

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE
PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

200206817

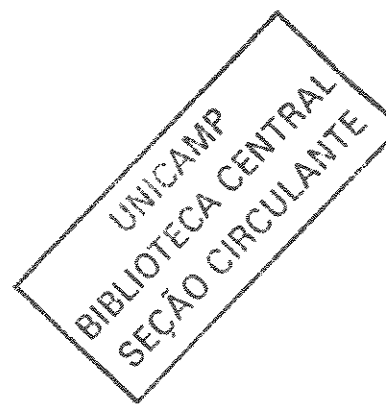
**“AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS Fe, Zn E Sn
SOBRE O DESEMPENHO DO CATALISADOR DE Pt/TiO₂
NA HIDROGENAÇÃO ENANTIOSSELETIVA DO
PIRUVATO DE METILA”.**

Autor: Giselle Maria de Oliveira Raiol

Orientador: Elizabete Jordão

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Agosto/2001
Campinas- São Paulo



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	T/UNICAMP
	R136a
V.	47639
P.	837/02
C	☒
PREC.	R\$ 11,00
DATA	07-02-02
N.º CPD	

CM001637B3-3

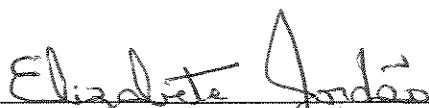
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R136a Raiol, Giselle Maria de Oliveira
Avaliação da influência de aditivos *Fe*, *Zn* e *Sn* sobre o desempenho do catalisador de *Pt/TiO₂* na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila / Giselle Maria de Oliveira Raiol.--Campinas, SP: [s.n.], 2001.

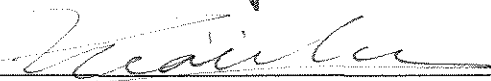
Orientadora: Elizabete Jordão.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Catalisadores de platina. 3. Metais - Aditivos. 4. Catálise heterogênea. I. Jordão, Elizabete. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado, defendida por Giselle Maria de Oliveira Raiol, em 17 de agosto de 2001 e aprovada pela banca constituída dos seguintes doutores:



Prof.^a Dr. Elizabeth Jordão

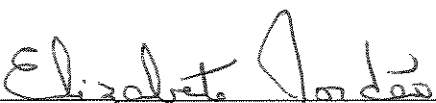


Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes



Dr. Marco André Fraga

Esta versão corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Giselle Maria de Oliveira Raiol e aprovada pela banca examinadora em 17 de Agosto de 2001.



Prof.^a Dr. Elizabeth Jordão

Mães, vocês que sempre estão presente em meus pensamentos;

Vocês, que fizeram e fazem parte constante de minha existência;

Vocês, que com seu amor, sempre me fizeram sentir importante.

Segurando minha mão, quando tanto precisava de alguém.

Sempre tendo uma palavra de amor e carinho,

Sempre me fazendo lembrar,

o quanto é importante amar e respeitar o próximo,

o quanto é importante ser humano.

Mães, vocês que sempre lutaram, abdicaram de suas vidas por um amor maior.

Jamais, neste momento, poderia esquecer de agradecer a vocês por todo o amor, apoio,

amizade que vocês sempre me ofereceram de uma forma imensurável.

Mães, vocês foram, e serão sempre

as criaturas mais importantes na minha vida.

Dedico este trabalho à Luiza, Carmélia, Tereza e Helena.

“A coisa mais bonita que podemos experimentar é o mistério. Ele é a fonte de toda a verdadeira arte e da ciência (*Albert Einstein*)”.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr. Elizabete Jordão por toda orientação e amizade durante a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Cobo por toda a sua amizade em momentos importantes deste trabalho.

A Sandro Pioli Zela por toda a sua ajuda e amizade durante a realização deste trabalho.

A Marco Fraga por todas as sugestões e amizade para a realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro para a execução deste trabalho.

À Nazaré Tillar e David Tillar por todo amor, amizade e apoio para minha vinda a esta Universidade.

Ao Raul Peixoto por toda estimável amizade e força para a minha estadia nesta cidade.

Aos meus irmãos, sobrinhos que sempre acreditaram e apoiaram os meus sonhos.

À Gessie Andrade por toda a sua amizade e companheirismo em toda a minha vida acadêmica.

A Douglas Dias por todos os momentos compartilhados durante a minha vida.

A Adriana, José Wilson, Adler, Priscila por toda amizade e valiosas experiências profissionais compartilhadas no LDPC.

A todos os meus amigos que sempre estiveram presentes em meus pensamentos.

E a todas as pessoas que colaboraram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

<i>Lista de Tabelas</i>	I
<i>Lista de Figuras</i>	III
<i>Resumo</i>	VI
<i>Abstract</i>	VII
<i>Capítulo 1 – Introdução</i>	1
<i>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica</i>	6
2.1 – Influência da Natureza do Metal	7
2.2 – Influência da Adição de um Segundo Metal	8
2.2.1 - Sistema Estanho-Platina	11
2.2.2 - Sistema Ferro-Platina	15
2.2.3 - Sistema Zinco-Platina	17
2.3 – Influência do Suporte	19
2.4 – Influência do Método de Preparação do Catalisador	21
2.5 – Influência do Meio Reacional	25
2.5.1 - Solventes	25
2.5.2 - Aditivos	27

2.6 – Influência de Parâmetros Físico-Químicos	28
2.6.1 - Pressão de Hidrogênio	28
2.6.2 - Temperatura Reacional	29
2.7 – Influência da Estrutura do Modificador	30
2.8 – Modelos Propostos de Enantiodiferenciação	36
<i>Capítulo 3 – Preparação e Caracterização dos Catalisadores</i>	43
3.1 – Materiais	44
3.2 – Métodos de Preparação	44
3.2.1 – Tratamento do Suporte	44
3.2.2 – Preparação do Catalisador Monometálico e dos Sistemas de Referência	45
3.2.3 – Preparação dos Catalisadores Bimetálicos	45
3.2.4 – Calcinação dos Catalisadores	47
3.2.5 – Redução dos Catalisadores	47
3.3 – Caracterização dos Catalisadores	49
3.3.1 – Adsorção de Nitrogênio	49
3.3.2 – Análise Termogravimétrica	49
3.3.3 – Redução à Temperatura Programada	53
3.3.3.1 – Sistema Ferro-Platina	55
3.3.3.2 – Sistema Zinco-Platina	55
3.3.3.3 – Sistema Estanho- Platina	56

3.3.4 – Difração de Raios-X	58
3.3.5 – Quimissorção de Hidrogênio	63
Capítulo 4 – Avaliação dos Resultados dos Testes Catalíticos	68
4.1 – Descrição do Equipamento Experimental	69
4.2 – Metodologia Experimental	71
4.2.1 – Ativação dos Catalisadores	73
4.3 – Análise Cromatográfica	74
4.4 – Expressões Utilizadas na Avaliação dos Resultados	74
4.5 – Resultados e Discussão dos Testes Catalíticos	75
4.5.1 – Influência da Temperatura de Redução	75
4.5.2 – Influência da Adição de um Segundo Metal sobre o Catalisador Pt/TiO ₂	79
4.5.2.1 – Sistema Zinco-Platina	79
4.5.2.2 – Sistema Ferro-Platina	80
4.5.2.3 – Sistema Estanho-Platina	82
4.5.3 – Efeito da Temperatura de Calcinação sobre o Desempenho Catalítico do Sn-Pt/TiO ₂	84
4.5.4 – Efeito da Razão Atômica sob o Desempenho do Catalisador Sn-Pt/TiO ₂	87
Capítulo 5 – Conclusões	88
Referências Bibliográficas	90

LISTA DE TABELAS

Número	Título	Página
Tabela 2.1	Rendimento óptico e atividade catalítica na hidrogenação do piruvato de etila sobre catalisadores de Pt/Al ₂ O ₃ , sobre diferentes metais como aditivos.	10
Tabela 2.2	Composição nominal dos catalisadores.	18
Tabela 2.3	Rendimento óptico da hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de etila com catalisadores de Pt suportados em diferentes aluminas.	24
Tabela 2.4	Comportamento catalítico em função da temperatura de redução.	25
Tabela 2.5	Modificadores derivados da R-1-(1-naftil) etilamina.	35
Tabela 3.1	Composição nominal dos catalisadores.	46
Tabela 3.2	Temperatura de redução dos catalisadores.	48

Tabela 3.3	Área superficial BET da TiO_2 .	49
Tabela 3.4	Quimissorção de gases sobre metais à temperatura ambiente.	64
Tabela 3.5	Dispersão metálica dos catalisadores bimetálicos e do monometálico	65
Tabela 4.1	Reagentes, graus de pureza e fornecedores empregados nos testes catalíticos.	71
Tabela 4.2	Comportamento catalítico em função da temperatura de redução.	78
Tabela 4.3	Comportamento catalítico em função de diferentes tratamentos térmicos.	85

LISTA DE FIGURAS

Número	Título	Página
Figura 2.1	Esquema representativo de ativação da ligação C = O por átomos de ferro na superfície da platina.	16
Figura 2.2	Enantiosseletividade dos catalisadores Pt/óxidos.	20
Figura 2.3	Hidrogenação do piruvato de etila com diferentes catalisadores e modificadores.	21
Figura 2.4	Efeito da dispersão na enantiosseletividade na hidrogenação do piruvato de etila.	22
Figura 2.5	Regiões funcionais da cinconidina.	31
Figura 2.6	Efeito da estrutura do modificador no excesso enantiomérico na hidrogenação do piruvato de metila.	32
Figura 2.7	Diferentes modificadores quirais comerciais usados na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de etila.	34
Figura 2.8	Estruturas de diferentes modificadores sintéticos.	36
Figura 2.9	Representação esquemática proposta do modo de adsorção da cinconidina sobre a superfície Pt (100): (a) vista lateral; (b) vista superior.	37

Número	Título	Página
Figura 2.10	(a) Representação de cinco moléculas da cinconidina adsorvida na superfície da Pt (100); (b) adsorção da molécula do substrato para produção do enantiômero R (+) e (c) adsorção da molécula do substrato para produção do enantiômero S (-).	38
Figura 2.11	Estrutura da cinconidina.	40
Figura 2.12	Representação da interação modificador: substrato: catalisador: (a) em ausência de ácido acético, (b) em presença de ácido acético.	42
Figura 3.1	Termograma da titânia (TiO_2) sob atmosfera de N_2 .	50
Figura 3.2	Termograma do catalisador Pt/ TiO_2 sob atmosfera de N_2 .	51
Figura 3.3	Termograma do catalisador Sn-Pt/ TiO_2 sob atmosfera de N_2 .	52
Figura 3.4	Termograma do catalisador Fe-Pt/ TiO_2 sob atmosfera de N_2 .	52
Figura 3.5	Termograma do catalisador Zn-Pt/ TiO_2 sob atmosfera de N_2 .	53
Figura 3.6	Representação esquemática do equipamento de TPR.	54
Figura 3.7	Perfil de TPR dos catalisadores: (a) Fe/ TiO_2 , (b) Pt/ TiO_2 , (c) Fe-Pt/ TiO_2 .	57
Figura 3.8	Perfil de TPR dos catalisadores: (a) Zn/ TiO_2 , (b) Pt/ TiO_2 , (c) Zn-Pt/ TiO_2 .	57
Figura 3.9	Perfil de TPR dos catalisadores: (a) Sn/ TiO_2 , (b) Pt/ TiO_2 , (c) Sn-Pt/ TiO_2 .	58

Número	Título	Página
Figura 3.10	Difratograma do suporte TiO_2 .	59
Figura 3.11	Difratogramas de raios-X dos catalisadores bimetálicos reduzidos a 673K: (a) Zn-Pt/TiO_2 ; (b) Fe-Pt/TiO_2 ; (c) Sn-Pt/TiO_2 .	60
Figura 3.12	Difratogramas de raios X dos catalisadores 0,5 Sn-Pt/TiO_2 : (a) catalisador calcinado e reduzido a 673K; (b) catalisador reduzido a 673K.	61
Figura 3.13	Difratogramas de raios-X dos catalisadores Sn-Pt com diferentes razões atômicas, reduzidos a 673K: (a) 0,1 Sn-Pt/TiO_2 ; (b) 0,3 Sn-Pt/TiO_2 e (c) 0,5 Sn-Pt/TiO_2 .	62
Figura 4.1	Reação de hidrogenação do piruvato de metila sobre catalisadores de Pt suportados modificados com cinconidina.	69
Figura 4.2	Esquema experimental usado na avaliação do desempenho catalítico.	70
Figura 4.3	Determinação da velocidade inicial da reação pela queda de pressão de H_2 .	74
Figura 4.4	A influência da temperatura de redução sobre o desempenho dos catalisadores.	76
Figura 4.5	Migração das espécies reduzidas TiO_x sobre o metal.	77
Figura 4.6	Efeito da temperatura de calcinação sobre o desempenho catalítico do Sn-Pt/TiO_2 .	85
Figura 4.7	Efeito da razão atômica sob o desempenho do catalisador Sn-Pt	87

RESUMO

Neste trabalho, a influência de aditivos Sn, Fe e Zn sobre os catalisadores de Pt/TiO₂ foi investigada na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato metila a partir do estudo cinético e de caracterização físico-química. A influência de alguns parâmetros na preparação dos catalisadores, tais como, temperatura de redução, calcinação, razão atômica promotor/metál sobre a cinética desta reação foi estudada. As técnicas de caracterização físico-químicas utilizadas como ferramenta na avaliação dos resultados foram Redução à Temperatura Programada, Análise Termogravimétrica, Difração de Raios-X e Quimissorção de Hidrogênio.

Os catalisadores bimetálicos foram preparados usando o método de co-impregnação a partir de soluções cloradas dos sais precursores metálicos, com razão atômica promotor/metál igual a 0,5, 0,3 e 0,1. Os catalisadores foram secos a 393K por 12 horas e, em seguida, reduzidos em três temperaturas distintas: 423K, 523K e 673K. O catalisador de Pt-Sn/TiO₂, com razão atômica promotor/metál igual a 0,5, foi calcinado a 673K por 4 horas e, posteriormente, reduzido em temperaturas idênticas às dos catalisadores não calcinados em virtude deste ter apresentado os melhores resultados de atividade e enantiosseletividade.

Os resultados cinéticos obtidos com os catalisadores bimetálicos, de modo geral, revelaram que a adição de metais proporciona um decréscimo tanto em atividade, quanto em enantiosseletividade na hidrogenação do piruvato de metila, o qual pode ser atribuído a uma modificação na estrutura eletrônica e geométrica na superfície da platina ocasionada pela adição de um segundo metál, impedindo a formação de uma superfície ativa capaz de acomodar o complexo substrato:modificador.

ABSTRACT

In this work, the influence of additive Sn, Fe and Zn on Pt/TiO₂ catalysts was investigated in the enantioselective hydrogenation, using the kinetic study and of physical-chemical characterization of the bimetallic catalysts. The kinetic study consists of investigations in the reduction temperature and calcination temperature of the catalysts and atomic ratio/metal. The techniques of characterization physical chemistry used as tool in the evaluation of the results were: Temperature-Programmed Reduction, Thermogravimetric Analysis, Ray-X Diffraction and Hydrogen Chemisorptions.

The bimetallic catalysts were prepared by coimpregnation from chlorate metallic precursors solutions, with atomic ratio/metal 0,5, 0,3 and 0,1. All catalysts were dried at 393 K for 8 h, and, thereafter they were submitted to three different temperature of reduction (423 K, 523 K and 673 K) for five hours.

In general, the kinetic results obtained with the bimetallic catalysts revealed that the addition of metals provides a decrease in activity and in enantioselectivity compared to the monometallic catalyst. Therefore, it can be attributed to a modification in the electronic and geometric structure in the surface of the platinum caused by the addition of a second metal, impeding the formation of a suitable surface capable to accommodate the substrate: modifier complex as well as the molecule of hydrogen.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a indústria da química fina, principalmente nas áreas farmacêutica e agroquímica, tem sido desafiada a utilizar novos processos tecnológicos que permitam a obtenção de produtos opticamente ativos puros de modo a atender às regulamentações governamentais que proíbem a comercialização de uma mistura de enantiômeros nocivos à saúde humana. No entanto, na indústria farmacêutica, estima-se que a proporção de fármacos comercializada como uma mistura racêmica é de aproximadamente 40% do total de fármacos opticamente ativos. Isto tem ocasionado danos irreparáveis, pois em alguns casos um dos isômeros produzidos possui atividade biológica prejudicial ao ser humano. O exemplo mais dramático foi a utilização da mistura racêmica da talidomida, no qual o isômero-(R) tem uma boa ação terapêutica como sedativo, enquanto o isômero-(S) apresenta grave efeito teratogênico (KAGAN, 1988).

Com isso, a síntese assimétrica tem despertado grande interesse na indústria química, pois possibilita o desenvolvimento de compostos opticamente ativos puros, ou seja, a produção de um único isômero óptico de um par de enantiômeros. Além disso, este processo é indiscutivelmente mais viável que a síntese racêmica, onde se obtém uma mistura de 50% de cada isômero de difícil separação por métodos convencionais (cristalização, destilação fracionada), devido às suas propriedades físicas serem idênticas. Assim, no futuro, espera-se que a porcentagem de fármacos produzidos a partir de uma mistura racêmica tenda a diminuir.

