano, principal produto obtido durante a reação de hidrogenação do tolueno, observou-se também a formação do intermediário metilcicloexeno. Portanto, a Tabela

3.10 contém ainda os valores obtidos para o rendimento máximo de metilcicloexeno ($R_{\text{máx}}$), bem como a conversão de tolueno correspondente a esse rendimento ($X_{\text{máx}}$).

Tabela 3.10 - Desempenhos dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ na hidrogenação do tolueno

Catalisador	$r_0^{(1)}$	$X_f^{(2)}$ (%)	$R_{\text{máx}}^{(3)}$ (%)	$X_{\text{máx}}^{(4)}$ (%)
Ru/Al ₂ O ₃ 6H	200	77	2,7	77
Ru/Al ₂ O ₃ 8H	330	95	2,8	77
Ru/Al ₂ O ₃ 6B	400	97	3,0	46
Ru/Al ₂ O ₃ 8B	380	96	3,7	65
Ru/Al ₂ O ₃ 4F	719	99	5,7	75
Ru/Al ₂ O ₃ 6F	780	99	4,2	60
Ru/Al ₂ O ₃ 8F	710	95	3,3	64
Ru/ α -Al ₂ O ₃ 9F	414	96	3,7	71

¹ r_0 = taxa inicial de reação (mmol.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹)

² X_f = conversão final de tolueno (obtida após 2 horas de reação)

³ $R_{\text{máx}}$ = rendimento máximo de metilcicloexeno

⁴ $X_{\text{máx}}$: conversão de tolueno no rendimento máximo

a) Influência da natureza do metal ativo

Os resultados obtidos mostram que para hidrogenação do tolueno em fase líquida, os catalisadores de Ru/Al₂O₃ (Tabela 3.10) são muito mais ativos que os catalisadores de Ni/Al₂O₃.

A título de ilustração, uma comparação entre o consumo de reagente com o catalisador de Ni/Al₂O₃8F e de Ru/Al₂O₃8F é apresentada na Figura 3.8.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.9, a taxa inicial de reação do catalisador Ni/Al₂O₃8F (181 mmol.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹) é cerca de 25 % daquela apresentada pelo sólido Ru/Al₂O₃8F, igual a 710 mmol.L⁻¹.min⁻¹.g_{cat}⁻¹ (Tabela 3.10). Enquanto uma conversão de apenas 29 % é atingida após 2 h de reação com o catalisador Ni/Al₂O₃6F (Tabela 3.9), o sistema

Ru/Al₂O₃8F (Tabela 3.10) leva a uma conversão de tolueno igual a 95 %. Contudo, tendo em vista o custo muito mais elevado do Ru frente ao do metal básico, estudos visando melhorar o desempenho de catalisadores à base de Ni parecem ser promissores.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por SUPPINO (2014), que também estudou o efeito da natureza do metal sobre o desempenho catalítico na reação de hidrogenação do tolueno em fase líquida, empregando catalisadores preparados por impregnação úmida e reduzidos com H₂CO. O autor constatou que catalisadores de Ru/Al₂O₃ são muito mais ativos que aqueles de Ni/Al₂O₃. Os resultados mostraram ainda que somente os catalisadores de Ru levaram à formação de metilcicloexeno, produto intermediário da hidrogenação.

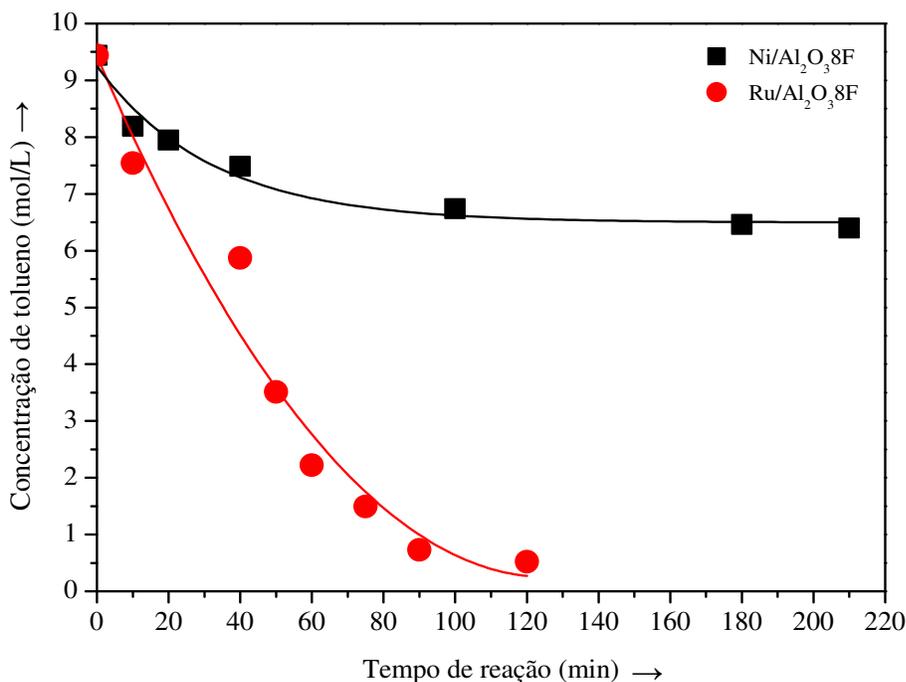


Figura 3.8 - Influência da natureza do metal sobre a concentração de reagente para catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ impregnados a pH 8 e reduzidos com H₂CO

b) Influência do pH de impregnação

A Figura 3.9 apresenta a evolução da concentração de tolueno ao longo da reação, para catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos sob fluxo de H₂.