A importância da obtenção de um isômero específico vem da relação entre a configuração absoluta de compostos orgânicos, ou seja, a maneira como os seus átomos ou grupos de átomos estão orientados no espaço, e a sua atividade biológica. Existem exemplos de fármacos, aditivos alimentares, fragrâncias e agroquímicos, onde a atividade biológica desejada é fortemente relacionada a uma dada configuração absoluta (KAGAN,

1988). É importante ressaltar, que existem casos em que somente um dos isômeros possui atividade biológica, como o clorafenicol e a cloromecitina, por exemplo, onde somente um dos enantiômeros é responsável pela ação bactericida e antibiótica, respectivamente (BAIKER, 1997).

É sabido, portanto, que a preparação de compostos opticamente ativos puros a partir da síntese assimétrica, utilizando um reagente que não apresente atividade óptica (aquiral), só é possível na presença de um meio quiral. Este meio quiral pode ser fornecido de várias maneiras: um reagente quiral, um solvente quiral ou um catalisador com superfície quiral (MORRISON e BOYD, 1992).

Dentre essas maneiras, a catálise assimétrica fornece a vantagem que pequenas quantidades de um catalisador quiral pode produzir grandes quantidades de um produto quiral desejado. Ademais, existem vários problemas de seletividade em que a catálise assimétrica fornece oportunidades interessantes, como: a redução de grupos funcionais como C=O, C=C e C=N; a oxidação (epoxidação, dehidroxilação) de sistemas C=C, e várias formações de C-C em reações como aldol, Diels-Alder, adição de carbenos e hidroformilações (BAIKER, 1997).

Os biocatalisadores (enzimas) são os grandes destaques na catálise assimétrica, já que catalisam as reações com aproximadamente 100% de enantiosseletividade, porém, a sua atividade catalítica e estabilidade são frequentemente muito baixas, conduzindo a um aumento nos custos de controle do processo. Contudo, várias substâncias estão sendo sintetizadas em grande escala por técnicas de fermentação: alcalóides, ácido 2-hidroxi-propiónico (fabricado por fermentação do ácido láctico, empregado pela BASF na produção de agroquímicos), penicilina (e outros antibióticos), proteínas (insulina), vitamina C e ácido tartárico (SEEBACH, 1990).

Várias estratégias vêm sendo desenvolvidas para a obtenção de catalisadores heterogêneos enantiosseletivos, já que os catalisadores metálicos convencionais conduzem à mistura racêmica do produto hidrogenado, dentre estas, temos: a deposição de uma fase ativa metálica em um suporte quiral ou a adsorção de uma substância quiral (modificador) sobre uma fase ativa de um catalisador metálico convencional, sendo esta última possibilidade a mais utilizada. Basicamente, os catalisadores heterogêneos enantiosseletivos

devem apresentar duas funções: a função de ativação, onde este deve ter a capacidade de realizar a catálise química (por exemplo: hidrogenação) e a função controle, onde este deve ter a capacidade de controlar a estereoquímica do produto formado (BLASER e MULLER, 1991).

Os primeiros estudos realizados para avaliar o comportamento de metais suportados em um sólido quiral, utilizaram a reação de desidrogenação da mistura racêmica do 2-butanol com catalisadores de Cu, Ni e Pt suportados em quartzo. Apesar de baixas conversões, os experimentos foram bem sucedidos, pois, mesmo com baixos rendimentos ópticos ($ee < 1\%$), pôde-se determinar que o sólido quiral foi responsável pelo arranjo espacial preferencial do produto formado, estabelecendo a possibilidade de catalisadores heterogêneos enantiosseletivos (SCHWAB e RUDOLPH, 1932).

Uma nova técnica foi implantada ao se estudar o desempenho de catalisadores modificados pela adição de um composto quiral natural. Os primeiros estudos com catalisadores de Pt não poderiam ser considerados catalisadores modificados, visto que a hidrocinconina (modificante quiral) foi adicionada no meio reacional em condições estequiométricas. Contudo, os rendimentos ópticos também foram baixos, cerca de 8% (LIPKIN e STEWART, 1939).

Posteriormente, pesquisadores japoneses iniciaram estudos com catalisadores de Pt e Ni modificados com ácidos quirais, levando ao sistema catalítico heterogêneo enantiosseletivo mais conhecido, Ni/tartarato/NaBr. Esses catalisadores alcançaram rendimentos ópticos de até 88% na hidrogenação de β -cetoésteres (IZUMI, 1983). Em relação à hidrogenação de α -cetoésteres, os primeiros estudos foram realizados por ORITO *et al* (1979), utilizando catalisadores de platina suportados em carvão (Pt/C) modificados por alcalóides da cincona. Os autores apresentaram rendimentos ópticos da ordem de 90%, demonstrando a possibilidade da obtenção de sistemas catalíticos heterogêneos enantiosseletivos para a reação de α -cetoésteres.

No entanto, apesar de todos os esforços realizados para obtenção de catalisadores heterogêneos enantiosseletivos, em somente um número limitado de casos obteve-se sucesso. Isto se deve à alta especificidade do substrato de cada catalisador, isto é, uma combinação particular de um metal e um modificador é enantiosseletivo somente para uma

estreita classe de substratos. Assim, até hoje, somente dois sistemas catalíticos heterogêneos modificados permitem atingir altos rendimentos ópticos: catalisadores de níquel modificados pelo ácido tartárico para hidrogenação de β -cetoésteres, e catalisadores de platina modificados pela cincona para hidrogenação de α -cetoésteres (BLASER *et al*, 1997).

Na década passada, a hidrogenação de α -cetoésteres tem sido caracterizada por estudos voltados para um melhor entendimento do sistema catalítico original descrito por ORITO *et al* (1979). Com isso, as investigações concentraram-se na influência de parâmetros do sistema (pressão, temperatura, tipo de solvente, estrutura do modificador, tipo de metal, e etc.) na atividade catalítica e enantiosseletividade. Contudo, poucos estudos relacionados à preparação de catalisadores são encontrados na literatura, já que a maior parte dos catalisadores utilizados é comercial. Recentemente, a atenção tem sido voltada para entender o mecanismo da reação que envolve a interação do substrato com o modificador e catalisador. Todavia, os princípios que governam a enantiosseletividade na superfície do sólido ainda não estão bem estabelecidos, despertando interesse em muitos pesquisadores.

Assim, o objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de catalisadores de platina suportados em titânia, promovidos por Sn, Fe e Zn, na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila usando a cinconidina como modificador. Neste estudo é investigada a influência de alguns parâmetros na preparação dos catalisadores, tais como, temperatura de redução e de calcinação e razão atômica promotor/metall sobre a atividade e enantiosseletividade desta reação.

O uso do óxido de titânia como suporte em catalisadores à base de platina justifica-se por ter sido pouco explorado na literatura, onde somente encontram-se estudos realizados por TUNGLER *et al* (1996 e 1997) e FRAGA (2000), sendo que este último obteve bons resultados de enantiosseletividade e atividade catalítica. Por outro lado, trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) também têm demonstrado a influência positiva de óxidos redutíveis em hidrogenações seletivas, assim como, vêm sendo obtidos resultados promissores empregando a adição de metais como Sn e Fe em hidrogenações de compostos poli-

funcionais, independentemente do metal ativo utilizado (Pt, Rh e Ru) (SILVA, 1995; SANTOS, 1999; LOBÃO, 1999, SILVA, 1999 e SILVA, 2000).

Resumidamente, este trabalho visa dar continuidade à pesquisa realizada por FRAGA (2000), empregando catalisadores de platina suportados em titânia na hidrogenação enantiosseletiva do α -cetoéster, implementando a adição de metais Fe, Zn e Sn. Este estudo concentra-se, principalmente, na preparação, caracterização e avaliação do comportamento catalítico apresentado pelos catalisadores bimetálicos na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila.

Desta forma, no próximo capítulo será descrita uma revisão dos estudos sobre a hidrogenação de α -cetoésteres, principalmente, de modo a esclarecer a influência de alguns parâmetros do sistema e sua utilização.

“A coisa mais bonita que podemos experimentar é o mistério. Ele é a fonte de toda a verdadeira arte e da ciência (*Albert Einstein*)”.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A síntese assimétrica de compostos opticamente puros tem adquirido grande importância, particularmente, nas áreas farmacêutica, agroquímica e fragâncias. Entre as diversas estratégias para síntese de compostos opticamente puros, a catálise assimétrica oferece a vantagem que pequena quantidade de um catalisador quiral pode produzir grandes quantidades do produto quiral desejado. Com isso, a catálise heterogênea é de especial interesse para a indústria, devido às vantagens sobre as reações homogêneas na separação e reuso do catalisador. No entanto, somente poucos sistemas catalíticos heterogêneos alcançam bons valores de excesso enantiomérico, na hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoésteres e de β -cetoésteres.

A hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoésteres usando catalisadores de platina modificados com alcalóide da cincona é a segunda reação de relevância industrial, já que os seus produtos reacionais, os α -hidróxi-ésteres, são importantes intermediários quirais para a síntese de compostos biologicamente ativos.

Os primeiros estudos realizados datam de 1979, e foram desenvolvidos por pesquisadores japoneses (ORITO *et al*, 1979). Os primeiros resultados foram obtidos utilizando catalisadores de platina suportados em carvão (Pt/C) modificados por alcalóides da cincona, os quais apresentaram rendimentos ópticos da ordem de 90%, demonstrando, portanto, a possibilidade da obtenção de sistemas catalíticos heterogêneos enantiosseletivos para a reação de α -cetoésteres.

Desde então, a hidrogenação de α -cetoésteres tem sido caracterizada por estudos voltados para um melhor entendimento do sistema catalítico original descrito por ORITO *et al* (1979). Recentemente, a atenção tem sido voltada para entender o mecanismo da reação que envolve a interação do substrato com o modificador e catalisador. Todavia, os

princípios que governam a enantiosseletividade na superfície do sólido ainda não estão bem estabelecidos.

Portanto, neste capítulo será descrita uma revisão dos estudos sobre a hidrogenação de α -cetoésteres, principalmente, de modo a mostrar a sensibilidade da reação e esclarecer a influência de alguns parâmetros do sistema na reação.

2.1 – INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO METAL

Na reação de hidrogenação enantiosseletiva de um α -cetoéster, o catalisador desempenha um papel fundamental, o qual deve ter a capacidade de hidrogenar seletivamente a ligação C=O (quimiosseletividade) e controlar a estereoquímica do enantiômero a ser formado (enantiosseletividade). Com isso, a natureza do metal ativo escolhido na preparação do catalisador é de grande importância nesta reação, já que modifica o tipo de adsorção de hidrogênio (H_2), bem como, o modo de adsorção do alcalóide sobre a fase ativa do metal, o que influencia diretamente o produto reacional.

É sabido que alguns metais do grupo da platina (Pt) não se mostraram adequados, dentre eles, pode-se citar o níquel raney modificado pela cinconidina, que não foi ativo na hidrogenação do piruvato de metila. Nessa mesma reação e sob as mesmas condições, os catalisadores de rutênio (Ru/Al_2O_3) e paládio (Pd/C) também não se mostraram efetivos, alcançando rendimentos ópticos de 0 e 4%, respectivamente, enquanto catalisadores de ródio (Rh/Al_2O_3) apresentaram rendimentos ópticos moderados de 20 a 30% (BLASER *et al*, 1988). No entanto, GRIFFITHS *et al* (2000) relataram que catalisadores de rutênio (Ru/SiO_2) com o teor metálico de 20%, modificados pela cinconidina em condições anaeróbicas, conduziram a rendimentos ópticos de 10 – 12%.

Catalisadores à base de irídio (Ir/SiO_2 e $Ir/CaCO_3$) foram pesquisados por SIMONS *et al* (1994). Estes pesquisadores demonstraram que a elevação do teor metálico de 7% para 20% em catalisador de irídio suportado em sílica (Ir/SiO_2) conduziu a um aumento na taxa de reação, alcançando um rendimento óptico de 20% quando utilizaram a cinconidina como modificador. O catalisador de $Ir/CaCO_3$, porém, mostrou-se mais eficiente do que o suportado em sílica (SiO_2), visto que foram obtidos um rendimento

óptico de 39% e maior taxa de reação, que foi atribuída à presença de íons carbonato, sem nenhuma explicação fornecida a respeito deste assunto.

Contudo, apesar das diversas tentativas na utilização de metais do grupo VIII na hidrogenação enantiosseletiva do α -cetoéster, nenhuma delas se mostrou competitiva quando comparada com a platina. A platina (Pt) é indiscutivelmente o metal mais apropriado para esta reação, já que desde os primeiros resultados publicados por ORITO *et al* (1979), obteve-se um rendimento óptico de 90% jamais encontrado para os outros metais do grupo VIII.

Posteriormente, BLASER *et al* (1991), reportaram o maior rendimento óptico (95%) obtido com catalisadores heterogêneos, neste caso Pt/Al₂O₃, na hidrogenação do piruvato de etila utilizando 10,11-dihidro-O-metilcinconidina e ácido acético, como modificador e solvente, respectivamente. Assim, a maioria dos estudos encontrados na literatura utiliza a platina como o metal ativo e relata a influência de alguns parâmetros no comportamento catalítico, que será descrito em seguida.

2.2 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UM SEGUNDO METAL

A maioria das pesquisas sobre hidrogenação de compostos polifuncionais têm demonstrado que a adição de um segundo metal mais eletropositivo aos metais pertencentes ao grupo VIII, influenciam fortemente a atividade e seletividade desta reação. Em hidrogenações enantiosseletivas, a influência sobre a atividade e enantiosseletividade tem sido atribuída à uma mudança na estrutura eletrônica das partículas metálicas, a efeitos estéricos e geométricos ocasionados pela adição de um metal eletropositivo aos metais do grupo VII.

Segundo GALLEZOT E RICHARD (1998), a influência de um segundo metal no desempenho catalítico dos metais do grupo VIII, pode ser explicada através de dois mecanismos:

1. O metal eletropositivo atua como doador de elétrons, aumentando a densidade eletrônica do metal do grupo VIII, diminuindo a ativação da ligação C=C através de sua energia de ligação, com isso, favorecendo a hidrogenação da ligação C=O.
2. O metal eletropositivo na superfície do metal do grupo VIII atua como sítio eletrofílico ou sítio ácido de Lewis, promovendo a adsorção e ativação da ligação C=O via um par de elétrons do átomo de oxigênio.

No entanto, os autores sugeriram prevalecer o segundo mecanismo, uma vez que foi observado um aumento considerável na taxa de hidrogenação da ligação C=O, em quase todos os sistemas catalíticos promotor-metal estudados.

Em relação à hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoéster, poucos estudos a respeito da adição de um segundo metal ao metal ativo são encontrados na literatura, sendo limitados a sistemas de Sn-Pt, Pd-Pt, Cd-Pt e Pb-Pt.

Estudo do efeito da adição de estanho (Sn) sobre o catalisador de platina (Pt) demonstrou que as espécies aquil-Sn bloqueiam átomos superficiais da platina, resultando em uma redução drástica da velocidade de hidrogenação e fraca alteração da enantiosseletividade. Os autores observaram que uma cobertura relativa de Sn (Sn: Pt_s) de 6% foi suficiente para suprimir completamente a atividade catalítica, indicando a necessidade de grandes “ensembles” de platina para hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoéster (MARGITFALVI *et al*, 1991).

Recentemente, TUNGLER *et al* (1998) estudaram o efeito da adição de Sn, Cd e Pb, com diferentes razões atômicas, sobre a Pt modificada na hidrogenação do piruvato de etila. A atividade catalítica e a enantiosseletividade diminuíram independentemente da razão atômica, e dependentemente do tipo de catalisador (Tabela 2.1). Os autores concluíram que modificando a superfície do metal com um metal inativo, evidentemente influencia a atividade catalítica, desde que este afeta as características de adsorção do hidrogênio, bem como, do reagente, do produto, do modificador e das moléculas do solvente. Isto resulta em uma mudança na quantidade e na força de ligação destas espécies adsorvidas. Quanto ao efeito na enantiosseletividade, os autores atribuíram-na a uma mudança não somente quantitativa, mas também a mudanças químicas e estruturais, o que

reduz a capacidade da superfície catalítica em acomodar propriamente o complexo reagente:modificador necessário para induzir a enantiosseletividade.

MALLAT *et al* (1997) pesquisaram a influência de uma série de catalisadores Pd-Pt/Al₂O₃, preparados por deposição consecutiva, na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de etila, através de estudos eletroquímicos e XPS. Estes estudos mostraram que uma substituição parcial dos átomos superficiais de platina pelo paládio tem um forte efeito negativo na taxa de hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de etila. A cobertura de um terço dos átomos de platina por átomos de paládio resultou em uma perda de atividade de 90%, aproximadamente. Este resultado se mostrou bastante intrigante quando se recorda que catalisadores de paládio são freqüentemente escolhidos para redução da carbonila. Todavia, o excesso enantiomérico permaneceu constante até razões atômicas Pd/Pt igual a 0,3. Os autores concluíram que os átomos de paládio agem como espécies inativas sobre a superfície da platina, e, em relação à perda de atividade e enantiosseletividade atribuíram-na a efeitos geométricos.

Tabela 2.1 – Rendimento óptico e atividade catalítica na hidrogenação do piruvato de etila sobre catalisadores bimetálicos suportados em alumina (TUNGLER *et al*, 1998).

	Razão atômica Metal/Pt	Atividade Relativa	ee (%)	Conversão (%)
	—	1	85	100
Cd	0,5	0,022	36	71
	1	0,014	36	47
	2,5	0	-	0
Sn	2,5	0,014	0	46
Pb	5	0,005	9	15

* Condições: modificador: dihidrocinconidina; solvente: ácido acético (30cm³); 50 bar e 25°C.