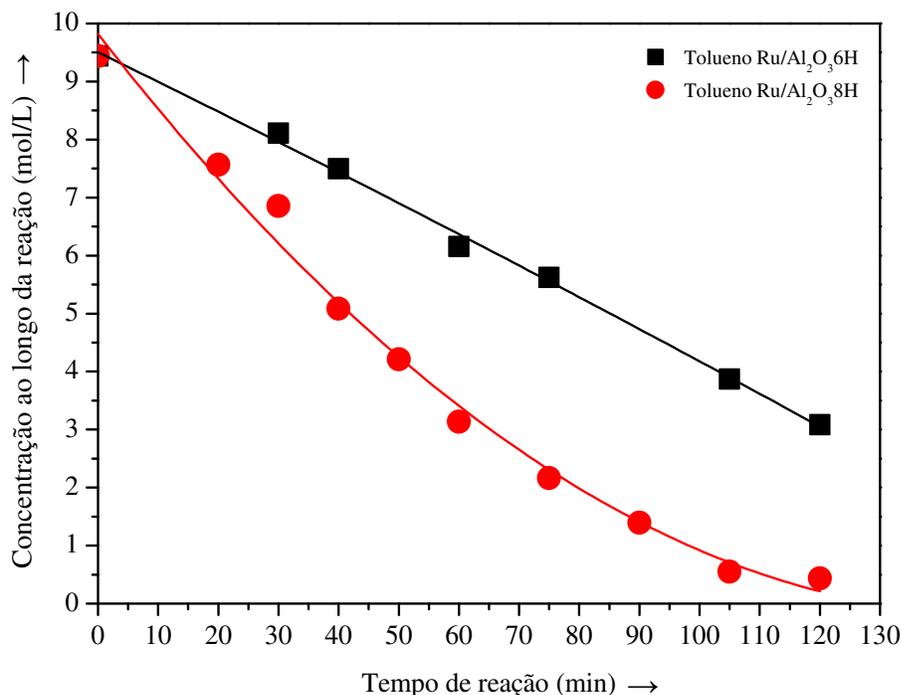


Figura 3.9 - Influência do pH de impregnação sobre a concentração de reagente para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos sob H₂

Como se pode observar pela Figura 3.9, o consumo de reagente com o catalisador Ru/Al₂O₃8H é maior que com o catalisador Ru/Al₂O₃6H, tendo-se taxas iniciais de reação respectivamente iguais a 330 e 200 mmol.L⁻¹.min⁻¹.gcat⁻¹ (Tabela 3.10). De acordo com os dados dessa mesma Tabela, uma conversão final menor (77 %) é obtida após 2 h de reação com o catalisador Ru/Al₂O₃6H, enquanto o sistema Ru/Al₂O₃8H conduz a uma conversão de tolueno de 95 %.

Tal aumento de atividade pode estar relacionado a um maior teor de metal no catalisador Ru/Al₂O₃8H (4,9 %), em relação ao catalisador Ru/Al₂O₃6H (4,0 %), conforme indicam os resultados de EDX (Tabela 3.4).

Portanto, no caso dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos sob H₂, a atividade catalítica aumenta com o pH de impregnação, assim como observado para os catalisadores de Ni/Al₂O₃ reduzidos sob H₂ (Tabela 3.9). Por outro lado, o rendimento máximo de metilcicloexeno, de quase 3 % para ambos os catalisadores Ru/Al₂O₃6H e Ru/Al₂O₃8H (Tabela 3.10), parece não ser influenciado pelo pH de impregnação.

A Figura 3.10 apresenta a evolução da concentração de tolueno ao longo da reação, para catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos com NaBH₄.

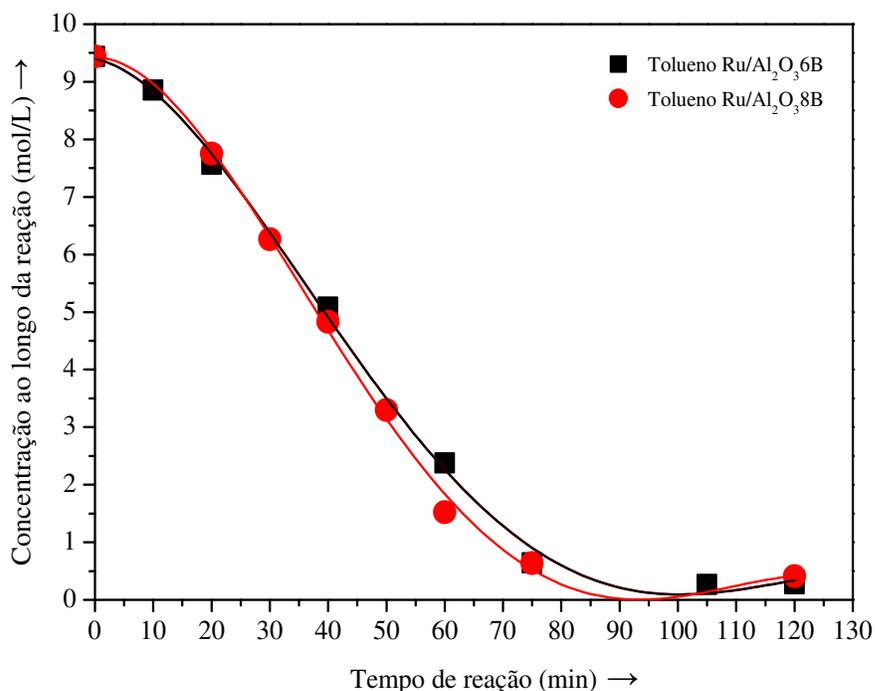


Figura 3.10 - Influência do pH de impregnação sobre a concentração de reagente para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos com NaBH₄

As curvas obtidas para os catalisadores Ru/Al₂O₃6B e Ru/Al₂O₃8B têm um comportamento praticamente igual, sugerindo a ausência de efeito do pH de impregnação sobre a atividade catalítica no caso do agente redutor NaBH₄. Tal ausência desse efeito é confirmada pelos valores da taxa inicial e conversão final apresentados na Tabela 3.10 para esses catalisadores. Essa mesma ausência de efeito do pH de impregnação sobre a atividade foi observada para os catalisadores de Ni/Al₂O₃ reduzidos com NaBH₄ (Tabela 3.9).

Contudo, no caso dos catalisadores Ru/Al₂O₃6B e Ru/Al₂O₃8B, verifica-se que o rendimento máximo ($R_{m\acute{a}x}$) e a conversão máxima ($X_{m\acute{a}x}$) aumentam com o pH de impregnação (Tabela 3.10). Tais resultados sugerem a existência de efeito do pH de impregnação sobre a formação dos sítios ativos de catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos com NaBH₄.

A Figura 3.11 mostra a evolução da concentração de tolueno ao longo da reação, para catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos com H₂CO.