A respeito da adição de metais sobre catalisadores de Pt na hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoéster, nenhum estudo a mais foi encontrado, tornando-o um vasto campo de pesquisa. Todavia, resultados promissores vêm sendo obtidos no LDPC, empregando a adição de metais como Sn e Fe em hidrogenações de compostos polifuncionais, independentemente do metal ativo utilizado (Pt, Rh e Ru) (SILVA, 1995; SANTOS, 1999; LOBÃO, 1999, SILVA, 1999 e SILVA, 2000). Com isso, serão apresentados alguns estudos de catalisadores de platina promovidos por estes metais, no intuito de esclarecer o modo de atuação destes metais na estrutura da platina, quer estejam na forma iônica ou metálica.

2.2.1 – SISTEMA ESTANHO-PLATINA

O sistema catalítico Sn-Pt tem sido assunto em numerosos estudos. Estas investigações tentam explicar o comportamento dos catalisadores e também estabelecer as fases químicas formadas em uma dada reação. Geralmente, os efeitos da adição de Sn à Pt citados na literatura, são os seguintes:

1. Um aumento na estabilidade do catalisador e um decréscimo na velocidade de desativação;
2. Uma mudança na seletividade (em processos de reforma, aumentando a produção de aromáticos), inibindo o hidrocraqueamento, a isomerização e deposição de coque na superfície do catalisador;
3. As cristalites metálicas mostram um alto grau de dispersão.

O estado médio de oxidação do estanho em catalisadores de Sn-Pt preparados por impregnação com alumina, empregando as técnicas de Redução à Temperatura Programada (TPR) e Quimissorção de H_2 , foi pesquisado por BURCH (1981). A quantidade de platina empregada foi de 0,3% em peso para todas as amostras, e a de Sn variou entre 0,3% e 5%. Os resultados mostraram que a platina catalisa a redução do estanho, ocasionando um aumento na dispersão das partículas de platina. No entanto, o estudo revelou que o estado médio de oxidação do estanho, após a redução a 696K, foi de Sn^{+2} , independentemente do

tempo de redução ou do conteúdo de estanho. Não foi detectada a presença de Sn na forma de liga metálica.

LIESKE E VOLTER (1984) estudaram a influência da adição de Sn à catalisadores de platina suportados em alumina, com diferentes massas de Pt (0,5 % e 1,0%) e Sn (0,3%; 0,6%; 1,2% e 12%), empregando a técnica de Redução à Temperatura Programada (TPR). Os catalisadores foram preparados a partir de precursores clorados (H_2PtCl_6 e SnCl_2), utilizando o método de impregnação sucessiva na preparação dos catalisadores bimetálicos, sendo posteriormente, secos a 393K e calcinados a 773K. Os resultados de TPR obtidos para os catalisadores bimetálicos permitiram concluir que a maior parte do Sn foi reduzida a espécie Sn^{+2} , estabilizada pela formação do complexo Sn- Al_2O_3 . Além disso, foram encontradas em menor quantidade espécies Sn^{+4} e Sn^0 .

O perfil de TPR obtido para o catalisador de 1,2%Sn/ Al_2O_3 -0,5%Pt, mostrou um decréscimo na temperatura de redução para espécies de Sn^{+2} , quando comparado com o catalisador monometálico de 1,2%Sn/ Al_2O_3 . Portanto, os autores concluíram que a platina catalisa a redução das espécies Sn^{+4} , provavelmente devido a um íntimo contato entre Pt e Sn formado durante a calcinação em temperatura elevada pela mobilidade de espécies Pt^{+4} e/ou Sn^{+4} , que quando reduzidas formariam as ligas metálicas Sn-Pt circunvizinhas às espécies estabilizadas de Sn^{+2} .

DAVIS *et al* (1984) publicaram um estudo de caracterização de catalisadores de Pt/ Al_2O_3 promovidos por Sn empregando a técnica de Difração de Raios-X (DRX). Os catalisadores foram preparados por impregnação com excesso de solvente, utilizando uma solução de acetona de um complexo $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Pt}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}$, contendo 0,6% de Pt em peso. Após a impregnação, o excesso de solvente foi removido por evaporação e, posteriormente, o catalisador foi seco a 293K e reduzido em temperaturas distintas, 673K e 823K. Os resultados de DRX mostraram claramente que os catalisadores reduzidos apresentaram a formação de uma liga metálica, no entanto, nenhuma outra forma de Sn foi detectada.

Outro estudo enfocando a determinação do estado de oxidação do Sn sobre catalisadores de Pt/ γ - Al_2O_3 , utilizando técnicas de caracterização como Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia Dispersiva de Energia de Raios-X (EDX) foi publicado por WEBB *et al* (1996). A primeira série de catalisadores Sn-Pt/ γ -

Al_2O_3 foram preparados por impregnação sucessiva a partir de sais clorados dos precursores metálicos (H_2PtCl_6 e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), contendo um teor metálico de platina e estanho variando entre 0,3% a 3,0% em massa, e uma razão em massa de Pt/Sn constante igual a unidade. A segunda série foi preparada por coimpregnação a partir dos mesmos sais clorados utilizado na primeira série. Ambos os catalisadores foram calcinados e reduzidos a 673K por 4h em atmosfera de ar sintético e 2h em atmosfera redutora, respectivamente.

Os resultados obtidos pela TEM e EDX mostraram que todos os catalisadores apresentaram pequenas partículas de platina (< 5nm) e grandes partículas correspondentes à liga metálica Sn-Pt. A maioria das espécies de Sn foi encontrada no estado iônico Sn (II) e uma pequena quantidade no estado metálico, após a redução a 673K. A extensão da formação de liga metálica aumentou com o acréscimo do teor metálico, prevalecendo a estrutura metálica PtSn.

LERCHER *et al* (1993) estudaram a hidrogenação do crotonaldeído em fase líquida empregando catalisadores monometálicos de Pt/SiO₂, Pt/TiO₂, e catalisadores de Pt/SiO₂ promovidos por Ni, Sn e Ga. Os catalisadores foram preparados pelo método de coimpregnação a partir de soluções dos cloretos metálicos ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, GaCl_3 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A concentração usada para os aditivos foi de 30%mol para o Ni, 20%mol para o Ga, e 5%mol para o Sn. Os resultados mostraram que a adição de Ni à Pt conduziu a uma baixa seletividade (2%) para o álcool crotilico.

Todavia, a combinação da Pt com o Ga e Sn ou o uso do suporte parcialmente redutível como TiO₂ conduziu a um aumento significativo na velocidade de formação do álcool crotilico (isto é, a hidrogenação seletiva da carbonila do crotonaldeído). Este aumento de seletividade para a hidrogenação da carbonila foi justificado pela presença de polaridade na superfície metálica. Esta polaridade pode ser ocasionada por dois efeitos:

1. A adição de outros metais à platina pode causar uma mudança no estado de oxidação induzida por mudanças eletrônicas em torno dos átomos dos metais individuais, podendo ocorrer a transferência de carga somente quando a eletronegatividade dos metais diferirem substancialmente uma da outra.

2. Íons metálicos ou partículas de óxidos metálicos podem decorar a superfície dos cristaltos de platina e agir como sítios receptores de par de elétrons relativamente fortes, para o par de elétrons livres do oxigênio da carbonila.

Estudo mais recente realizado por ENGLISCH *et al* (1997) na hidrogenação do crotonaldeído em fase líquida, empregando metais como Sn, Ga, e Ge sobre catalisadores de Pt suportados em SiO₂, confirmaram a influência positiva do Sn e Ga na seletividade a álcool croílico. Os catalisadores foram preparados por troca iônica a partir de sais precursores clorados (SnCl₂. 2H₂O e GeCl₄) e sais de nitratos (Pt(NH₃)₄(OH)₂ e Ga(NO₃)₃), utilizando como solvente a água. Posteriormente, os catalisadores foram secos a 383K, calcinados em atmosfera oxidante (ar sintético) a 673K por 2 horas, e finalmente, reduzidos a 673K por 2 horas. Os resultados de Espectroscopia de Absorção de Raios-X (SAX) mostraram que a adição do promotor não modificou o tamanho da partícula de platina do catalisador pré-reduzido Pt/SiO₂. Os autores sugeriram que o efeito benéfico à seletividade a álcool croílico foi ocasionado pelo fenômeno de decoração da superfície da platina pelos óxidos destes promotores. Desta forma, os sítios receptores de par de elétrons dos óxidos dos promotores metálicos ativariam a carbonila pela coordenação do oxigênio do grupo carbonil.

MARINELLI *et al* (1995) pesquisaram o efeito do promotor de Sn em reações de hidrogenação da acroleína, crotonaldeído, 3-metil crotonaldeído e metil vinil cetona, todos em fase gasosa, utilizando catalisadores de platina suportados em sílica. Os catalisadores foram obtidos por impregnação, contendo um teor de Pt de 5% em peso e, de modo a se obter uma razão atômica Pt: Promotor de 4:1, para os catalisadores bimetálicos. Os resultados mostraram que a seletividade à hidrogenação da carbonila aumentou significativamente com catalisadores promovidos por Sn, para todas as reações com exceção a reação da metil vinil cetona. Os autores explicaram em termos das espécies SnO_x circunvizinhas às partículas metálicas de platina, as quais ativariam seletivamente a ligação C=O possibilitando a sua hidrogenação.

Recentemente, VÁSQUEZ-ZAVALA *et al* (1998) publicaram um estudo de caracterização da estrutura de dois tipos de catalisadores bimetálicos de Sn-Pt suportados em Al₂O₃, TiO₂ e SiO₂. O primeiro tipo de catalisadores, nomeado "*catalisadores modelo*", foram preparados por evaporação a vácuo sequencial, e o segundo, denominado

“*catalisador real*”, foram preparados por impregnação sucessiva. Ambos os catalisadores foram submetidos a dois tratamentos térmicos de calcinação a 773K, o primeiro após a introdução do sal de platina e o outro posterior à adição do sal de estanho. Em seguida, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de H_2 a 673K por duas horas.

Os resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HREM) mostraram que a adição de estanho conduz a uma redução no tamanho de partículas, ocasionando uma melhor dispersão das partículas metálicas. Também, determinaram a morfologia “*core-shell*”, para ambos os catalisadores. Este tipo de morfologia implica na segregação de um dos metais ou na formação de diferentes fases químicas na superfície da partícula. Posteriormente, os resultados de Difratoograma de Raios-X (DRX) evidenciaram a presença de diferentes fases químicas na superfície da partícula, variando de acordo com o método de preparação. Os catalisadores *modelos* apresentaram Pt, Sn, PtSn, $PtSn_4$, Pt_3Sn , e para os *reais* Pt, Sn, PtSn e $PtSn_2$.

2.2.2 – SISTEMA FERRO- PLATINA

GOUPIL *et al* (1987) estudaram a hidrogenação do cinamaldeído sobre catalisadores de Fe-Pt/C, utilizando técnicas de DRX e EXAFS. Os catalisadores foram preparados por coimpregnação de carvão ativo com $Fe(NO_3)_3$ e H_2PtCl_6 , seguido da redução em atmosfera de hidrogênio a 673K. A velocidade de hidrogenação foi aumentada em duas ordens de magnitude para uma razão ótima Fe/Pt= 0,2 com uma seletividade de 85% para álcool cinâmico. Os resultados de EXAFS evidenciaram a transferência de elétrons do ferro para platina, quando o teor ótimo de Fe foi de 20% em relação à Pt, apresentando atividade 100 vezes maior do que a da platina pura. A dispersão dos catalisadores variou com a quantidade de ferro, sendo esta maior quanto maior o teor. As análises de DRX demonstraram parâmetros de rede característicos de uma liga de Fe-Pt. Os autores concluíram que o catalisador de Fe-Pt é constituído de partículas de liga Fe- Pt, com estrutura cúbica de face centrada e de composição uniforme.

Posteriormente, GALLEZOT e RICHARD (1994) publicaram estudos sobre a hidrogenação do aldeído cinâmico empregando diferentes quantidades de cloreto de ferro adicionados a um leito catalítico Pt/C em álcool isopropílico sob pressão de 6MPa de

hidrogênio. A razão atômica Fe/Pt igual a 0,2 apresentou a melhor atividade e seletividade iniciais. Os autores também atribuíram à transferência de elétrons à platina, devido o ferro ser muito mais eletropositivo, tornando os átomos de ferro deficientes. Assim, estas espécies de baixa valência na superfície atuam como sítios ácidos de Lewis, ativando a ligação C=O. A hidrogenação do grupo C=O seria também favorecida por esta transferência que aumentaria o caráter H⁻ do hidrogênio quimissorvido sobre a platina, levando ao ataque nucleofílico pelo hidreto sobre o carbono positivamente carregado da ligação polarizada, de acordo com a Figura-2.1.

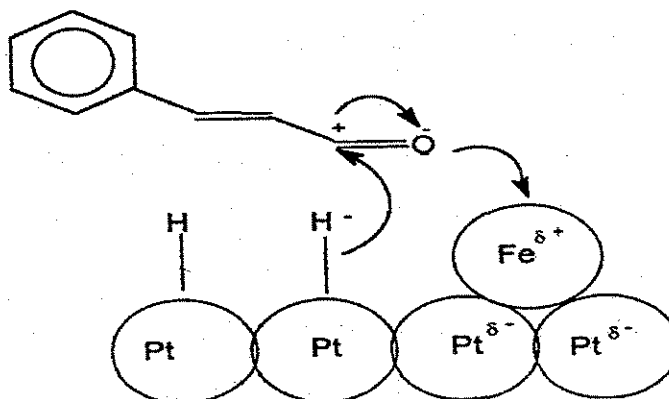


Figura 2.1 – Esquema representativo de ativação da ligação C=O por átomos de ferro na superfície da platina (GALLEZOT e RICHARD,1994).

SILVA *et al* (1997) estudaram a hidrogenação do cinnamaldeído a álcool cinâmico, utilizando catalisadores de platina promovidos por estanho e ferro, suportados em carvão e titânia, empregando técnicas de caracterização TPR e DRX. Os catalisadores foram preparados por impregnação em mistura de benzeno-etanol, usando uma solução de sais metálicos clorados de Pt e Sn contendo 5% de massa metálica total (0,84%Sn-4,16%Pt). A comparação entre os perfis de TPR obtidos para os catalisadores de Fe/C e Pt-Fe/C mostrou um decréscimo na temperatura de redução. A presença de único pico de redução para o catalisador de Fe-Pt/C foi sugerido pelo autor como uma possível formação de liga metálica, apesar de não ter sido encontrada nenhuma evidência por DRX.

Não obstante, o comportamento do perfil de TPR do catalisador de Sn-Pt foi bastante distinto, apresentando 3 picos diferentes de redução, atribuídos a espécies Sn^{+4} (1º pico com máximo em 383K), Pt^{+4} (2º pico com máximo 493K) e Sn^{+2} (3º pico com máximo em 593K). Para os catalisadores suportados em titânia, observou-se o mesmo comportamento dos catalisadores suportados em carvão. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que o catalisador de Fe-Pt/ TiO_2 , reduzido a 463K, destacou-se dos demais, apresentando alta atividade e uma seletividade a álcool cinâmico da ordem de 97%, porém, este catalisador perdeu completamente a atividade para hidrogenação do aldeído cinâmico quando reduzido a 703K. O autor atribuiu, ambos os efeitos de temperatura, à interação metal-suporte.

Recentemente, LOBÃO (1999) estudou o comportamento do catalisador de Fe-Pt/ TiO_2 na reação de hidrogenação do citral utilizando a TPR como técnica de caracterização. Os catalisadores foram preparados por coimpregnação com excesso de solvente a partir dos sais precursores metálicos [$\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], posteriormente, seco a 393K, e reduzidos em atmosfera redutora de hidrogênio a 463K e 673K por 4 horas. O perfil de TPR do catalisador indicou a presença de uma pequena porção da Pt^{+4} reduzida a Pt^{+2} à temperatura de 348K, e a maior parte da platina no estado metálico pela redução da Pt^{+2} a uma temperatura de 413K. Os autores observaram que a atividade catalítica aumentou em duas ordens de magnitude, quando o catalisador foi reduzido a 463K.

Contudo, em temperaturas elevadas (673K) ocorreu um decréscimo na atividade catalítica. Este decréscimo na atividade deve-se a um mecanismo de sinterização, responsável pela destruição dos sítios ativos. A conclusão do autor foi que o efeito da sinterização é o resultado da decoração das partículas metálicas por Ti_4O_7 provenientes da redução dos óxidos duplos móveis Pt-Ti quando o material foi submetido à redução a temperatura elevada.

2.2.3 – SISTEMA ZINCO- PLATINA

Nos últimos vinte anos, não há estudos na literatura a respeito da utilização de catalisadores de platina promovidos por zinco na reação de hidrogenação de compostos

polifuncionais, o que despertou interesse sob o modo de atuação deste metal neste tipo de reação. No entanto, alguns trabalhos foram encontrados na literatura empregando catalisadores de Ru promovidos por Zn em reações de hidrogenação, sendo válido citá-los, já que este metal pertence ao mesmo grupo da platina (8B).

CARVALHO (1996) estudou a hidrogenação parcial do benzeno a ciclohexeno empregando catalisadores de Ru/Al₂O₃ promovido por Zn. Este estudo evidenciou um aumento do rendimento em ciclohexeno para teores mássicos de zinco de até 0,5%, e um decréscimo na atividade do catalisador. Teores de zinco superiores a este valor conduziram a um decréscimo no rendimento a ciclohexeno, atingindo valor inferior ao do catalisador monometálico (Ru/Al₂O₃), quando o teor de zinco foi 1,7%.