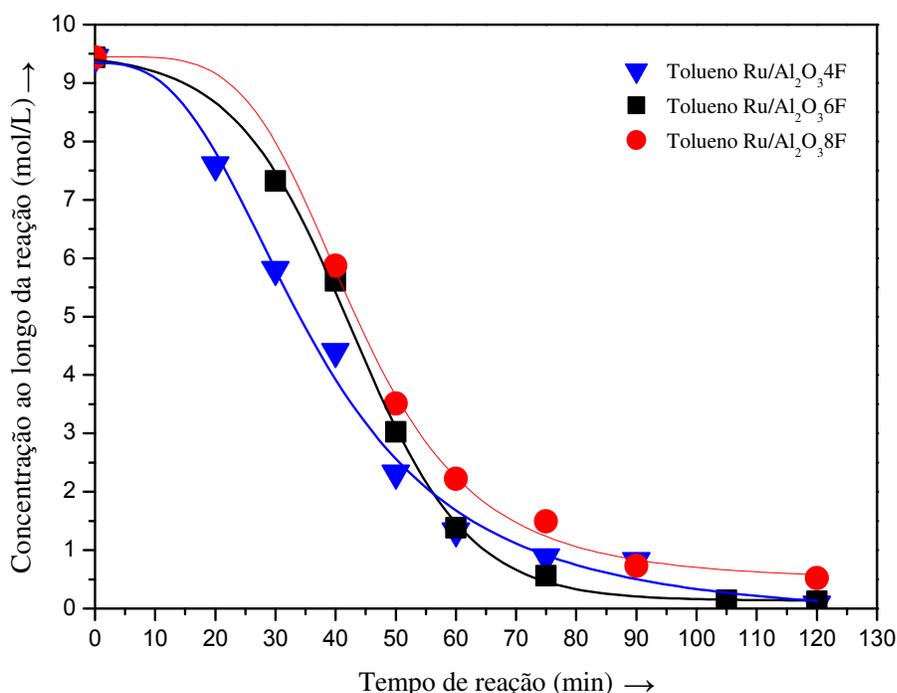


Figura 3.11 - Influência do pH de impregnação sobre a concentração de reagente para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos com H₂CO

As curvas de concentração de tolueno ao longo da reação para os catalisadores Ru/Al₂O₃4F, Ru/Al₂O₃6F e Ru/Al₂O₃8F apresentam comportamentos semelhantes. No entanto, cabe observar que a taxa inicial de reação (Tabela 3.10) obtida para o catalisador Ru/Al₂O₃6F é maior (cerca de 8 %) que aquelas dos sólidos Ru/Al₂O₃4F e Ru/Al₂O₃8F.

O catalisador Ru/Al₂O₃4F apresentou uma baixa taxa inicial de reação, porém um elevado rendimento de metilcicloexeno, o que pode ser devido à perda de metal observada nas análises de EDX (Tabela 3.4).

Sendo assim, o aumento do pH de impregnação de 6 para 8 levou a uma diminuição da taxa inicial de reação, da conversão final e do rendimento máximo de metilcicloexeno.

Para o caso do catalisador Ru/Al₂O₃6F, não foi observada a presença de Cl em sua composição, conforme mostrado nos resultados de EDX (Tabela 3.4). Essa condição torna o

catalisador menos hidrofílico, ou seja, sua permanência dentro da camada de água não é favorecida, fazendo com que ele seja mais ativo, porém menos seletivo. Já o catalisador Ru/Al₂O₃4F apresentou Cl em sua composição (Tabela 3.4), fazendo com que seja mais hidrofílico. Sendo assim, esse sólido é menos ativo, porém mais seletivo.

Para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos com H₂CO, contrariamente ao caso dos catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos com NaBH₄, verifica-se que o rendimento máximo de metilcicloexeno (R_{máx}) diminui com o aumento do pH de impregnação (Tabela 3.10).

Portanto, os resultados obtidos sugerem uma possível influência do pH de impregnação sobre a formação dos sítios ativos de catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos em fase líquida.

c) Influência do agente redutor

Objetivando avaliar a influência da natureza do agente redutor sobre a atividade dos catalisadores de Ru/Al₂O₃, as curvas da concentração de tolueno ao longo da reação, para os sólidos impregnados com pH igual a 6, foram reunidas na Figura 3.12.

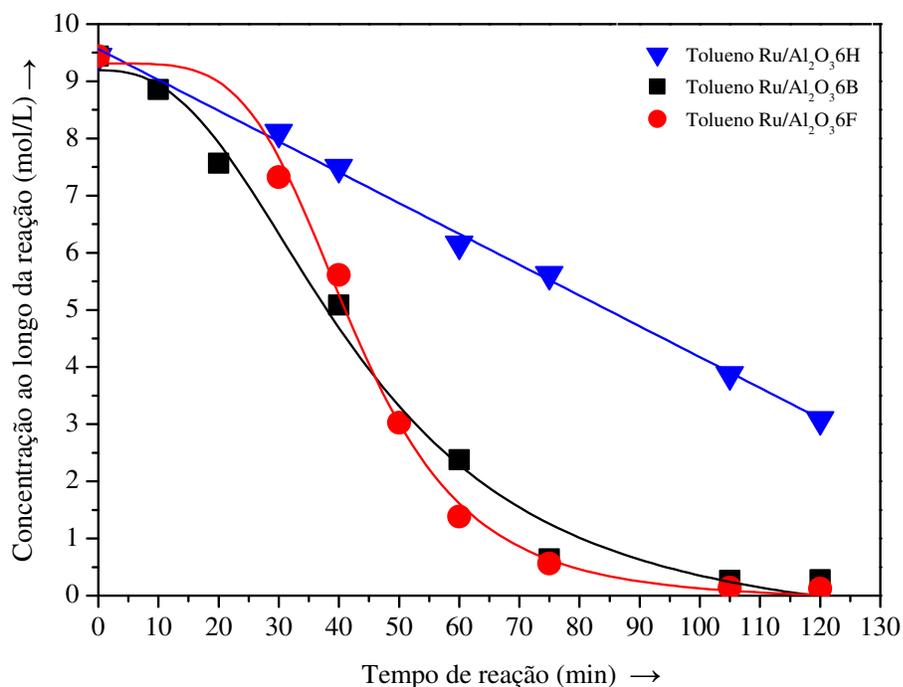


Figura 3.12 - Influência do agente redutor sobre a concentração de reagente para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ impregnados com pH igual a 6

Como se pode observar para o catalisador Ru/Al₂O₃6H reduzido sob H₂, tem-se as maiores concentrações de reagente ao longo da reação, ou seja, as menores conversões. Os resultados da Tabela 3.10 mostram que esse baixo consumo de tolueno é traduzido pela menor taxa inicial de reação (200 mmol.L⁻¹.min⁻¹.gcat⁻¹), tendo-se ainda os menores valores de conversão final (77 %) e rendimento de metilcicloexeno (2,7 %), dentre todos os catalisadores de Ru/Al₂O₃ estudados (Tabela 3.9).

No caso do catalisador Ru/Al₂O₃6B reduzido com NaBH₄, os resultados da Tabela 3.10 mostram que, em relação ao catalisador Ru/Al₂O₃6H reduzido sob H₂, a atividade catalítica aumenta para 400 mmol.L⁻¹.min⁻¹.gcat⁻¹. A conversão final também aumenta significativamente para 97 %, tendo-se um rendimento de metilcicloexeno ligeiramente maior (3,0 %).

Para o catalisador Ru/Al₂O₃6F reduzido com H₂CO, os resultados da Tabela 3.10 indicam que, em relação ao catalisador Ru/Al₂O₃6B reduzido com NaBH₄, a atividade catalítica apresenta um grande aumento, para 780 mmol.L⁻¹.min⁻¹.gcat⁻¹. A conversão final e o rendimento de metilcicloexeno também aumentam, respectivamente para 99 % e 4,2 %.

Tais efeitos do agente redutor sobre a atividade catalítica também são observados para os catalisadores de Ru/Al₂O₃ impregnados com pH igual a 8 (Tabela 3.10), cuja ordem de atividade é a seguinte: Ru/Al₂O₃8F > Ru/Al₂O₃8B > Ru/Al₂O₃8H. Esses três catalisadores apresentaram valores de conversão final praticamente iguais, porém o sólido Ru/Al₂O₃8B se mostra mais seletivo que os demais.

Essa ordem de atividade parece ter relação com a intensidade do pico de consumo de H₂ atribuído ao óxido de Ru nos perfis de TPR dos catalisadores Ru/Al₂O₃8H, Ru/Al₂O₃8B e Ru/Al₂O₃8F (Figura 3.6). Os resultados indicam que quanto maior a intensidade desse pico, ou seja, quanto maior a quantidade de óxido formado, menor é a atividade catalítica obtida.

d) Influência da área superficial específica do suporte

De acordo com RODRIGUES (2008), as características texturais e morfológicas de suportes de Al₂O₃ influenciam o desempenho dos catalisadores de Ru preparados por impregnação incipiente, destinados à hidrogenação do benzeno em fase líquida.

Com o intuito de avaliar os efeitos da área superficial específica do suporte sobre o desempenho de catalisadores de Ru para a hidrogenação do tolueno em fase líquida, suportes de α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃ foram utilizados para preparar catalisadores de Ru pelo método de impregnação úmida, conforme procedimento descrito no Capítulo II.

As preparações foram realizadas com pH de impregnação maior que o pI do suporte. Portanto, para o suporte α -Al₂O₃ (pI = 8,0) adotou-se um pH de impregnação igual a 9, enquanto que no caso da γ -Al₂O₃ (pI = 6,2) utilizou-se um pH igual a 8. Ambos os catalisadores, respectivamente representados como Ru/ α -Al₂O₃9F e Ru/Al₂O₃8F, foram reduzidos durante a impregnação em fase líquida com H₂CO, agente redutor que levou aos melhores desempenhos catalíticos.

A Figura 3.13 apresenta a evolução da concentração de tolueno ao longo da reação para os catalisadores Ru/ α -Al₂O₃9F e Ru/Al₂O₃8F.

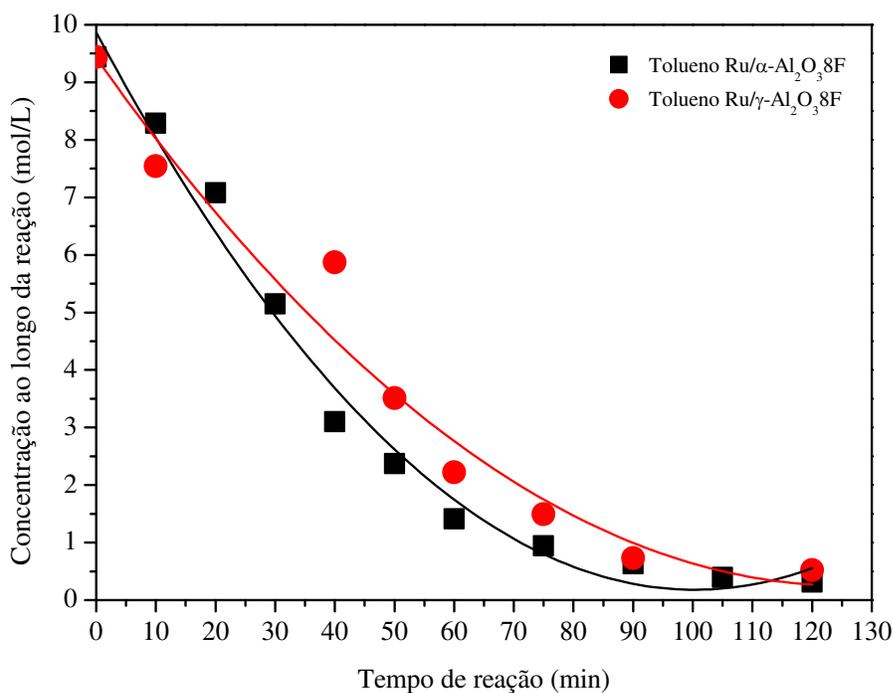


Figura 3.13 - Influência da área superficial específica do suporte sobre a concentração de reagente para catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos com H₂CO

Os resultados apresentados na Tabela 3.10 mostram que o catalisador Ru/Al₂O₃8F

apresenta uma taxa inicial de reação ($710 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) maior que o catalisador Ru/ α - Al_2O_3 9F ($414 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). Tal comportamento pode ser devido à maior área específica do suporte γ - Al_2O_3 , levando a uma maior dispersão do metal ativo.

Conforme RODRIGUES (2008), no caso de catalisadores de Ru/ Al_2O_3 preparados por impregnação incipiente, a taxa inicial de hidrogenação do benzeno em fase líquida é pouco influenciada pela área superficial específica do suporte (Tabela 3.2).

A diferença entre esse comportamento e o observado no presente estudo pode ser devida à natureza distinta dos reagentes (benzeno e tolueno) ou aos diferentes métodos de impregnação utilizados (incipiente e úmida). Já o maior rendimento máximo de metilcicloexeno apresentado pelo catalisador Ru/ α - Al_2O_3 9F pode estar associado à menor área específica do suporte, evitando que o metilcicloexeno formado seja hidrogenado no interior dos poros do catalisador.

Tal efeito de seletividade está de acordo com os resultados de RODRIGUES (2008), que obteve os maiores rendimentos máximos de produto intermediário (cicloexeno) com os catalisadores de Ru de menor área superficial específica, independentemente da natureza do suporte empregado (Al_2O_3 ou Nb_2O_5).

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados obtidos no presente estudo evidenciam que o desempenho de catalisadores de Ni e Ru suportados em Al_2O_3 , destinados à hidrogenação de tolueno em fase líquida, é fortemente influenciado pelo pH de impregnação e mais ainda pela natureza do agente redutor H_2 , boroidreto de sódio (NaBH_4) ou formaldeído (H_2CO), utilizado na preparação desses sólidos através de impregnação úmida.

A seguir, apresentam-se as principais conclusões formuladas com base na caracterização dos sólidos utilizados e nos testes catalíticos realizados.

Ambos os suportes comerciais de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizados para a preparação dos catalisadores, apresentam um caráter anfotérico, possuindo pontos isoelétricos respectivamente iguais a 8,0 (básico) e 6,2 (ácido).

O suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é constituído por partículas com diâmetro médio de 30 μm , apresentando uma área superficial específica de 6 m^2/g e um volume de poros igual a 0,01 cm^3/g . Por sua vez, o suporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta maior diâmetro médio de partícula (58 μm), área superficial específica (94 m^2/g) e volume de poros (0,2 cm^3/g).

A incorporação do metal ao suporte, por meio do procedimento de impregnação úmida, aumenta a área superficial específica dos catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esse mesmo efeito da impregnação também é observado para os catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, exceto no caso do sólido preparado com pH igual ao ponto isoelétrico do suporte e reduzido com H_2CO .

A microscopia eletrônica de varredura não permite observar alterações substanciais na morfologia dos catalisadores, induzidas pelos diferentes valores de pH de impregnação utilizados ou pela natureza do agente redutor empregado. Contudo, pode-se observar que um catalisador de Ru suportado em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta partículas com um formato mais arredondado e uniforme que aqueles suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Os efeitos do pH de impregnação e da natureza do agente redutor sobre os teores de Ni e Ru nos catalisadores são dependentes do tipo de metal.

No caso dos catalisadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o efeito do pH de impregnação sobre o teor de metal se mostra dependente da natureza do agente redutor empregado. Enquanto nenhum efeito do pH é observado para a redução sob fluxo de H_2 , os teores de Ni são menores que o valor

nominal desejado (fração mássica de 5 %) para a redução em fase líquida com o agente NaBH_4 . Já para a redução com H_2CO , o teor de Ni aumenta com o pH de impregnação, obtendo-se um teor muito baixo (1,2 %) para a impregnação conduzida com pH igual a 4, muito menor que o valor de 6,2 obtido para o ponto isoelétrico do suporte.

Já para os catalisadores de $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o efeito do pH de impregnação sobre o teor de metal se mostra independente da natureza do agente redutor empregado. Para o agente redutor H_2CO , um pH de impregnação igual a 4, menor que o ponto isoelétrico do suporte, leva a teor metálico menor que o nominal. Para valores de pH de impregnação iguais a 6 e 8, respectivamente igual e maior que o ponto isoelétrico do suporte, os teores de Ru são muito próximos do valor desejado, com exceção do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que apresenta um teor de metal menor que o nominal.

Os efeitos do pH de impregnação e da natureza do agente redutor sobre os teores de cloro nos catalisadores também se mostram dependentes do tipo de metal.

No caso do Ni, a redução com o agente NaBH_4 leva a uma descloração total, independentemente do pH de impregnação (6 ou 8). Já nos casos da redução sob fluxo de H_2 ou com H_2CO , a descloração, traduzida pela razão atômica Cl/Ni , diminui com o pH de impregnação. Para ambos os agentes redutores H_2 e H_2CO , a descloração total não é alcançada ainda no pH de impregnação igual a 8.

Já para os catalisadores de $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a descloração é total quando o pH de impregnação (6 ou 8) é maior que o do ponto isoelétrico do suporte, independentemente do agente redutor utilizado. No entanto, verifica-se uma quantidade significativa de Cl no catalisador de $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnado com pH igual a 4, muito menor que o valor de 6,2 obtido para o ponto isoelétrico do suporte.

Para os sólidos impregnados com pH igual a 8, a análise química da superfície indica que a redução sob fluxo de H_2 pode levar à formação de Ni^0 no catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que parece não ocorrer no caso da redução com o agente NaBH_4 . A detecção de boro no catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reduzido com NaBH_4 sugere a permanência desse agente no sólido após impregnação.

Os resultados de XPS indicam também que a redução de catalisadores de $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com NaBH_4 ou H_2CO pode levar à formação de Ru^0 , a partir da fase $\text{Ru}(\text{OH})_3$.

Os perfis de TPR dos catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ reduzidos com NaBH₄ e H₂CO reforçam a hipótese da presença desses agentes redutores nos sólidos preparados. Por sua vez, os perfis dos catalisadores de Ru/ γ -Al₂O₃ parecem confirmar a formação de Ru⁰ a partir de Ru(OH)₃.

Na reação de hidrogenação do tolueno em fase líquida, os catalisadores de Ru/Al₂O₃ são muito mais ativos que aqueles de Ni/Al₂O₃, sendo ainda seletivos para a obtenção do produto da hidrogenação parcial do tolueno (metilcicloexeno).

O pH de impregnação e a natureza do agente redutor influenciam os desempenhos catalíticos de maneira diversificada e complexa, sendo fundamentalmente dependentes do tipo de metal.

Em geral, o pH de impregnação praticamente não tem efeito sobre a baixa atividade dos catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ reduzidos sob fluxo de H₂ ou com NaBH₄. No entanto, para o agente redutor H₂CO, verifica-se um expressivo aumento da atividade quando o pH de impregnação aumenta de 6 para 8.

Em relação à natureza do agente redutor, verifica-se uma forte influência do mesmo sobre a atividade dos catalisadores de Ni/Al₂O₃. O catalisador Ni/Al₂O₃ reduzido com H₂CO é muito mais ativo que os catalisadores Ni/Al₂O₃ reduzidos com H₂ e NaBH₄.

No caso dos catalisadores de Ru/ γ -Al₂O₃, o efeito do pH de impregnação é dependente do tipo do agente redutor utilizado. O aumento do pH de impregnação para os catalisadores reduzidos sob fluxo de H₂ leva a um aumento da taxa inicial de reação e da conversão final, porém não exerce efeito sobre o rendimento máximo de metilcicloexeno. Já para os catalisadores reduzidos com NaBH₄, não é verificado nenhum efeito do aumento do pH de impregnação sobre a taxa inicial de reação e a conversão final, porém levou a um aumento do rendimento máximo. E no caso dos catalisadores reduzidos com H₂CO, o catalisador Ru/Al₂O₃4F apresentou uma baixa taxa inicial de reação, mas o aumento do pH de impregnação de 6 para 8 levou a uma diminuição da taxa inicial de reação, da conversão final e do rendimento máximo de metilcicloexeno.

Já o efeito da natureza do agente redutor sobre a atividade e a seletividade dos catalisadores de Ru/ γ -Al₂O₃ segue a ordem: H₂CO > NaBH₄ > H₂, para ambos os valores de pH impregnação utilizados (6 e 8).

O catalisadore de Ru suportados em γ -Al₂O₃ e reduzido com H₂CO é mais ativo que o catalisador suportado em α -Al₂O₃, porém é menos seletivo.

A maior atividade catalítica é obtida com o catalisador de Ru/ γ -Al₂O₃ impregnado em pH igual a 6 e reduzido com o agente H₂CO, enquanto o maior rendimento de metilcicloexeno é observado para esse mesmo catalisador impregnado em pH igual a 4.