Recentemente, SILVA (2000) estudou a influência dos aditivos Fe, Sn e Zn em catalisadores de rutênio suportados em titânia na hidrogenação parcial do benzeno. O método de preparação dos catalisadores bimetálicos utilizado foi a impregnação sucessiva, partindo-se de precursores clorados (RuCl₃. xH₂O; FeCl₂. ¾ H₂O; SnCl₂. 2H₂O e ZnCl₂. 2H₂O). A etapa de secagem foi realizada em atmosfera de argônio a 343K por 1 h, em seguida, a 403K por 2h. As etapas de calcinação e de redução foram realizadas, ambas, a 573K por 3 horas. A composição nominal dos catalisadores será apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Composição nominal dos catalisadores (SILVA, 2000).

Grupo	Catalisador	Teor nominal do aditivo (% em peso)
I	Ru/TiO ₂	0,0
	RuFe02/TiO ₂	0,2
	RuZn03TiO ₂	0,3
	RuSn05/TiO ₂	0,5
II	RuFe08/TiO ₂	0,8
	RuZn1/TiO ₂	1,0
	RuSn2/TiO ₂	2,0

Segundo o autor, a adição de zinco ao sistema Ru/TiO₂ influenciou o comportamento catalítico, sendo fortemente dependente do teor do aditivo. O catalisador contendo baixo teor de zinco influenciou negativamente o rendimento, seletividade e atividade, ou seja, uma tendência de queda no desempenho catalítico com relação ao catalisador de Ru/TiO₂. Este comportamento também foi observado para os catalisadores de Fe e Sn, contendo baixos teores. No entanto, o catalisador contendo elevado teor de zinco apresentou uma significativa melhora no desempenho catalítico, pois, apesar da taxa de hidrogenação do benzeno ter sofrido redução, os valores de rendimento máximo e de seletividade foram os mais elevados, dentre todos os obtidos.

A análise de TPR do catalisador RuZn1/TiO₂ revelou que com o aumento do teor de zinco a redução do rutênio tornou-se mais difícil. Isto foi confirmado pela análise de DRX realizada com este catalisador que mostrou raias relativas ao óxido de rutênio. Estes resultados sugeriram a existência de uma fase de óxido de zinco, a qual impediu a redução completa do óxido de rutênio no catalisador RuZn1/TiO₂. A existência desta fase foi confirmada pela análise de Quimissorção de O₂, que mostrou um volume de oxigênio menor para este catalisador do que o do catalisador monometálico de Ru/TiO₂.

Em relação à adição de Fe ou Sn ao sistema Ru/TiO₂, estes provocaram redução no tamanho das partículas de rutênio metálico, independente do teor utilizado. A adição de estanho, independente do teor utilizado, prejudicou significativamente o desempenho catalítico, e em teores elevados, tornou o catalisador completamente inativo.

2.3 – INFLUÊNCIA DO SUPORTE

Na maioria dos estudos publicados na literatura são utilizados catalisadores comerciais de platina suportados em alumina, sílica e carvão para a hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoésteres. Entretanto, poucos trabalhos relatam a influência da natureza do suporte na enantiosseletividade e taxa de reação, apesar dos resultados serem bastante distintos. Os melhores resultados encontrados referem-se a catalisadores comerciais de Pt/Al₂O₃, os quais alcançam excessos enantioméricos de 95%.

O efeito da natureza química do suporte na hidrogenação do piruvato de etila foi estudado, primeiramente, por WHERLI *et al* (1990). Os autores utilizaram diferentes aluminas, preparadas por métodos diferentes, como suportes em catalisadores de platina. Estes verificaram que as aluminas preparadas a partir de AlCl_3 foram mais adequadas como suportes quando comparadas a suportes comerciais (Alox GX e Alox Akzo). Porém, os catalisadores suportados em alumina disponíveis comercialmente (Degussa, Engelhard, Jonhson Matthey) fornecem os melhores resultados.

A utilização de zeólitas como suporte, com diferentes estruturas e acidez, em catalisadores de platina foram estudadas primeiramente por BOHMER *et al* (1995). Os autores revelaram que nem a acidez do suporte, nem a área superficial do metal influenciaram na enantiosseletividade, mas as velocidades iniciais diminuíram, por um fator de 3, quando a área superficial da platina variou entre 2,5 e 4,1 m^2/g .

Posteriormente, MORGENSCHWEIS *et al* (1997) estudaram zeólitas NaY, NaX, mordenita e erionita, como suportes de catalisadores de platina, na hidrogenação do piruvato de etila. Os pesquisadores atribuíram o pobre desempenho catalítico da Pt/NaX à destruição parcial da estrutura do material, já que está mais propício à ação de ácidos utilizados como aditivos. Contudo, os altos rendimentos ópticos obtidos para os catalisadores Pt/NaY, Pt/mordenita e Pt/erionita, foram relacionados à ação dessas zeólitas na criação de partículas de platina de tamanho e geometria apropriados.

WELLS *et al* (2000), recentemente, estudaram a utilização da zeólita MCM-41 em catalisadores de Pt, com teores metálicos acima de 2% na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila e etila, empregando a cinconidina como modificador. Os catalisadores foram preparados por três sínteses: síntese direta da platina com a MCM-41; troca iônica do Na^+ com Al-MCM-41 (contendo 8% de Al_2O_3) para Pt; troca de H^+ com H-MCM-41 (contendo 1% de Al_2O_3) para Pt. Os valores de enantiosseletividade, da ordem de 60%, obtidos com os catalisadores Pt/MCM-41 preparados pelos métodos 1 e 2, em altas pressões de hidrogênio a 293K, foram comparáveis aos do catalisador comercial Pt/ SiO_2 (EUROPT-1), bem caracterizado na literatura. No entanto, catalisadores que resultaram em tamanhos de partículas de platina pequenos dentro dos mesoporos favoreceram a formação de mistura racêmica. De uma forma geral, o uso de zeólitas como suporte pode ser desvantajoso devido às possíveis limitações de transferência de massa intrapartícula.

Recentemente, FRAGA (2000) estudou a influência da natureza do suporte (Al_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 , C) em catalisadores de platina na reação de hidrogenação do piruvato de metila (Figura 2.2). O autor relata que o maior rendimento óptico e atividade catalítica foram alcançados com catalisadores de Pt/TiO_2 reduzidos em atmosfera de hidrogênio a 423K, sendo atribuído a uma possível interação metal-suporte. Além disso, o autor sugeriu que a interação estabelecida entre as espécies reduzidas (TiO_x) e o substrato exercem um papel crucial no mecanismo de ação desses catalisadores, independentemente do mecanismo de formação do complexo do substrato:modificador.

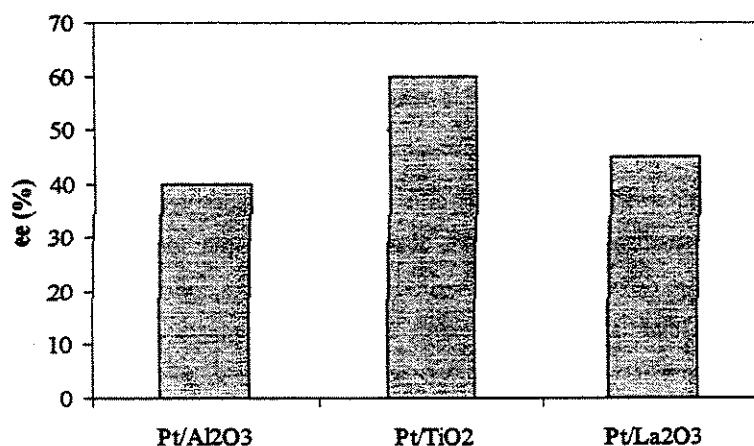


Figura 2.2 – Enantiosseletividade dos catalisadores Pt/óxidos (FRAGA, 2000).

Este resultado é bastante interessante quando comparado com os reportados na literatura por TUNGLER *et al* (1996 e 1997) (Figura 2.3), já que estes autores relataram o pobre desempenho tanto em atividade catalítica quanto em rendimento óptico. Todavia, o pré-tratamento térmico (673 K por 3 horas em atmosfera redutora) utilizado para esses catalisadores justifica o resultado obtido, uma vez que é sabido que em altas temperaturas de redução (SMSI) há formação de espécies TiO_x que migram para superfície das partículas metálicas, recobrando-as total ou parcialmente em um efeito denominado decoração (TAUSTER *et al*, 1978). Assim, essas espécies modificam as características de adsorção do hidrogênio, bem como, do modificador, substrato e solvente, influenciando diretamente a atividade catalítica e enantiosseletividade.

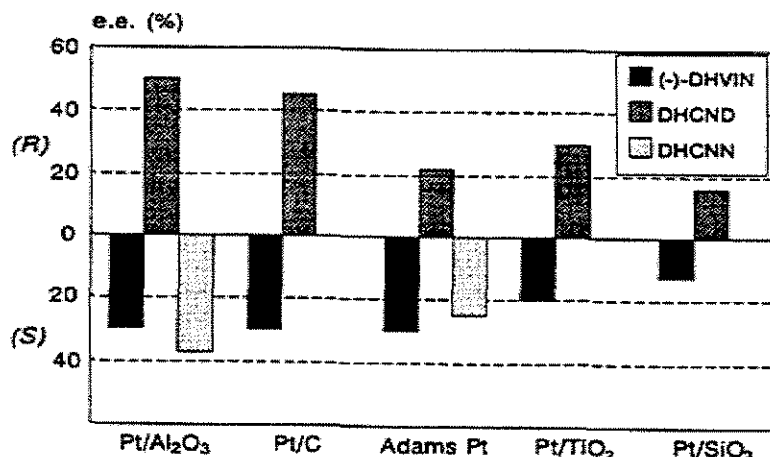


Figura 2.3 – Hidrogenação do piruvato de etila com diferentes catalisadores e modificadores (TUNGLER *et al*, 1996).

2.4 – INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

O método de preparação é sabido influenciar nas propriedades catalíticas dos catalisadores heterogêneos suportados. Entretanto, embora poucos trabalhos na literatura relatem a influência dos métodos e das variáveis de preparação dos catalisadores, na taxa de reação e no rendimento óptico da hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoéster, alguns parâmetros de preparação mostraram-se importantes para a obtenção de bons resultados.

A influência do tamanho da partícula de platina na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de etila sobre diferentes catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ modificados pela cinconidina foram reportados por WHERLI *et al* (1989 e 1990). Os catalisadores foram preparados utilizando a técnica de impregnação com excesso de solvente a partir do sal precursor H₂PtCl₆, e em seguida, foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos de redução, redispersão em ar sintético e sinterização.

Os resultados de Quimissorção de CO revelaram que uma variação na dispersão entre 4 – 50% correspondeu a uma mudança do tamanho médio da partícula de platina de 24nm a 2nm, onde foi evidenciada uma forte dependência do rendimento óptico sobre o tamanho de partícula, indicando uma reação sensível à estrutura (Figura 2.4). Os autores

concluíram que somente os catalisadores de platina possuindo um tamanho médio de partícula maior que 3-4 nm conduzem a bons produtos ópticos. Contudo, um aumento no rendimento óptico não foi observado quando o tamanho de partícula de platina foi aumentado por sinterização. Isto indicou que o método aplicado para controlar o tamanho da partícula influi no desempenho catalítico.

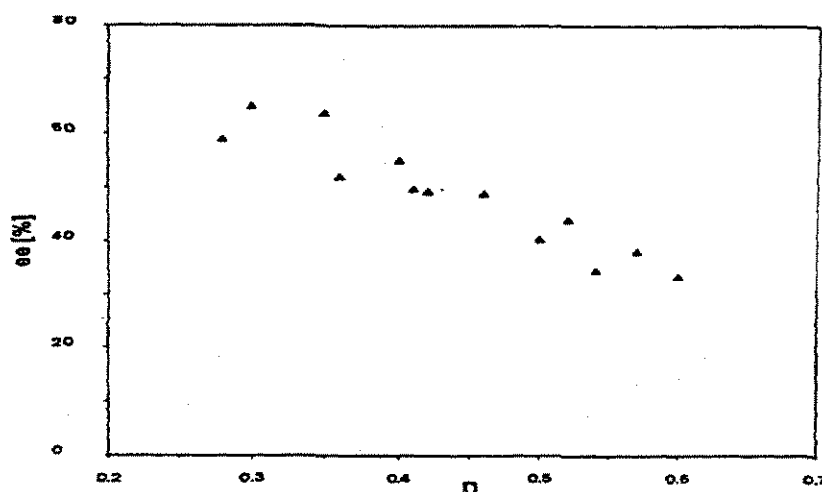


Figura 2.4 – Efeito da dispersão na enantiosseletividade na hidrogenação do piruvato de etila (WHERLI *et al*, 1989).

WHERLI *et al* (1990) mostraram que não somente o tamanho de partícula da platina, mas também a morfologia e distribuição das partículas de platina podem influenciar a enantiodiferenciação. Os autores sugeriram, usando os resultados de TEM, que partículas de platina altamente cristalinas e com geometria plana, conduzem a uma orientação preferencial mais adequada para alcançar maior rendimento óptico do que as partículas de geometria esférica, com pouco contato com o suporte. Os melhores catalisadores apresentaram uma estreita distribuição do tamanho de partícula, com um máximo entre 30 e 130 Å.

Neste mesmo estudo, WHERLI *et al* (1990) evidenciaram que a atividade e enantiosseletividade dos catalisadores de platina modificados pela cinconidina foram fortemente dependentes do tipo de sal de platina utilizado na impregnação e do método de redução aplicado. Os melhores resultados de enantiosseletividade ($ee > 80\%$) foram obtidos com catalisadores de platina preparados por impregnação a partir de sais clorados,

principalmente H_2PtCl_6 e K_2PtCl_6 , quando comparados com os isentos de cloro, tais como $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ou $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}](\text{NO}_3)_2$. A influência positiva da presença de íons cloro nos precursores metálicos tinha sido atribuída à capacidade do cloro em inibir o crescimento das partículas (BAIKER *et al*, 1975). Além disso, a presença de cloro também pode influenciar o comportamento de adsorção da cinconidina, a qual é uma base relativamente forte ($\text{pK}_b = 6,7; 9,5$).

A impregnação da alumina a partir de sais precursores clorados e reduzidos em soluções aquosas de formiato de sódio ($\text{Na}(\text{HCOO})$) ou formaldeído (CH_2O) conduziu aos melhores resultados de enantiosseletividade. Porém, outros agentes redutores se mostraram viáveis como o formiato de sódio ou ácido fórmico, demonstrando que o método de redução empregado é uma variável crítica (WHERLI *et al*, 1990).

Geralmente, o pré-tratamento do catalisador antes do uso tem-se mostrado importante. Nos primeiros resultados reportados por ORITO *et al* (1979), evidenciou-se o efeito benéfico do tratamento térmico em atmosfera de hidrogênio a 573K – 673K, seguido pela impregnação em uma solução do modificador. Os autores concluíram que o pré-tratamento térmico em temperaturas elevadas sob atmosfera de hidrogênio é crucial para a completa redução da platina e remoção dos contaminantes. Todavia, mostraram que quando propriamente controlado, o tratamento térmico da $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ não tem efeito na dispersão da platina e na textura da alumina. Posteriormente, SUTHERLAND *et al* (1990) utilizaram esta mesma explicação para avaliar a influência positiva do tratamento térmico em temperaturas elevadas sob atmosfera de hidrogênio do catalisador comercial de Pt/SiO_2 (EUROPT-1).

A influência do método de preparação dos catalisadores foi evidenciada por WHERLI *et al* (1990), quando utilizaram várias aluminas como suporte preparadas por métodos diferentes. Os pesquisadores observaram que tanto a atividade catalítica, quanto a enantiosseletividade são fortemente influenciadas pelo método de preparação (Tabela 2.3).

Estudo recente, na hidrogenação do piruvato de metila, empregando catalisadores de platina em diferentes suportes (Al_2O_3 , TiO_2), demonstrou a influência da temperatura de redução tanto na atividade catalítica, quanto na enantiosseletividade para catalisadores suportados em óxidos parcialmente redutíveis (Tabela 2.4). O autor relacionou estes

resultados a efeitos de forte interação entre metal-suporte (SMSI) proposto por TAUSTER *et al* (1978). O uso da alumina como suporte constituiu uma exceção, pois o aumento da temperatura de redução não influenciou significativamente seu desempenho catalítico (FRAGA, 2000).

Tabela 2.3 – Rendimento óptico da hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de etila com catalisadores de Pt suportados em diferentes aluminas (WHERLI, 1990).

Suporte	r_o	rendimento óptico
Método de Preparação	$\text{molKg}^{-1}\text{s}^{-1}$	(%)
$\text{AlCl}_3\text{-(NH}_3\text{)}$	2,3	51
$\text{AlCl}_3\text{-(uréia)}$	1,6	51
$\text{AlCl}_3\text{-(pirólise)}$	1,4	31
$\text{Al(NO}_3\text{)-(NH}_3\text{)}$	1,0	48
$\text{Al(NO}_3\text{)-(uréia)}$	1,0	32
$\text{Al(NO}_3\text{)-(pirólise)}$	1,0	36
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_3\text{)}$	0,3	31
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(uréia)}$	0,3	30
Alox Gx	1,2	36
Alox Akzo	0,5	28

De fato, o tratamento térmico sob atmosfera de H_2 é crucial para a obtenção da fase metálica, influenciando positivamente a atividade e a enantiosseletividade. No entanto, isto depende do tipo de suporte utilizado e do método de preparação utilizado, já que de acordo com FRAGA (2000) não foi evidenciado um aumento significativo no desempenho catalítico quando se utilizou o catalisador de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ a temperaturas elevadas.

Tabela 2.4 — Comportamento catalítico em função da temperatura de redução (FRAGA, 2000).

Catalisador	T _R (K)	r _o (mmolH ₂ s ⁻¹ g ⁻¹)	ee (%)
Pt/ Al ₂ O ₃	373	0,24	40
	673	0,28	43
Pt/TiO ₂	373	0,18	50
	423	0,32	60
	473	0,30	51
	573	0,14	53
	723	—	—
Pt/La ₂ O ₃	373	0,11	47
	423	0,16	45
	473	0,24	36
	523	0,19	35
	723	—	—

2.5 – INFLUÊNCIA DO MEIO REACIONAL

2.5.1 – SOLVENTES

O solvente tem um efeito decisivo na hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoéster sobre diferentes tipos de catalisadores modificados por cincona, já que este influencia a solubilidade do hidrogênio e do α -cetoéster usado, e as interações com o substrato, o modificador e/ou com a superfície do metal, resultando em uma forte alteração tanto na atividade do catalisador, quanto no rendimento óptico.

A influência de solventes com diferentes polaridades na hidrogenação de três α -cetoésteres (piruvato de metila, piruvato de etila e ácido 2-oxo-4-fenilbutírico) em presença

do catalisador comercial $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificado por cinconidina foi investigada, mostrando uma relação linear entre a constante dielétrica do solvente, o rendimento óptico e a taxa de reação. Com poucas exceções, o rendimento óptico e a atividade diminuem consideravelmente com o aumento da polaridade do meio reacional. Os solventes apróticos com $\epsilon < 10$, especialmente hidrocarbonetos, alcançaram os melhores resultados (WERHLI *et al*, 1989).

BAIKER *et al* (1994), posteriormente, estudando o efeito de diferentes solventes na hidrogenação do piruvato de etila, confirmaram a influência da polaridade do solvente na atividade e enantiosseletividade, obtendo-se bons resultados em solventes moderadamente polares, no qual o reagente e o modificador são solúveis.

Um estudo utilizando vários ácidos orgânicos e bases como solvente na hidrogenação de dois α -cetoésteres, nomeadamente piruvato de etila e ácido 2-oxo-fenilbutírico com diferentes catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificado por cincona, demonstrou que todos os ácidos carboxílicos (com exceção do ácido fórmico, piválico e trifluoracético) apresentam bons rendimentos ópticos, porém, tanto o rendimento óptico quanto a atividade diminuem com o aumento da cadeia carbônica do solvente. O maior rendimento óptico encontrado, até hoje, foi com ácido acético, alcançando 95%, resultando em um aumento de rendimento óptico entre 8 e 12% quando comparado com o tolueno e etanol. Os solventes básicos, porém, conduziram a baixas velocidades de reação, com exceção da acetonitrila que produz uma mistura racêmica (BLASER *et al*, 1991).

A maioria dos estudos sobre os solventes na literatura utiliza o etanol ou o tolueno na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de etila. No entanto, embora os álcoois primários sejam considerados bons solventes, alguns pesquisadores, estudando a influência destes na hidrogenação de α -cetoésteres sobre catalisadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – cincona, verificaram um único comportamento para os álcoois, a saber, uma rápida reação entre estes e os substratos formando o correspondente hemiacetal que, sob certas condições, podem ocasionar o envenenamento do catalisador. Além disso, a análise cinética demonstrou que tanto a velocidade da reação, quanto o comportamento global cinético são alterados pelo solvente usado (MARGITFALVI *et al*, 1995). Entretanto, estudos posteriores, mostraram que a formação de hemiacetais não influenciam a cinética da reação ou a enantiosseletividade obtidas (GAMEZ *et al*, 1998).

Estudos de FTIR utilizando a interação entre o catalisador de Pt/Al₂O₃ e piruvato de etila em etanol, demonstraram a adsorção irreversível destrutiva de compostos possuindo OH ou um grupo C=O, resultando na formação de fragmentos CO e C_xH_yO_z cobrindo consideravelmente a superfície da Pt, ocasionando baixos rendimento óptico e taxa de reação. Este estudo também indicou que a presença de hidrogênio diminui o nível de impurezas na platina, confirmando que altas pressões de hidrogênio têm um efeito positivo na enantiosseletividade das reações de hidrogenações de α -cetoésteres (MALLAT *et al*, 1997).

Recentemente, estudos de NMR e IR revelaram que a hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de etila em solventes não ácidos é complicada pela ocorrência simultânea da autocondensação (reação aldol) do reagente. Este estudo demonstrou que produtos aldol não são espécies expectoras, mas a forma enol (o maior produto aldol) protona o nitrogênio da quinuclidina, aumentando o excesso enantiomérico da reação de hidrogenação (BAIKER *et al*, 2000).

2.5.2 – ADITIVOS

O uso de ácidos carboxílicos como aditivos, ou seja, adicionados em baixas concentrações no meio reacional, onde o solvente utilizado era tolueno ou etanol, mostraram influenciar a enantiosseletividade positivamente. Em geral, a presença de quantidades moderadas de ácidos tem um efeito benéfico sobre o rendimento óptico e a taxa da reação, facilitando a interação tanto com o metal quanto com o substrato (BLASER *et al*, 1991). BAKER *et al* (1997) atribuíram o efeito benéfico da adição de pequenas quantidades de ácido no meio reacional à protonação do nitrogênio da quinuclidina que favorece a interação do substrato com o modificador, sendo esta etapa fundamental para a enantiodiferenciação. Os modelos propostos para esta reação serão descritos adiante.

Recentemente, FRAGA (2000) sugeriu que a presença de ácido acético na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila, usando o etanol como solvente, é expressiva somente para catalisadores de Pt/Al₂O₃ e Pt/C, enquanto para catalisadores suportados em óxidos redutíveis (TiO₂ e La₂O₃) não há evidências da influência do mesmo. Segundo este autor, a interação estabelecida entre as espécies reduzidas (TiO_x e LaO_x) e o

substrato exercem um papel fundamental no mecanismo de ação desses catalisadores, independentemente do mecanismo de formação do complexo substrato:modificador.

2.6 – INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

2.6.1 – PRESSÃO DE HIDROGÊNIO

Vários artigos têm sido publicados revelando a influência da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e excesso enantiomérico na hidrogenação do piruvato de etila usando catalisadores de Pt modificados pelos alcalóides da cincona. WEBB e WELLS (1992) e WELLS *et al* (1991) reportaram uma dependência de primeira ordem da taxa de reação e uma pequena variação de enantiosseletividade para pressões de hidrogênio entre 1 e 10MPa. Posteriormente, MEHEUX *et al* (1991) ao estudarem o efeito da pressão de hidrogênio na hidrogenação do piruvato de metila, revelaram que o excesso enantiomérico não varia significativamente a pressões superiores a 1MPa.

BLASER *et al* (1997) pesquisaram o efeito da pressão de hidrogênio sobre a taxa de reação e a enantiosseletividade na hidrogenação do piruvato de etila, utilizando um sistema Pt/Al₂O₃ – hidrocinconina – tolueno. Os autores mostraram que a pressão de hidrogênio afeta significativamente a enantiosseletividade até pressões de 2,5 MPa, onde foi observado um aumento de 20% no valor de enantiosseletividade, acima desta pressão a enantiosseletividade permaneceu constante. Contudo, a taxa de reação aumentou linearmente com o aumento da pressão de hidrogênio.

Geralmente, a pressão de hidrogênio influencia o excesso enantiomérico em valores de pressão abaixo de 1MPa. Todavia, pressões de hidrogênio maiores a 7MPa são benéficas, uma vez que a reação é acelerada e a enantiosseletividade tende aumentar levemente.

2.6.2 – TEMPERATURA REACIONAL

O efeito da temperatura reacional tem sido investigada para ambos os sistemas com catalisador modificado e não modificado. WELLS *et al* (1991) estudaram o efeito da temperatura reacional sobre a enantiosseletividade e a taxa da reação, empregando a equação de Arrhenius para ambos os sistemas. Para catalisador não modificado, a equação de Arrhenius mostrou um comportamento linear entre a taxa de reação até temperaturas de 343K.

O comportamento de sistemas modificados mostrou-se mais complexo, onde foi observada uma diminuição da taxa de reação em temperaturas acima de 323K para hidrogenação do piruvato de etila usando catalisador Pt/SiO₂ (EUROPT-1), cinconidina ou dihidrocinconidina em etanol. Este mesmo comportamento foi reportado para o sistema Pt/MgNaY – cinconidina – ciclohexano (BOHMER *et al*, 1995). Para ambos os sistemas, observaram um decréscimo gradual da enantiosseletividade com o aumento da temperatura.

O efeito da temperatura reacional sobre o modo de adsorção do modificador foi demonstrado por medidas NEXAFS de quimissorção da piridina sobre a Pt (111), as quais revelaram um forte aumento do ângulo entre o plano do anel aromático e plano da superfície da Pt (111) quando a temperatura foi elevada acima de 200K (JOHNSON *et al*, 1985). Uma mudança similar deve ocorrer para a adsorção do alcalóide da cincona em temperaturas maiores, os quais explicariam o colapso observado na enantiosseletividade acima de 320K.

Contudo, AUGUSTINE *et al* (1993) sugeriram que o colapso observado para enantiosseletividade, deve-se provavelmente à dessorção do modificador, já que as análises de ultravioleta (UV) de uma solução de acetato de metila contendo Pt/Al₂O₃ – dihidrocinconidina mostraram que a quantidade de alcalóide encontrado no líquido sobrenadante aumentou quando foi elevada a temperatura de 293K para 323K.

Resumidamente, temperaturas de 293K a 323K são adequadas à reação de α -cetoésteres, sem uma influência significativa sobre a enantiosseletividade e taxa de reação. Em temperaturas maiores, a enantiosseletividade e a taxa de reação diminuem drasticamente.

2.7 – INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO MODIFICADOR

A modificação catalítica é uma estratégia que é largamente aplicada na hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoésteres sobre catalisadores heterogêneos, pois a obtenção de um composto opticamente ativo puro a partir de um substrato aquiral, só é alcançado na presença de uma molécula quiral, necessária para induzir a enantiodiferenciação.

Os auxiliares quirais mais conhecidos para hidrogenação enantiosseletiva podem ser classificados dentre três grupos principais: alcalóides, hidroxiácidos e aminoácidos. Não obstante o grande número de compostos quirais, os quais são usados como auxiliares quirais ou ligantes quirais, somente poucos são eficientes em sistemas catalíticos heterogêneos. Os exemplos mais conhecidos são os catalisadores de Pt modificados com alcalóides da cincona para hidrogenação de α -cetoésteres e os catalisadores de Ni modificados com ácido tartárico para hidrogenação de β -cetoésteres. Ambos sistemas são eficientes (ee > 95%) na hidrogenação da ligação C=O em uma classe específica de substratos.

O primeiro estudo na hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoésteres que revelou a influência da estrutura do modificador no rendimento óptico, foi publicado por ORITO *et al* (1979). Este estudo foi realizado com catalisadores de Pt/Al₂O₃ modificado pela cinconidina e cinconina. A comparação dos enantiômeros obtidos com a cinconidina (R-lactato) e a cinconina (S-lactato) revelaram que uma mudança na configuração absoluta da região assimétrica C₈ e C₉ do modificador, resulta em uma mudança na quiralidade do produto formado.

Interessantemente, quando a cinconina foi adicionada ao meio reacional durante a hidrogenação do piruvato de etila sobre um catalisador pré-modificado com a cinconidina, o excesso enantiomérico mudou de configuração do produto formado, sugerindo que a cinconidina foi trocada sobre a superfície da platina pelo excesso de cinconina (MARGITFALVI *et al*, 1990).

Estudos realizados por WHERLI *et al* (1989) permitiram distinguir três partes funcionais da cinconidina, de acordo com os conceitos revisados por WYNBERG (1986).

Primeiramente, o anel quinolina, o qual é considerado ser adsorvido sobre a superfície da platina via ligação π ; a região assimétrica da molécula, os carbonos C₉ e C₈, que determina a quiralidade do produto, e o nitrogênio da quinuclidina que interage diretamente com o reagente (Figura 2.5).

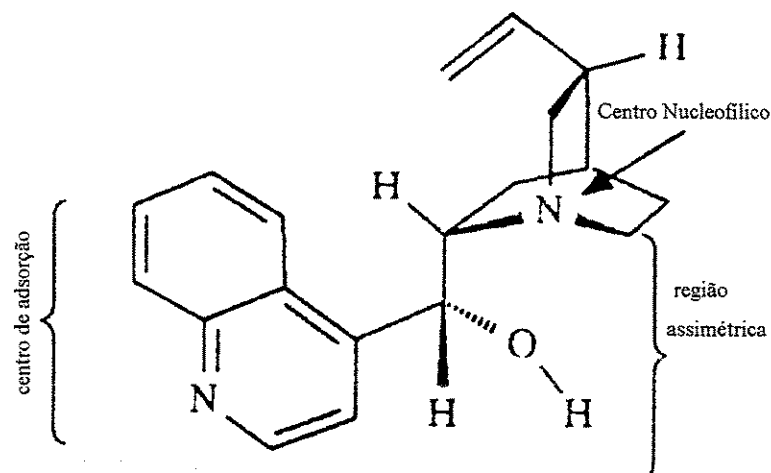


Figura 2.5 – Regiões funcionais da cinconidina (WHERLI *et al*, 1989).

Em pesquisas posteriores, BLASER *et al* (1991) identificaram quais os centros da molécula que influenciam fortemente a enantiodiferenciação, já que a modificação na estrutura da cinconidina, ocasionada pela variação de diferentes grupamentos na molécula, conduziu a diferentes valores de excesso enantiomérico (Figura 2.6). Os autores sugeriram que uma mudança na configuração dos carbonos em C₈ e C₉ da cinconidina, isto é, substituindo a cinconidina pela cinconina altera a quiralidade do produto hidrogenado. A alquilação do nitrogênio da quinuclidina conduz a uma perda total de enantiosseletividade, indicando que este centro desenvolve um papel crucial no mecanismo de enantiodiferenciação.

A hidrogenação parcial do anel quinolina também diminui fortemente o rendimento óptico, podendo estar relacionado com a modificação no modo de adsorção do alcalóide. A seletividade é influenciada pelos substituintes em C₉, podendo ser atribuída ao papel destes em determinar a conformação estável do alcalóide da cincona. Altos valores de excesso enantiomérico são somente alcançados para substituintes como OH ou OCH₃ no

carbono C₉. Todavia, a dupla ligação C=C na posição 10,11 da molécula não influencia a enantiosseletividade, já que esta é rapidamente hidrogenada sobre as condições reacionais freqüentemente usadas.

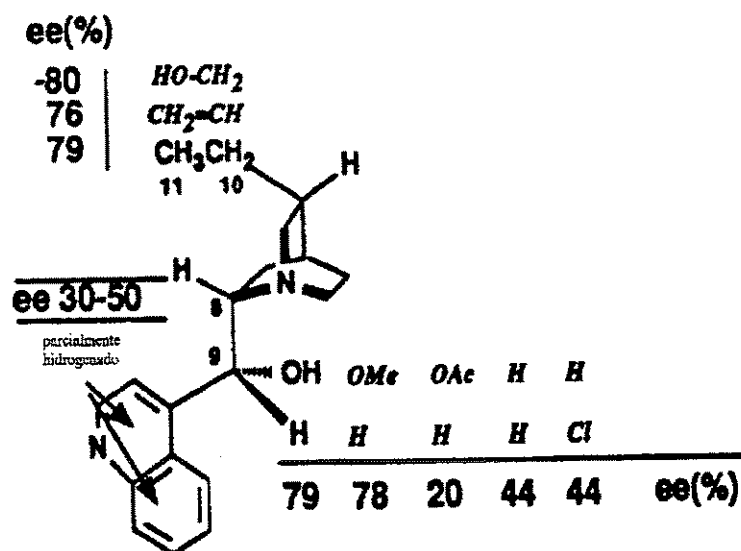


Figura 2.6 – Efeito da estrutura do modificador no excesso enantiomérico na hidrogenação do piruvato de metila (BLASER e MULLER, 1991).

Desde então, várias tentativas vêm sendo realizadas com objetivo de descobrir novos compostos quirais capazes de induzir a altos valores de enantiosseletividade com diferente especificidade de substratos. GRIFFITHS *et al* (1994) pesquisaram o uso de alcalóides como codeína, brucina e estricnina na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila, utilizando catalisadores de 6,3%Pt/SiO₂. Os autores verificaram baixos valores de excesso enantiomérico, entre 2 e 12%. Os alcalóides dihidrovipocentina, dihidrocinconina foram utilizados na hidrogenação do piruvato de etila, resultando na formação preferencial do produto R- lactato e S-lactato, com excesso enantiomérico de 70% e 30%, respectivamente (TUNGLER *et al*, 1996).

HEINZ *et al* (1994 e 1995) sintetizaram diversos amino-álcoois, possuindo os elementos cruciais de estrutura descritos por BLASER *et al* (1991). Estes estudos revelaram um novo eficiente modificador 2-(1pirolidinil)-1-(1-naftil)etanol, o qual induziu excesso enantiomérico de 75% na hidrogenação do piruvato de etila em baixas pressões de

hidrogênio (0,1-1MPa) similar ao encontrado para dihidrocinconidina (ee = 65%). Todavia, em altas pressões de hidrogênio a dihidrocinconidina torna-se mais eficiente (87-92% ee - dihidrocinconidina e 46% ee - 2-(1-pirolidinil)-1-(1-naftil)etanol em 7,5-10MPa).