Para a realização de trabalhos futuros, sugere-se a continuidade das pesquisas sobre os efeitos da natureza do agente redutor, já que estes mostraram exercer forte influência sobre o desempenho dos catalisadores. Para tanto, outros agentes redutores, tais como a hidrazina, poderão ser avaliados.

Propõe-se também a continuidade dos estudos sobre a preparação de catalisadores de Ni via impregnação úmida, notadamente visando melhorar a estabilidade e o desempenho catalítico dos mesmos. Nesse sentido, catalisadores de Ni poderão ser preparados a partir de precursores de diferente natureza, com diversos teores de metal e utilizando suportes redutíveis, como CeO₂ e TiO₂, e não redutíveis.

A calcinação prévia dos catalisadores de Ni, antes da redução sob fluxo de H₂, também pode influenciar o desempenho catalítico, conforme as condições empregadas. Da mesma forma, a preparação de catalisadores bimetálicos à base de Ni associado a outros metais básicos pode levar à obtenção de resultados promissores.

Por fim, sugere-se também avaliar melhor o efeito da taxa de agitação sobre o desempenho catalítico já que a transferência de massa se torna mais complexa quando é adicionada água ao meio reacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHIDA K., IWASAKI M. Asahi Kasei Kabushiki Kaisha. *Process for Producing Cycloolefin*. US Patent: 5973218, 1999.

ASSIS J. C. R., SANTOS H. C., SOBRINHO E. V., GUIMARÃES P. R. B., PONTES L. A. M., TEIXEIRA L. S. G. Aplicação da matriz de Doehlert para avaliação da influência dos principais componentes da gasolina na octanagem. *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. 2004.

AUGUSTINE R. L. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemistry*. Marcel Dekker: New York, 1996.

BOSSI A., GARBASSI F., ORLANDI A., PETRINI G., ZANDERIGHI L. *Stud. Surf. Sci. Catal.* n. 3, p. 405, 1979.

BRUNELLE J. P. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Pure & Appl. Chem.* n. 50, p. 1211, 1978.

BU, J., PEI Y., GUO P., QIAO M., YAN S., FAN K. Selective hydrogenation of benzene over Ru/SBA-15 catalyst prepared by the “double solvents” impregnation method. *Studies in Surface Science and Catalysis*. n. 165 p. 769, 2007.

CARVALHO C. M. *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al₂O₃: Influência do promotor zinco*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996. Dissertação de Mestrado.

CHUPIN J., GNEP N. S., LACOMBE S., GUISET M. Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation. *Appl. Catal. A*. n. 206, p. 43, 2001

COOPER B. H., DONNIS B. B. L. Aromatic saturation of distillates: an overview. *Applied Catalysis A: General*. n. 137, p. 203, 1996.

DAUZACKER E. R., BELATO D. A. S., PINTO J. C. C. S., MONTEIRO J. L. Metodologia para estimar a hidrogenação de aromáticos em óleo diesel. *Bol. Téc. Petrobrás*. n. 45 p. 330, 2002.

DENG Y., MA Z., WANG K., CHEN J. Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with H₂O₂ over peroxytungstate-organic complex catalysts. *Green Chemistry*. 1999.

DIETZSCH E., CLAUS P., HÖNICKE D. The Partial Gas-Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Supported and Coated Ruthenium Catalysis. *Topics of Catalysis* n. 10, p. 99, 2000.

FAN G. Y., JIANG W. D., WANG J. B., LI R. X., CHEN H., LI X. J. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over RuCoB/ γ -Al₂O₃ without additive. *Catalysis Communications*. n. 10 p. 98, 2008.

FAN G. Y., LI R. X., LI X. J., CHEN H. Effect of organic additives on partial hydrogenation of benzene. *Catalysis Communications*. n. 9 p. 1394, 2008.

GRZECHOWIAK J. R., SZYSZKA I., RYNKOWSKI J., RAJSKI D. Preparation, characterization and activity of nickel supported on silica-titania. *Appl. Catal. A* n. 247, p. 193, 2003.

HRONEC M., CVENGROSOVA Z., KRÁLIK M., PALMA G., CORAIN B. Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Polymer-Suported Ruthenium Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A* n.105, p. 25, 1996.

JINXIANG L., LIXIN Y., SHIUYING G., LIJUAN H., RENYUAM T., DONGBAI L. Characterization of supported ruthenium catalysts by thermal analysis. *Thermochemical Acta*. n. 123 p. 121, 1988.

HU S., XUE M., CHEN H., SHEN J. The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of aromatic rings over the supported nickel catalysts. *Chemical Engineering Journal*. n. 162, p. 371, 2010.

HU S. -C., CHEN Y. -W. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene on ruthenium catalysts supported on La₂O₃-ZnO binary oxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* n. 36, p. 5153, 1997.

JOHNSON M. M., NOWACK G. P. Cyclic Olefins by Selective Hydrogenation of Aromatics. *Journal of Catalysis* n. 38, p. 518, 1975.

KAWI S., LIU S. Y., SHEN S. -C. Catalytic decomposition and reduction of N₂O on Ru/MCM-41 catalyst. *Catalysis Today*. n. 68, p. 237, 2001.

KLUSON P., HAD J., BELOHLAV Z., CERVENY L. Selective hydrogenation of toluene over ruthenium catalysts prepared by the sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*. n. 149, p. 331, 1997.

KOOPMAN P. G. J., KIEBOOM A. P. G., van BEKKUM H. Characterization of Ruthenium Catalysts as Studied by TPR. *Journal of Catalysis* n. 69, p.172, 1981.

KOUSSATHANA M., VAMVOUKA D., ECONOMOU H., VERYKIOS X. Slurry-phase hydrogenation of aromatic compounds over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis*, n. 37, p. 283, 1991.

LENARDÃO E. J., FREITAG R. A., DABDOUB M. J., BATISTA A. C. F. “Green Chemistry”- Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. *Química Nova* n. 26, p. 123, 2003.