Estes resultados induziram MINDER *et al* (1995) a testarem vários compostos quirais contendo nitrogênio disponíveis comercialmente como modificadores na hidrogenação assimétrica do piruvato de etila. Resultados preliminares mostraram que uma grande variedade de sistemas aromáticos e heteroaromáticos podem atuar como o anel quinolina da cinconidina na superfície do catalisador, revelando que esta estrutura análoga aos alcalóides derivados da cincona não é um pré-requisito para alcançar significativo excesso enantiomérico.

O mais importante requerimento é que o modificador deve ser ancorado sobre a superfície da platina pelo menos em dois sítios de adsorção. Este é o caso quando o modificador possui um anel naftalênico (1) ou quinolina (2) ou um grupo fenil substituído com um grupo funcional fortemente adsorvente (3). Quando um dos dois sítios é eliminado, isto é, o modificador contém um anel benzênico (4,6) ou um piridínico (5) como âncora, não foi observado excesso enantiomérico. A explicação dada é que neste caso o modificador não adsorve de maneira a permitir a interação com o substrato necessária à enantiodiferenciação (Figura 2.7).

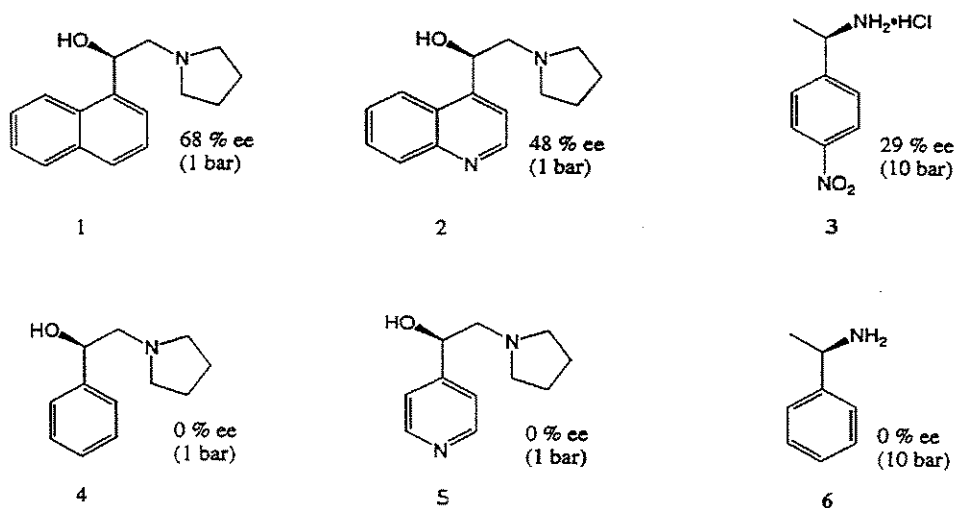


Figura 2.7 – Diferentes modificadores quirais comerciais usados na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de etila.

MINDER *et al* (1996), posteriormente, examinaram diversos derivados da R-1-(1-naftil) etilamina na mesma reação. Os resultados mostraram que o modificador R-1-(1-naftil) etilamina em pressões menores que 1MPa alcançam melhores valores de excesso enantiomérico (85% ee) que os alcançados com os alcalóides derivados da cincona. Os menores valores alcançados em altas pressões de hidrogênio foram atribuídos à hidrogenação parcial do anel naftaleno, o qual impede a adsorção paralela do modificador na superfície plana da platina.

Os resultados dos outros derivados da R-1-(1-naftil) etilamina, preparados por alquilação da mesma, indicaram que a presença de uma função oxigenada como um grupo hidroxil ou metoxil, como previamente usado nos modificadores, não é um requerimento indispensável para obter alta enantiosseletividade na hidrogenação de α -cetoésteres (Tabela 2.5). Estas observações forneceram uma forte evidência de uma possível interação modificador-substrato, na qual uma atração nucleofílica entre o átomo de oxigênio do modificador e o átomo de carbono do éster no piruvato de etila desenvolve um papel crucial.

Estudo recente, SCHURCH *et al* (1998) revelaram que a substituição do anel naftalênico (composto 1) por um anel antracênico (composto 2) melhora o excesso enantiomérico significativamente de 68% (HEINZ *et al*, 1995 e MINDER *et al*, 1996) para 87%. A substituição do anel antracênico por um grupo tridimensional, 9-tripticênico (composto 3), ocasionou uma perda de enantiosseletividade, demonstrando que um sistema aromático extenso, com estrutura planar, é um elemento estrutural crucial de modificadores eficientes para a hidrogenação de α -cetoésteres (Figura 2.8).

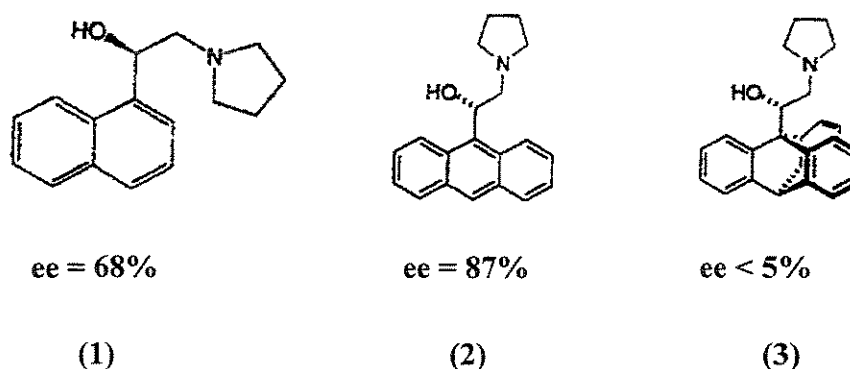
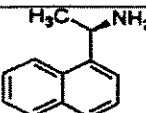
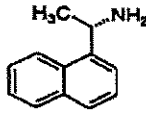
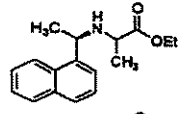
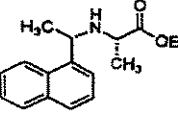
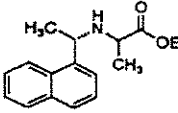
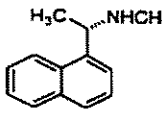
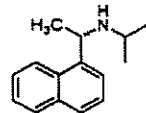
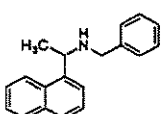
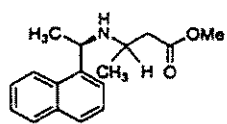
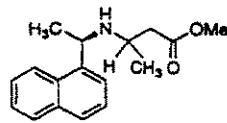
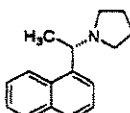


Figura 2.8 – Estruturas de diferentes modificadores sintéticos.

Tabela 2.5 – Modificadores derivados da R-1-(1-naftil) etilamina (MINDER *et al*, 1996).

<i>Estrutura do Modificador</i>	<i>Pressão (bar)</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>ee(%)</i>
1 	75-72 25-22	48 54	51 (R) 55 (R)
2 	75-72 25-22	52 59	53 (S) 58 (S)
3 	25-21	83	55 (R)
4 	75-72 25-22	70 68	54 (S) 58 (S)
5 	75-72 25-21	62 58	51 (S) 58 (S)
6 	75-71 25-22	75 60	39 (S) 40 (S)
7 	75-73 25-23	41 39	23 (S) 36 (S)
8 	75-73 25-23	33 47	34 (S) 45 (S)
9 	75-73 25-23	45 38	40 (R) 37 (R)
10 	75-73 25-23	32 48	31 (R) 49 (R)
11 	75-74 25-22	19 53	19 (S) 9 (S)

De uma forma geral, estes últimos resultados obtidos demonstram que existem somente dois elementos estruturais essenciais para a função do modificador, um sistema π -aromático extenso, o qual ancora o modificador à superfície da platina, e uma cadeia lateral amino quiral a qual na forma protonada interage com o substrato, presumivelmente por uma ligação de hidrogênio para o grupo ceto do piruvato de etila.

2.8 – MODELOS PROPOSTOS DE ENANTIODIFERENCIAÇÃO

O uso de sistemas catalíticos heterogêneos para promover reações enantiosseletivas é uma área de grande interesse nos últimos anos, devido à possibilidade de se obter produtos com altos valores de excessos enantioméricos. Uma das reações mais investigadas é a hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoésteres para α -hidroxiésteres usando catalisadores de Pt/Al₂O₃ modificados, onde a simples inclusão da cinconidina, uma molécula quiral, é possível obter um excesso enantiomérico acima de 90% com uma alta taxa de reação.

Por conseguinte, extensivos estudos vêm sendo realizados com o intuito de entender a natureza da interação modificador-substrato-catalisador, de modo a elucidar o mecanismo da reação de hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila/etila, já que esta reação é considerada como modelo na literatura. Entretanto, os aspectos chaves desses estudos, isto é, o fenômeno da taxa de aceleração e a origem da enantiodiferenciação, até então não estão bem esclarecidos.

A primeira tentativa de interpretar o senso de enantiodiferenciação foi feita por WELLS *et al* (1990). Estes autores propuseram um modelo de enantiodiferenciação baseado em argumentos geométricos, conhecido na literatura como *Template Model*. Este modelo assume que o alcalóide cinconidina é adsorvido na superfície do metal (Pt (100)) via sistema aromático, quinolina, em átomos adjacentes de platina, enquanto a quinuclidina permanece livre sobre a superfície. Com isso, cada molécula de cinconidina ocupa uma região em forma de L na superfície do metal (Figura 2.9).

Os átomos metálicos de platina que ficariam expostos permitiriam somente que a molécula do piruvato de metila adsorva de uma maneira que assegure a formação do R-

lactato de metila (S-lactato de metila no caso da cinconina), já que a produção do enantiômero seria impossível devido a impedimentos estéricos (Figura 2.10).

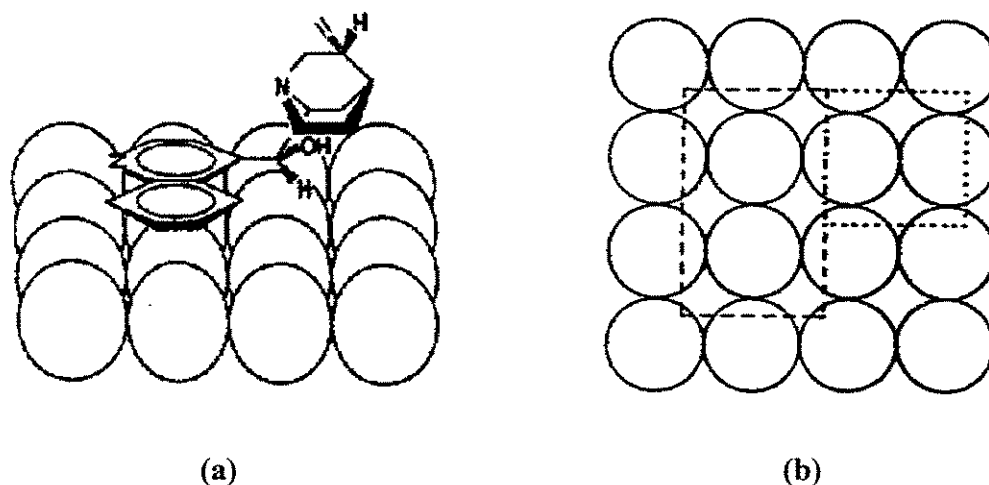


Figura 2.9 – Representação esquemática proposta do modo de adsorção da cinconidina sobre a superfície Pt (100): (a) vista lateral; (b) vista superior (WELLS *et al*, 1990).

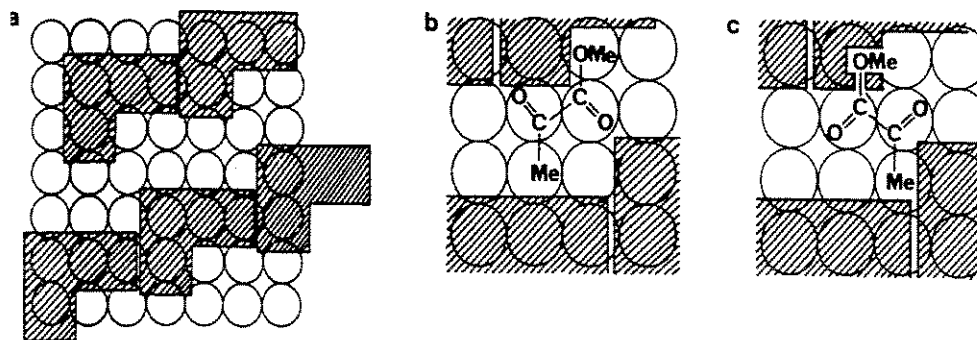


Figura 2.10 – (a) Representação de cinco moléculas da cinconidina adsorvida na superfície da Pt (100); (b) adsorção da molécula do substrato para produção do enantiômero R (+) e (c) adsorção da molécula do substrato para produção do enantiômero S (-) (WELLS *et al*, 1990).

Este modelo foi fortemente criticado por MARGITFALVI e HEGEDUS (1995), os quais consideraram muito ideal e excessivamente simplificado. Os autores criticaram,

principalmente, o procedimento da pré-modificação do catalisador e as interações acontecendo sobre os sítios da platina, que tais não são condições essenciais para a obtenção da enantiodiferenciação. Isto foi verificado quando a adição do alcalóide foi feita juntamente com o substrato no meio contendo solvente e o catalisador, ou após o estágio inicial da hidrogenação racêmica conduzindo a uma boa enantiosseletividade (BLASER *et al*, 1991a e BLASER *et al*, 1993).

De fato, estudos sobre o efeito de misturas de modificadores com configurações opostas indicaram que a formação de um arranjo ordenado do modificador não é um pré-requisito necessário para enantiodiferenciação (WELLS *et al*, 1993). Isto foi confirmado por estudos de LEED, os quais revelaram que a quinolina e a 10,11-dihidrocinconidina adsorve em um estado desordenado sobre a superfície da Pt (111) (WELLS *et al*, 1995).

Não obstante, vários outros questionamentos sobre as interações químicas entre o substrato e o modificador levaram à proposta de um outro modelo de enantiodiferenciação, nomeadamente *1:1 Interaction Model*. Este modelo proposto foi baseado, geralmente, em estudos de modelagem molecular e química quântica, considerando a cinconidina como modificador e o piruvato de metila como substrato.

A proposta deste modelo é a formação de um complexo de transição entre o alcalóide protonado e o α -cetoéster. Nesse complexo, o substrato é ligado ao modificador via interação do tipo ligação de hidrogênio entre o nitrogênio protonado da quinuclidina e o átomo de oxigênio da α -carbonila do piruvato de metila (NH---O). O complexo que leva à formação do R-lactato de metila permite sua adsorção sobre a platina de modo planar via ligações π do anel aromático da quinolina. A adsorção deste complexo é energeticamente mais favorável em virtude de não impedir a interação do grupo carbonila do piruvato de metila com a superfície da platina. A formação do complexo responsável pela formação do S-lactato de metila apresenta fortes impedimentos estéricos.

O comportamento oposto foi observado quando o complexo formado entre a interação da cinconina (o enantiômero oposto da cinconidina) com o piruvato de metila foi otimizado. O complexo S-lactato de metila resultante é adsorvido sem um impedimento estérico significativo, enquanto o complexo R-lactato de metila é impedido estericamente (SCHWALM *et al*, 1994, 1995). Estes cálculos mostraram-se concordantes com

observações experimentais, nos quais uma mudança na região C₈, C₉ do alcalóide dacincona resulta em mudança correspondente à configuração absoluta do produto (WEBB e WELLS, 1992).

Posteriormente, BOND e WELLS (1994) estudaram a troca de isótopos H/D na dihidrocinconidina sobre a Pt/SiO₂ (EUROPT-1) a 293K. Estes observaram, a partir de resultados de Espectroscopia de Massa e Ressonância Magnética Nuclear (NMR), que uma rápida mudança ocorre na posição 9' do anel quinolina, porém, nenhuma mudança foi observada para o anel da quinuclidina (Figura 2.11). Os autores concluíram que a dihidrocinconidina é adsorvida sobre a platina via a ligação π do anel quinolina e de um modo planar paralelamente a superfície do metal. Este estudo suporta o modelo proposto para interpretar a origem da enantiosseletividade na hidrogenação do piruvato de metila sobre a platina, com relação ao modo de adsorção da cinconidina pela quinolina à superfície metálica.

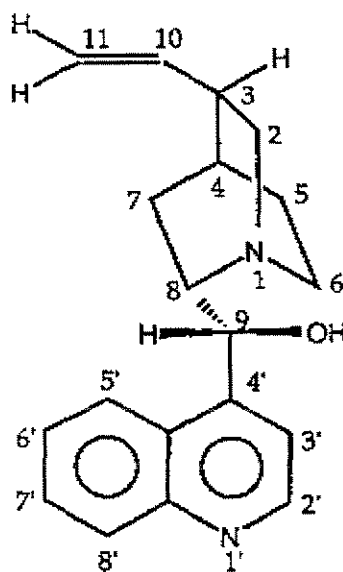


Figura 2.11 – Estrutura da cinconidina (BOND e WELLS, 1994).

A importância da interação do tipo de ligação de hidrogênio na estabilização do complexo formado entre o alcalóide e o substrato foi proposta por SCHWALM *et al* (1993), onde o nitrogênio da quinuclidina pode agir tanto como um centro nucleofílico,

quanto um centro eletrofílico após a sua protonação. Isto foi proposto a partir de estudos de modelagem molecular utilizando a amônia e o cátion amônio (NH_3 e NH_4^+) como modelos para o centro desta reação. Estes revelaram que o complexo NH_4^+ - piruvato é muito mais estável (por 25Kcal/mol) devido uma interação eletrostática, indicando que em casos onde a cinconidina pode ser protonada, em solventes ácidos, estas espécies interagiram com o substrato.

BAIKER (1997) propôs diferentes complexos de transição usando modelagem molecular baseado em estudos de SIMONS *et al* (1994). Neste estudo, SIMONS *et al* (1994) assumiram a interação dos dois grupamentos carbonila do piruvato de metila também de forma paralela em função da analogia com estudos realizados com 1,3-butadieno. A configuração *trans* destes grupamentos foi empregada, já que esta apresentou um menor estado de energia. Adicionalmente, estes autores consideraram que esta configuração é mantida durante a adsorção .

No complexo de transição, o substrato é ligado ao modificador via a interação da ligação de hidrogênio entre o nitrogênio da quinuclidina protonada e o átomo de oxigênio do α -carbonil, em casos onde a cinconidina é protonada, geralmente em solventes próticos (ácido acético).

Não obstante, estudos realizados com solventes apróticos (tolueno) mostraram bons valores de enantiodiferenciação levando à proposta de outro modo de interação do complexo substrato: modificador. A interação do tipo de ligação de hidrogênio seria estabelecida entre o nitrogênio não protonado da quinuclidina e o substrato em um estado semi-hidrogenado ($\text{OH} \cdots \text{N}$) (WEBB e WELLS, 1992). A fonte de estabilização da interação pode variar de acordo com o tipo de solvente. O próton pode vir da solução ou de hidrogênio adsorvido dissociativamente. AUGUSTINE *et al* (1993) sugeriram que este complexo poderia ser formado pela atração nucleofílica do nitrogênio da quinuclidina pelo carbono do grupamento carbonila do piruvato de metila.

BAIKER *et al* (1997) assumiram, em ambos os casos, que a molécula da cinconidina encontra-se em uma conformação dita aberta, ou seja, o átomo de nitrogênio da quinuclidina aponta em direção contrária ao anel da quinolina. A conformação fechada

onde o nitrogênio aponta em direção à quinolina, apresenta efeitos estéricos que impediriam a interação com o substrato.

Recentemente, FRAGA (2000), tendo em vista os bons resultados de enantiodiferenciação obtidos com catalisadores de Pt/TiO₂ em condições onde a protonação da cinconidina não ocorre, sugeriu que quando da adsorção do complexo, é estabelecida uma interação entre o oxigênio do grupamento α -carbonila e as espécies TiO_x presentes na superfície metálica em analogia aos modelos propostos para redução do monóxido de carbono. Essa interação, mais intensa que aquela entre N---C=O, seria responsável pela ativação da ligação carbonílica na configuração adequada para formação do (R)-lactato de metila durante a hidrogenação, garantindo a enantiosseletividade (Figura 2.12).

No caso da utilização de ácido acético, o mesmo mecanismo pode ser adotado, assumindo que a formação do complexo ocorre pela ligação de hidrogênio com o nitrogênio protonado, NH⁺---OC. A interação TiO_x---O=C igualmente estabelecida após a adsorção, é também apontada como atuante no processo de redução da carbonila. Assim sendo, a enantiosseletividade alcançada seria independente do mecanismo de formação do complexo substrato:modificador, quer via ação nucleofílica ou eletrofílica do átomo de nitrogênio da quinuclidina.

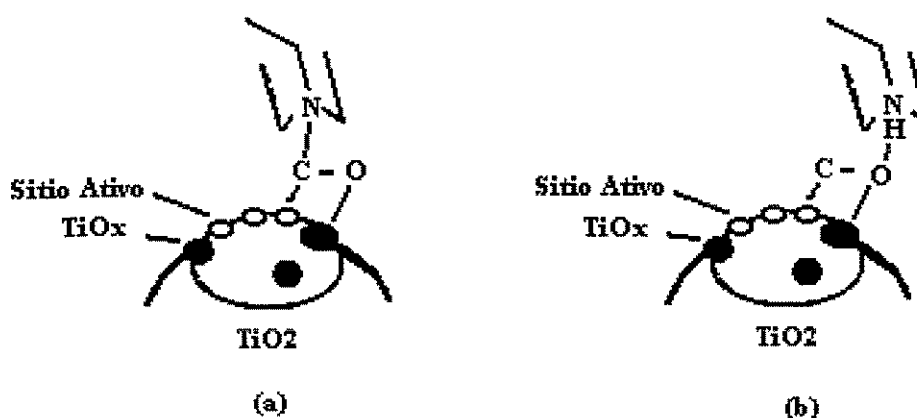


Figura 2.12 – Representação da interação modificador:substrato:catalisador: (a) em ausência de ácido acético, (b) em presença de ácido acético (FRAGA, 2000).

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A modificação catalítica é largamente aplicada na hidrogenação catalítica heterogênea, onde a seletividade e a atividade de um catalisador é fortemente influenciada pela adição de modificadores. Os melhores catalisadores são os catalisadores de platina suportados em alumina, com baixa dispersão e grande volume do poro. Outros suportes como titânia, carvão e sílica alcançam bons valores de excesso enantiomérico.

Uma propriedade catalítica decisiva é a dispersão da platina, onde uma variação de 4 - 50% corresponde a uma mudança no diâmetro médio de partícula de 24nm a 2nm. Esta mudança no tamanho médio de partículas influencia fortemente o rendimento óptico, indicando uma reação fortemente sensível à estrutura. Somente catalisadores com um tamanho médio de partícula maior que 3 – 4nm alcançam bons rendimentos ópticos.

Contudo, não somente o tamanho de partícula, mas também a morfologia e os contaminantes do precursor usado podem afetar a enantiodiferenciação. Além disso, é sabido que catalisadores metálicos suportados que possuam partículas cristalinas de platina relativamente planas, mostrando uma orientação preferencial, geralmente asseguram maiores rendimentos ópticos que partículas esféricas com pouco contato com o suporte.

Portanto, a preparação de catalisadores, desde o tipo de material utilizado como sais precursores metálicos, suportes, solventes, até o método de preparação, é de suma importância devido à influência que exerce sobre as propriedades catalíticas como atividade, seletividade, morfologia, textura, tamanho de partícula, resistência à sinterização, entre outras. Assim, um estudo das propriedades físico-químicas do sólido e uma avaliação das correlações existentes entre estas propriedades e o desempenho do catalisador são necessários para interpretação do comportamento do catalisador.

Com isso, nos últimos anos, a caracterização de catalisadores sólidos tem recebido grande atenção, já que é uma ferramenta de extrema importância para explicar algumas

características cinéticas, como atividade, seletividade e estabilidade e entender a natureza dos catalisadores.

Neste capítulo serão apresentados todos os materiais e métodos utilizados na preparação dos catalisadores, os quais foram baseados na literatura e em bons resultados obtidos na hidrogenação de compostos polifuncionais no LDPC (LOBÃO, 1999, SILVA, 1995, SANTOS, 1999, SILVA, 1999), bem como, as técnicas de caracterização empregadas com a finalidade de auxiliar o entendimento dos resultados cinéticos obtidos.

3.1 – MATERIAIS

Os precursores metálicos utilizados na preparação dos catalisadores foram:

1. Ácido Hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), pureza > 98%, da Aldrich;
2. Cloreto de Estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pureza > 98%, da Reagen;
3. Cloreto de Zinco (ZnCl_2), pureza > 98%, da Merck;
4. Cloreto de Ferro ($\text{FeCl}_2 \cdot 3/4 \text{H}_2\text{O}$), da Aldrich.

O suporte empregado na preparação dos catalisadores foi o dióxido de titânio (TiO_2), com percentual de anatásio maior que 99% da Fluka.

O solvente utilizado para a dissolução dos sais metálicos, na etapa de impregnação, foi água destilada e deionizada, em virtude de ser o solvente mais utilizado.

3.2 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

3.2.1 – TRATAMENTO DO SUPORTE

O óxido de titânio, antes de ser utilizado como suporte, foi triturado em graal e previamente seco em estufa a 393K por 1 hora. Posteriormente, foi classificado de acordo

com a sua granulometria por peneiração. O material usado foi retido na peneira de diâmetro de 400mesh, possuindo um diâmetro médio de partículas de 0,045mm.

Antes da impregnação, o óxido de titânio foi submetido a um tratamento térmico a 773K por 4 horas, sob uma atmosfera de N_2 com uma vazão de 40mLmin^{-1} , de modo a eliminar os contaminantes orgânicos adsorvidos durante o processo de fabricação (SILVA, 1995). A temperatura de 773K foi atingida com uma taxa de aquecimento de 10Kmin^{-1} .

3.2.2 – PREPARAÇÃO DO CATALISADOR MONOMETÁLICO E DOS SISTEMAS DE REFERÊNCIA

O catalisador monometálico de Pt e os sistemas de referências Fe, Zn, Sn, suportados em óxido de titânio, foram preparados pelo método de impregnação com excesso de solvente.

A impregnação foi realizada a partir de uma solução aquosa do precursor metálico contendo uma carga nominal de 5% do metal, mantendo-se uma relação de 1g do suporte/5mL de solução, sobre o suporte previamente tratado. Os poros do suporte, porém, antes de entrar em contato com a solução, foram preenchidos com o solvente para que a impregnação ocorresse por difusão do precursor metálico.

Em seguida, a mistura foi mantida sob agitação constante e temperatura ambiente em um rotaevaporador por 8 horas. Decorrido o tempo de impregnação, o excesso de solvente foi removido por evaporação a vácuo a 333K. Os catalisadores foram secos por 12 horas e mantidos em dissecador até o uso.

3.2.3 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES BIMETÁLICOS

Os catalisadores bimetálicos suportados em óxido de titânio foram preparados pelo método de co-impregnação com excesso de solvente. Este método consiste em dissolver dois sais metálicos em uma mesma solução de um determinado solvente e, posteriormente, colocar esta solução em contato com o suporte.

Antes da impregnação, foram preparadas soluções aquosas dos precursores metálicos, com diferentes massas metálicas de forma a obedecer à razão atômica pré-estabelecida. Estas soluções foram misturadas num balão de 50mL, agitando-se levemente para obtenção de uma fase líquida homogênea e posterior aferição do balão com água destilada. A solução resultante dos precursores metálicos clorados foi colocada em contato com o suporte umedecido, mantendo-se a mesma relação do catalisador monometálico de 1g do suporte/5mL de solução. As demais etapas procederam como na preparação do catalisador monometálico e dos sistemas de referência.

Os catalisadores bimetálicos preparados com suas respectivas razões atômicas estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição nominal dos catalisadores.

Catalisador	Razão Atômica Promotor/Pt	Massa metálica Pt (% peso)	Massa metálica promotor (%peso)
Zn-Pt/TiO ₂	0,5	4,3	0,7
Fe-Pt/TiO ₂	0,5	3,6	1,4
Sn-Pt/TiO ₂	0,5	3,8	1,2
Sn-Pt/TiO ₂	0,3	4,2	0,8
Sn-Pt/TiO ₂	0,1	4,7	0,3

3.2.4 – CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES

O catalisador após a secagem foi submetido a um tratamento térmico em atmosfera oxidante de ar sintético, para obtenção do precursor na forma de óxidos metálicos. Na calcinação, o catalisador foi introduzido em célula pirex e inserida em um forno cilíndrico conectado a um controlador-programador de temperatura.

A calcinação foi realizada à temperatura de 673K, atingida a uma taxa de aquecimento de 10Kmin^{-1} , sob uma atmosfera de ar sintético. A vazão utilizada foi de 40mLmin^{-1} e o tempo de calcinação de 4 horas. A temperatura de calcinação utilizada foi determinada a partir do perfil termogravimétrico de perda de massa em atmosfera oxidante (ar sintético). Este procedimento foi empregado somente para o catalisador de Sn-Pt/TiO₂, com razão atômica 0,5, com a finalidade de verificar a influência da calcinação na atividade e na enantiosseletividade da hidrogenação do piruvato de metila.

3.2.5 – REDUÇÃO DOS CATALISADORES

A redução do catalisador é realizada com o intuito de obter o elemento ativo na forma metálica, pois assim, é capaz de realizar a sua função hidrogenante/desidrogenante. Com isso, os catalisadores, na forma de óxidos ou não, foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera redutora (2% H₂:98% N₂), com um fluxo de gás de 40mLmin^{-1} durante 5 horas.

Os catalisadores foram reduzidos em três temperaturas distintas, 423K, 523K e 673K, ou seja, variando desde o limite LTR (*“low temperature of reduction”*) até o limite HTR (*“high temperature of reduction”*), como designado na literatura para catalisadores suportados em titânia (Tabela 3.2). Estes valores de temperatura foram baseados nos perfis de redução obtidos, e de modo a possibilitar o estudo da influência da temperatura de redução dos catalisadores na atividade catalítica e rendimento óptico da hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila.

Tabela 3.2 – Temperatura de redução dos catalisadores.

Catalisador	Razão Atômica	Temperatura de Redução (K)
Fe-Pt/TiO ₂	0,5	423K
		523K
		673K
Zn-Pt/TiO ₂	0,5	423K
		523K
		673K
Sn-Pt/TiO ₂	0,5	423K
		523K
		673K
Sn-Pt/TiO ₂	0,3	423K
		673K
Sn-Pt/TiO ₂	0,1	423K
		673K

3.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.3.1 – ADSORÇÃO DE N₂

A análise da característica textural do óxido de titânia foi obtida a partir da técnica de adsorção física de nitrogênio (N₂) a 77K em um aparelho Coulter Omnisorp 100CX, empregando o método BET para o cálculo da área superficial. O resultado revela que o óxido de titânia apresenta características de materiais não-porosos ou macroporosos (SING *et al*, 1985).

Tabela 3.3 – Área superficial BET da TiO₂

<i>Suporte</i>	<i>S_{BET} (m²g⁻¹)</i>
TiO ₂	21

3.3.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Análise Termogravimétrica é uma técnica de caracterização que possibilita determinar as condições do processo de calcinação ou redução, através das curvas de TGA/DTG, permitindo a retirada dos contaminantes orgânicos e de compostos não-redutíveis. Esta consiste na variação da massa de uma determinada amostra em função do aumento linear de temperatura, seguindo uma taxa de aquecimento previamente estabelecida sob uma atmosfera controlada. O equipamento utilizado foi uma microbalança PERKIN-ELMER, modelo TGA7.

As análises foram realizadas com 10mg de amostra, fazendo-se variar a temperatura de 323K a 1173K, a uma taxa de aquecimento de 10Kmin⁻¹, e sob um fluxo de nitrogênio (N₂) 25mLmin⁻¹. Os resultados foram obtidos na forma de termogramas,

apresentando o perfil de perda de massa ao longo de uma curva térmica, e a sua primeira derivada que representa a taxa de perda de massa *versus* temperatura.

Os perfis de TGA do óxido de titânia (TiO_2) e do catalisador de Pt/TiO_2 são apresentados nas Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente. O termograma obtido para titânia sob atmosfera inerte não apresenta nenhum pico significativo de perda de massa. O primeiro pico, encontrado nos instantes iniciais da análise, pode ser atribuído à eliminação de água adsorvida, demonstrando que este óxido possui uma grande estabilidade térmica. No entanto, a análise de TGA do catalisador de Pt/TiO_2 (Figura 3.2) revela vários picos referentes à perda de massa, os quais podem ser atribuídos à decomposição do precursor metálico adsorvido na superfície do suporte, visto que a titânia apresenta um comportamento estável.

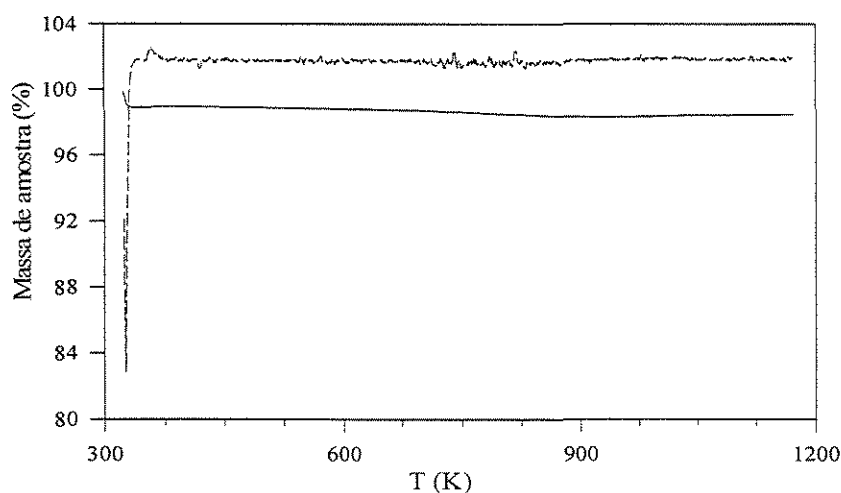


Figura 3.1- Termograma da titânia (TiO_2) sob atmosfera N_2 .

Por conseguinte, os primeiros picos de perda de massa encontrados para o perfil de TGA do catalisador de Pt/TiO_2 , até uma faixa de 473K, podem ser atribuídos à eliminação de água adsorvida, e os outros, acima desta faixa, à eliminação de compostos clorados pertencentes à decomposição do precursor metálico.