- LIU J. -L., ZHU L. -J., PEI Y., ZHUANG J. -H., LI H., LI H. -X., QIAO M. -H., FAN K. -N. Ce-promoted Ru/SBA-15 catalysts prepared by a “two solvents” impregnation method for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Applied Catalysis A: General*. n. 353, p. 282, 2009.
- LINDFORS L. P., SALMI T. Kinetics of Toluene Hydrogenation on a Supported Ni Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, n.1, v. 32, 1993.
- MASALSKA A. Ni-loaded catalyst containing ZSM-5 zeolite for toluene hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 294, p. 260-272, 2005.
- MARQUES C. A. X., TEIXEIRA L. S. G., PONTES L. A. M., SOBRINHO E. V., GUIMARÃES P. R. B., PADILHA J. F., VIANNA R. F. Avaliação da adição de aditivos do tipo “booster” de octanagem no poder antidetonante da gasolina automotiva brasileira. *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. 2003.
- MARSH H., WYNNE W. F. K. J. Surface properties of carbon - I. The effect of activated diffusion in the determination of surface area. *Carbon*. n. 1(3), p. 269, 1964.
- MAZZIERI V., COLOMA-PASCUAL F., GONZÁLEZ M., L'ARGENTIÈRE P., FÍGOLI N. XPS, FTIR and TPR Characterization of Ru/Al₂O₃ Catalysts. *Appl. Surf. Science* n. 210, p. 222, 2003.
- MAZZIERI, V., PASCUAL F. C., GANZALEZ M., L'ARGENTINE P., FIGOLI N. Preparation of Ru/Al₂O₃ Catalysts from RuCl₃. *Reac. Kin. Cat. Letters* n. 76, p. 53, 2002.
- MERTZWEILLER F., DONATE P.M., MENDES M. D. J., COBO A. J. G. Hidrogenação Parcial do Benzeno em Catalisadores de Ru: o Papel da Água no Solvente. *XIV Simpósio Ibero-americano de Catálise*, n. 1, p. 157, 1994.
- MERTZWEILLER F., DONATE P. M., MENDES M. D. J., COBO A. J. G. Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Ru: Influência do Solvente e do Suporte. *7º Seminário Brasileiro de Catálise*, p. 361, 1993.
- MILONE C., NERI G., DONATO A., MUSOLINO M. G., MERCADANTE L. Selective Hydrogenation of Benzeno to Cyclohexene on Ru/_- Al₂O₃, *Journal of Catalysis* n. 159, p. 253, 1996.
- MIZUKAMI F., NIWA S. I., OHKAWA S., KATAYAMA A. Properties of Sol-Gel Derived Ru.Cu/SiO₂ Catalysis and Role of Water in the Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene with the Catalysis. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*. M. Guisnet, et al., eds; Elsevier, Amsterdam, p. 337, 1993.
- MOURA, A. G. *Influência de Lantanídeos e do Titânio na Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à Base de Ru*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004. Tese de Doutorado.

MOURA, A. G. *Influência do Titânio em Catalisadores à Base de Ru para a Hidrogenação Parcial do Benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998. Dissertação de Mestrado.

NAGAHARA H., ONO M., KOHISHI M., FUKUOKA Y. Partial Hydrogenation of Benzen to Cyclohexene, *Applied Surface Science* n. 121/122, p. 448, 1997.

NUNES, P. P., ALMEIDA, V. C. Influência do Sal Precursor nas Características dos Catalisadores de Ru Suportado em Sílica e Alumina. *12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise*. n. 19, p. 467, 1990.

ODEBRAND C. U. I., LUNDIN S. T. Hydrogenation of Benzene to Cycloexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst: Influence of Some Reaction Parameters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* n. 30, p. 677, 1980.

ODEBRAND C.U.I., LUNDIN S.T. Hydrogenation of Benzene to Cycloexene on an Unsupported Ruthenium Catalyst: Effect of Poisons. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* n. 31, p.660, 1981.

OROZCO J. M., WEBB G. The adsorption and hydrogenation of benzene e toluene on alumina - and - silica - supported palladium and platinum catalysts. *Appl. Catal.* n. 6, p. 67, 1983.

PRESTRIDGE E. B., VIA G. H., SINFELT J. H. Electron microscopy studies of metal clusters: Ru, Os, Ru---Cu and Os---Cu. *Journal of Catalysis*. n. 50 p. 115, 1977.

RAHAMAN M. V., VANNICE M. A. The Hydrogenation of Toluene and o-, m-, and p-Xylene over Palladium. *Journal of Catalysis*. n. 127 p. 251, 1991.

RELATÓRIO COPENE,

https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CCgQFjAA&url=http%3A%2F%2Fria.ua.pt%2Fbitstream%2F10773%2F3013%2F1%2F2008001554.pdf&ei=jFT_Usn9Acf50wH_zIGgBQ&usg=AFQjCNF-FBvUYjNy5c66fCBJ8tTDiKlxmg&bvm=bv.61535280,d.dmQ

RICHARD D., TANCHOUX N., GALLEZOT P. Novos Catalisadores Coloidais a base de Ru para a Hidrogenação Seletiva de Tolueno em Metilciclohexeno. *In: XVI Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, Córdoba, (2), p. 1311, 1996.

RICHARD M. A., DE DEKEN J., JACQUES Y. Catalytica Inc. *Process and Catalyst for Partially Hydrogenating Aromatics to Produce Cycloolefins*. US Patent: 5424264, 1995.

RODRIGUES M. F. F. *Influência das características físicas do suporte sobre o desempenho de catalisadores de Ru para a hidrogenação parcial do benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2008. Dissertação de Mestrado.

RONCHIN L., TONILO L.; Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Catalyzed by Ru Supported Catalysts - Influence of the Alkali Promoters on Kinetics, Selectivity and Yield. *Catalysis Today* n. 66, p.363, 2001.

RONCHIN L., TONILO L. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene using a Suspendend Ru Catalysts in a Mechanically Agitated Tetrphase Reactor. *Catalysis Today* n. 48, p. 255, 1999.

ROTH C., MARTZ N., FUESS H. Characterization of different Pt-Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* n. 3, p. 315, 2001.

SATO K., AOKI, M., NOYORI, R. A. Green Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexene with 30 Percent Hydrogen Peroxide. *Science*, n. 281, p. 1646, 1998.

SAVVA P.G., GOUNDANI K., VAKROS J., BOURIKAS K., FOUNTZOULA Ch., VATTIS D., LYCOURGHOTIS A., KORDULIS Ch. Benzene hydrogenation over Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by conventional and sol-gel techniques. *Applied Catalysis B: Environmental* n. 79, p. 199 – 207, 2008.

SETOYAMA T., TAKEWAKI T., MAKI T. Mitsubishi Kasei Corporation. *Method for Producing a Cycloolefin*. US Patent 5 157 179, 1995.

SILVA J. W. *Influência dos aditivos Fe, Sn e Zn e catalisadores à base de Ru para a hidrogenação parcial do benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2000. Dissertação de Mestrado.

SILVA G. L. F. *O papel do cloro na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007. Dissertação de Mestrado.

SOEDE M., VAN DE SNTD E. J. A. X., MAKKEEM M., SCHOLTEN J. J. F. The Partial Hydrogenation of Benzene and Toluene over Ruthenium Catalysts – The effect of Salt Addition on the Selectivity to (Methyl)-Ciclohexene. *Heterogeneous Catalysis an Fine Chemical III*. Amsterdam: M. Guisnet, et. al. eds., Elsevier, p. 345, 1993.

SPINACÉ E. V., VAZ J. M., Liquid-phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Catalyzed by Ru/SiO₂ in the Presence of Water-organic Mixtures, *Catalysis Communications* n. 4, p. 91, 2003.

STANISLAUS A., COOPER B. H., *Catal. Ver. Sci. Eng.* n. 36, p. 75, 1994.

STRELKO V., MALIK D. J. Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon. *Journal of colloid and interface science.* n. 250, p. 213, 2002.

STRUIJK J., D'ANGREMOND M., REGT W. J. M.-D, SHOLTEN J. J. F. Partial Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ruthenium Catalysis in the Presence of an Aqueous Solution. I. Preparation, Characterization of the Catalyst and Study of a Number of Process Variables. *Applied Catalysis A* n. 83, p. 263, 1992a.

STRUIJK J., MOENE R., KAMP T. V. D., SHOLTEN J. J. F. Partial Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over Ruthenium Catalysis in the Presence of an Aqueous Solution. II Influence of Various Salts on the Performance of the Catalyst. *Applied Catalysis A* n. 89, p. 77, 1992b.

SUPPINO R. S., COBO A. J. G. e LANDERS R. Partial hydrogenation of benzene on Ru catalysts: Effects of additives in the reaction medium. *Applied Catalysis A: General* n. 452, p. 9, 2013.

SUPPINO R. S. *Hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida com catalisadores à base de metais do grupo VIII suportados em alumina via impregnação úmida*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2014. Tese de Doutorado.

SUPPINO R. S. *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂: Efeitos do Método de Impregnação e da Adição de Solventes ao Meio Reacional em Fase Líquida*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2010. Dissertação de Mestrado.

SURYAWANSHI P. T., MAHAJANI V. V. Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene Using Ruthenium-Based Heterogeneous Catalyst. *J. Chem. Biotechnol.* n.69, p.154, 1997.

WANG J., GUO P., YAN S., QIAO M., LI H., FAN K. Colloidal RuB/Al₂O₃. H₂O Catalyst for Liquid Phase Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* n. 222, p. 229, 2004.

WANG J., WANG Y., XIE S., QIAO M., LI H., FAN K., Partial Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on a Ru-Zn/m-ZrO₂ Nanocomposite Catalyst. *Applied Catalysis A: General* n. 272, p. 29, 2004.

ZHANABAEV B. Z., ZANOZINA P. P. Selective Hydrogenation of Benzene on a Ruthenium Catalysts. *Kinet. Catal.* n. 32, p. 191, 1991.

ZONETTI P. C. *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/CeO₂: Efeitos do Tratamento Térmico*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2003. Dissertação de Mestrado.

Anexo I

Result: Analysis Table

ID: alumina_R1		Run No: 1		Measured: 10/9/2010 11:46			
File: 100910		Rec. No: 29		Analysed: 10/9/2010 11:46			
Path: C:\SIZERS\ANALISES\DAIANA\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 12.4 %	
Presentation: 3OHD				Analy sis: Poly disperse		Residual: 0.479 %	
Modifications: None							
Conc. = 0.0442 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A.= 0.4266 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 58.03 um		D[3, 2] = 14.07 um			
D(v, 0.1) = 32.85 um		D(v, 0.5) = 57.75 um		D(v, 0.9) = 85.89 um			
Span = 9.184E-01		Uniformity = 2.934E-01					
Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.05	0.00	0.58	0.23	6.63	0.15	76.32	10.95
0.06	0.00	0.67	0.15	7.72	0.14	88.91	6.08
0.07	0.00	0.78	0.10	9.00	0.12	103.58	1.83
0.08	0.00	0.91	0.07	10.48	0.04	120.67	0.00
0.09	0.00	1.06	0.04	12.21	0.04	140.58	0.00
0.11	0.00	1.24	0.02	14.22	0.10	163.77	0.00
0.13	0.00	1.44	0.01	16.57	0.27	190.80	0.00
0.15	0.00	1.68	0.00	19.31	0.63	222.28	0.00
0.17	0.00	1.95	0.00	22.49	1.28	258.95	0.00
0.20	0.00	2.28	0.00	26.20	2.45	301.68	0.00
0.23	0.02	2.65	0.00	30.53	4.42	351.46	0.00
0.27	0.08	3.09	0.00	35.56	7.45	409.45	0.00
0.31	0.18	3.60	0.01	41.43	11.43	477.01	0.00
0.36	0.30	4.19	0.06	48.27	15.41	555.71	0.00
0.42	0.36	4.88	0.17	56.23	18.35	647.41	0.00
0.49	0.36	5.69	0.21	65.51	15.90	754.23	0.00
0.58	0.32	6.63		76.32		878.67	0.00

Result: Analysis Table

ID: 2Al2O3 R1		Run No: 31		Measured: 22/3/2011 09:57			
File: 220311~1		Rec. No: 30		Analysed: 22/3/2011 09:57			
Path: C:\SIZERS\ANALISES\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14		Obs': 22.8 %	
Presentation: 3OHD				Analy sis: Poly disperse		Residual: 1.758 %	
Modifications: None							
Conc. = 0.0223 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A.= 3.1823 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 30.20 um		D[3, 2] = 1.89 um			
D(v, 0.1) = 0.50 um		D(v, 0.5) = 28.35 um		D(v, 0.9) = 59.61 um			
Span = 2.085E+00		Uniformity = 6.018E-01					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	11.70	9.00	18.61	120.67	100.00
0.06	0.01	0.78	12.35	10.48	19.91	140.58	100.00
0.07	0.05	0.91	12.87	12.21	21.75	163.77	100.00
0.08	0.11	1.06	13.26	14.22	24.35	190.80	100.00
0.09	0.22	1.24	13.53	16.57	27.95	222.28	100.00
0.11	0.42	1.44	13.71	19.31	32.71	258.95	100.00
0.13	0.73	1.68	13.81	22.49	38.71	301.68	100.00
0.15	1.20	1.95	13.86	26.20	45.89	351.46	100.00
0.17	1.85	2.28	13.90	30.53	54.13	409.45	100.00
0.20	2.72	2.65	13.97	35.56	63.30	477.01	100.00
0.23	3.78	3.09	14.12	41.43	72.37	555.71	100.00
0.27	5.01	3.60	14.39	48.27	80.68	647.41	100.00
0.31	6.32	4.19	14.82	56.23	87.73	754.23	100.00
0.36	7.63	4.88	15.41	65.51	93.18	878.67	100.00
0.42	8.85	5.69	16.10	76.32	97.04		
0.49	9.95	6.63	16.85	88.91	99.32		
0.58	10.91	7.72	17.65	103.58	100.00		