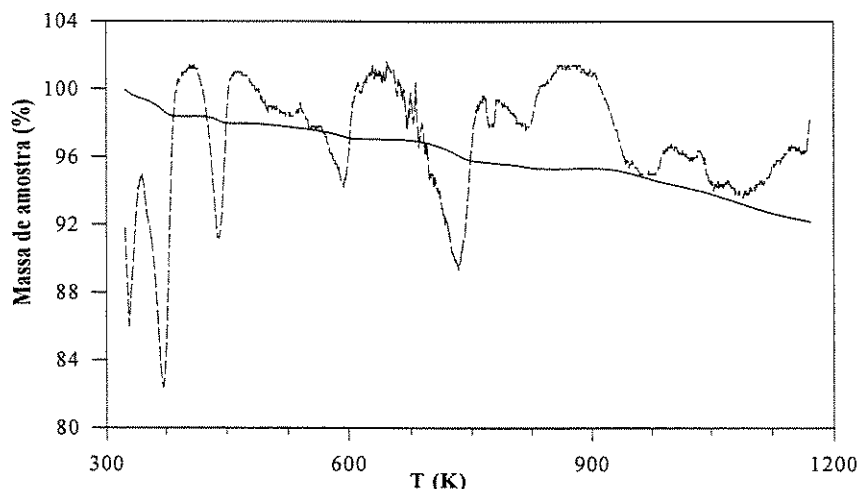


Figura 3.2 -Termograma do catalisador de Pt/TiO₂ sob atmosfera de N₂.

As análises termogravimétricas dos catalisadores bimetálicos, com razão atômica de 0,5, revelam picos de decomposição bastante distintos para os diferentes catalisadores (Figuras 3.3, 3.4 e 3.5). Estes resultados sugerem a influência da natureza dos aditivos Fe, Zn e Sn sobre o comportamento térmico do catalisador de Pt/TiO₂.

A comparação dos perfis de TGA dos catalisadores Pt/TiO₂ e Sn-Pt/TiO₂ mostra que a adição de Sn no catalisador Pt/TiO₂ dificultou a remoção de cloro, o qual não ocorreu de forma contínua e rápida. Isto pode ser observado pela presença de uma perda significativa de massa referente à remoção de cloro somente em temperaturas maiores que a do catalisador monometálico.

O comportamento térmico do catalisador de Fe-Pt/TiO₂ comparado ao do catalisador monometálico de Pt/TiO₂, mostra que a adição de ferro facilitou a remoção de cloro, visto que os picos referentes à eliminação de compostos clorados (600K e 700K) são relativamente estreitos, sugerindo uma interação extremamente forte entre a platina e ferro.

Por outro lado, o termograma do catalisador de Zn-Pt/TiO₂ revela uma significativa perda de massa entre 600K e 800K, o qual pode ser atribuída à remoção de compostos clorados, de forma descontínua, o que sugere diferentes interações do zinco com

a platina. Contudo, parecem que tais interações facilitaram a remoção do cloro comparativamente ao sal precursor.

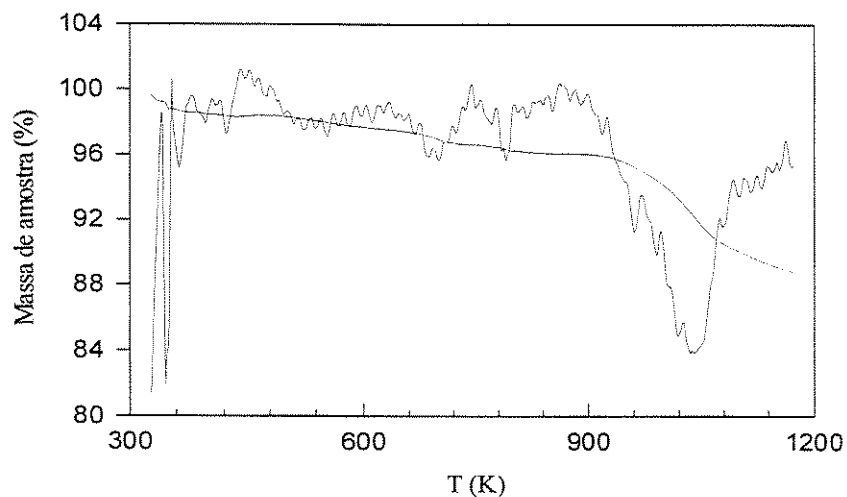


Figura 3.3 – Termograma do catalisador de Sn-Pt/TiO₂ sob atmosfera de N₂.

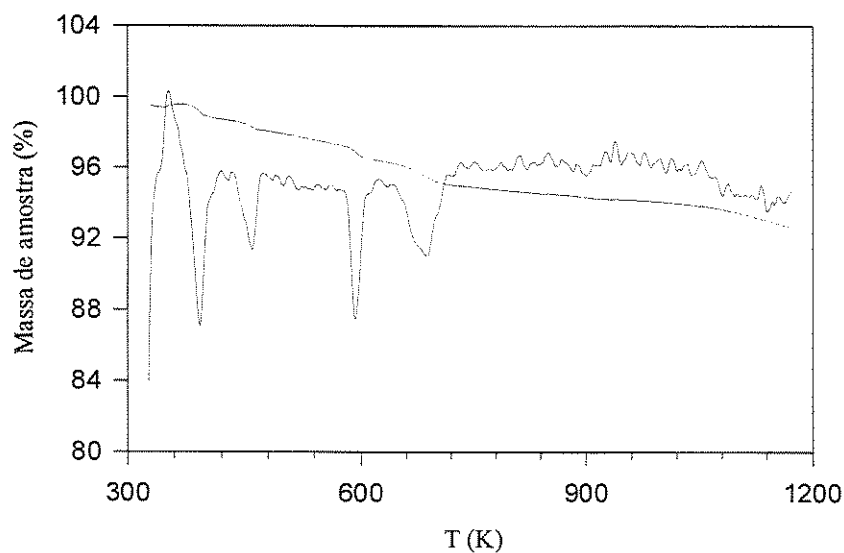


Figura 3.4 – Termograma do catalisador de Fe-Pt/TiO₂ sob atmosfera de N₂.

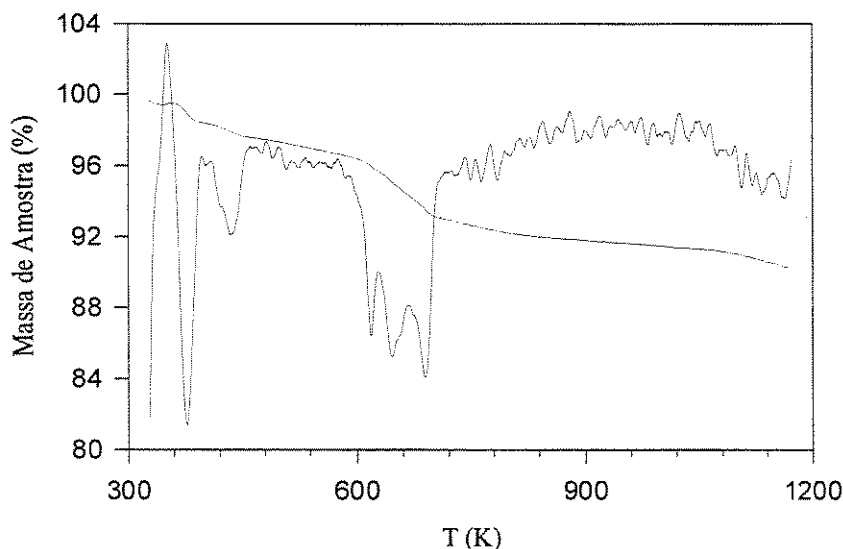


Figura 3.5 – Termograma do catalisador de Zn-Pt/TiO₂ sob atmosfera de N₂.

3.3.3 – REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A Redução à Temperatura Programada é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de catalisadores sólidos, pois permite analisar os efeitos da preparação, do suporte, dos promotores e tratamentos térmicos, na formação das fases ativas dos catalisadores metálicos suportados.

Esta técnica consiste em submeter o catalisador, previamente oxidado ou não, a uma mistura de gás redutor, normalmente 2% H₂:98% N₂, com um aumento linear de temperatura. O perfil de redução do material é obtido pela diferença entre a concentração da mistura gasosa na entrada e saída do reator, medida pelo detector de condutividade térmica (DCT) em função da temperatura.

Normalmente, este perfil é composto de um ou mais picos de consumo de H₂, contendo informações qualitativas relativas ao estado de oxidação das espécies redutíveis, e, quantitativas, relacionadas com a concentração do componente do catalisador. Assim, qualquer deslocamento na escala de temperatura pode indicar uma possível interação entre metais ou formação de liga no caso de catalisadores bimetálicos.

As análises de TPR foram realizadas sob um fluxo de 2%volH₂:N₂, com uma vazão de 40mLmin⁻¹ e uma taxa de aquecimento linear de 5Kmin⁻¹. A montagem experimental empregada na realização dos testes de TPR é mostrada na Figura 3.6, e é composta por:

1. Um reator de quartzo, na forma de tubo em U;
2. Um forno elétrico;
3. Um programador linear de temperatura;
4. Um detector de condutividade térmica;
5. Um cilindro contendo a mistura redutora, 2%H₂:98%N₂;
6. Um cilindro de gás inerte de referência, N₂;
7. Um leito de peneira molecular 5A, para a remoção da água formada durante a redução;
8. Um fluxímetro de filme para leitura da vazão gasosa;
9. Um par de termopares para medir e controlar a temperatura do leito catalítico.

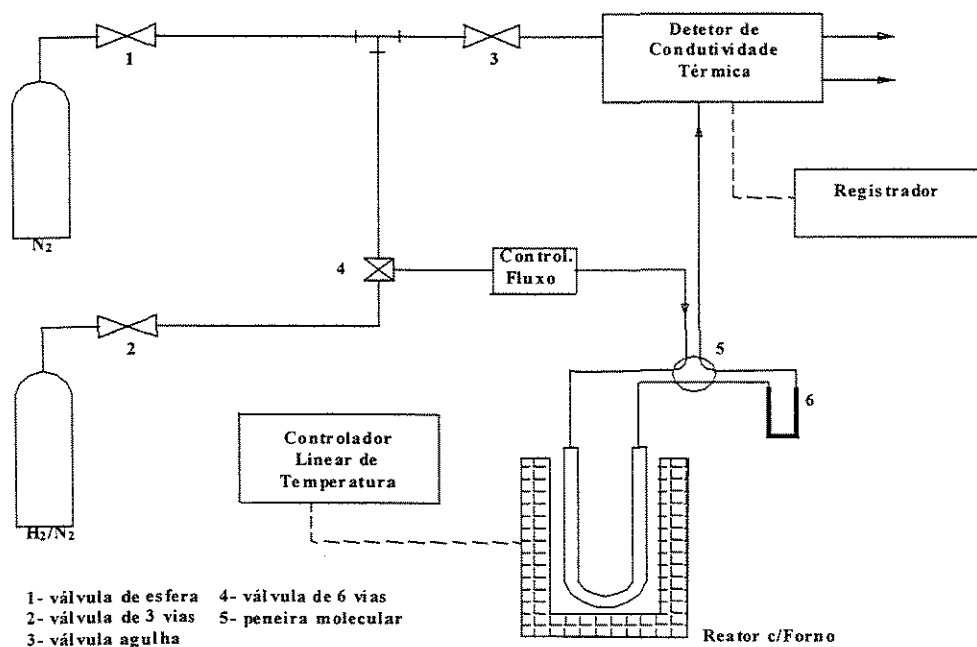


Figura 3.6 – Representação esquemática do equipamento de TPR.

3.3.3.1 - SISTEMA FERRO-PLATINA

Os perfis de redução encontrados para os catalisadores de Fe-Pt/TiO₂ (c), Fe/TiO₂(a) e Pt/TiO₂ (b), sem nenhum tratamento térmico (Figura 3.7), revelam um comportamento distinto para os três catalisadores. O perfil de redução do catalisador Pt/TiO₂ apresenta dois picos de redução entre 400K e 440K, correspondendo a uma possível redução da platina do estado de oxidação inicial da solução H₂PtCl₆ (Pt⁺⁴) a Pt⁺², e, posterior redução ao estado metálico Pt⁰ (FRAGA, 2000).

O catalisador de Fe/TiO₂ mostra somente um único pico de redução a 840K, correspondente a redução do ferro do estado de oxidação inicial da solução de FeCl₃.3/4H₂O (Fe⁺³) a seu estado metálico Fe⁰. Todavia, é notória a presença de um único pico de redução a 460K quando o Fe está associado à Pt no catalisador bimetalico. Esta temperatura é inferior a da redução do catalisador de Fe/TiO₂, sugerindo que a platina facilita a redução do ferro. Por sua vez, a presença de único pico revela uma forte interação entre os dois metais, podendo ser na forma de liga metálica. Este mesmo perfil de redução do catalisador de Fe-Pt/TiO₂ foi reportado por SILVA (1995) e GOUPIL *et al* (1987). Os autores atribuíram à formação de liga metálica entre a platina e o ferro.

3.3.3.2 - SISTEMA ZINCO-PLATINA

Os catalisadores de Zn/TiO₂ (a), Pt/TiO₂ (b) e Zn-Pt/TiO₂ (c) apresentam seus perfis de redução na Figura 3.8. O perfil de TPR do catalisador de Zn/TiO₂ não apresenta nenhum pico de redução, revelando a não redutibilidade do zinco. Contudo, o zinco quando associado à platina (catalisador de Zn-Pt/TiO₂) apresenta três picos de redução, em torno de 400K, 440K e 470K.

Os picos de redução a 400K e 440K, provavelmente, representam a redução da platina do seu estado inicial de oxidação a Pt⁺², e, posterior redução ao seu estado metálico Pt⁰, uma vez que não foi observado nenhum deslocamento na temperatura em relação aos picos de redução do catalisador Pt/TiO₂.

A presença de um terceiro pico de redução sugere uma interação entre os dois metais no seu estado iônico, já que foi observado que o zinco possui grande estabilidade. A

partir destes resultados, nota-se que a presença do zinco, provavelmente, dificultou a redutibilidade da platina.

3.3.3.3 - SISTEMA ESTANHO-PLATINA

Os perfis de redução dos catalisadores de Sn/TiO₂, Sn-Pt/TiO₂, são bastante diferentes dos obtidos para os outros promotores (Figura 3.9), demonstrando que redutibilidade da platina é fortemente influenciada pela presença de diferentes tipos de promotores que modificam a sua estrutura eletrônica e geométrica.

Com relação ao catalisador de Sn/TiO₂, observa-se somente um único pico de redução a 880K, provavelmente, correspondente a redução do estanho do (Sn⁺⁴) ao seu estado metálico. Todavia, a adição de estanho ao catalisador de Pt/TiO₂ facilitou a redução da platina, pois, verifica-se um deslocamento de 20K na temperatura de redução comparado ao catalisador monometálico. Para este primeiro pico de redução, sugere-se a redução da Pt⁺⁴ a Pt⁺².

A presença de ligas Pt-Sn, Sn⁺⁴, Sn⁺² e elevados teores de Pt⁰ foram evidenciadas por técnicas de Redução à Temperatura Programada e Espectroscopia Mössbauer em catalisadores de Pt-Sn/Al₂O₃ (BACAUD e BUSSIÉRE, 1981). COLOMA *et al* (1997) evidenciaram a existência de espécies de Pt⁰, Sn⁰ e Sn oxidado em catalisadores de Pt-Sn/C a partir de estudos de XPS. De acordo com a literatura, o segundo pico de redução a 440K pode ser atribuído a espécies como Pt⁰, Pt-Sn, Sn⁺², porém, não há evidências quanto ao estado de oxidação nem a espécie formada, sendo necessário o auxílio de outra técnica de caracterização como XPS ou Espectroscopia de Mössbauer.

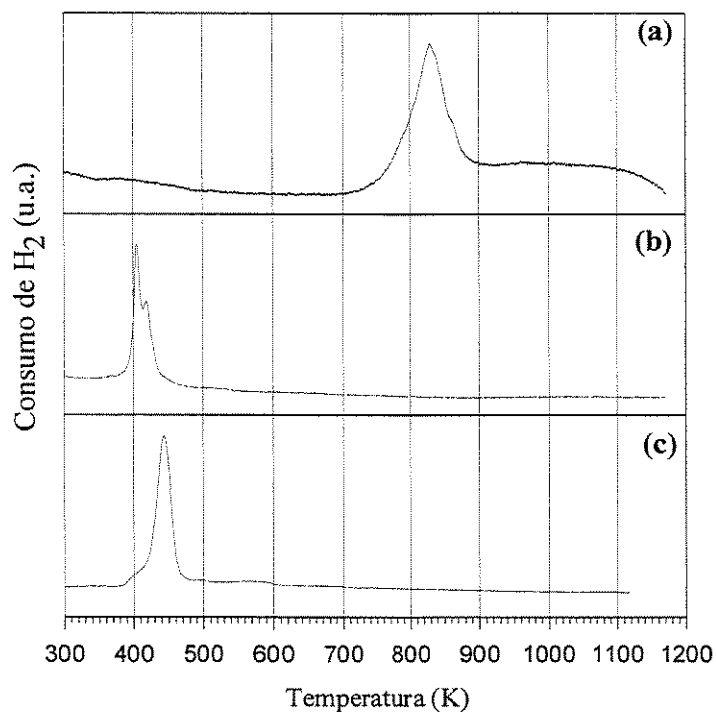


Figura 3.7 – Perfil de TPR dos catalisadores: (a) Fe/TiO₂, (b) Pt/TiO₂, (c) Fe-Pt/TiO₂.

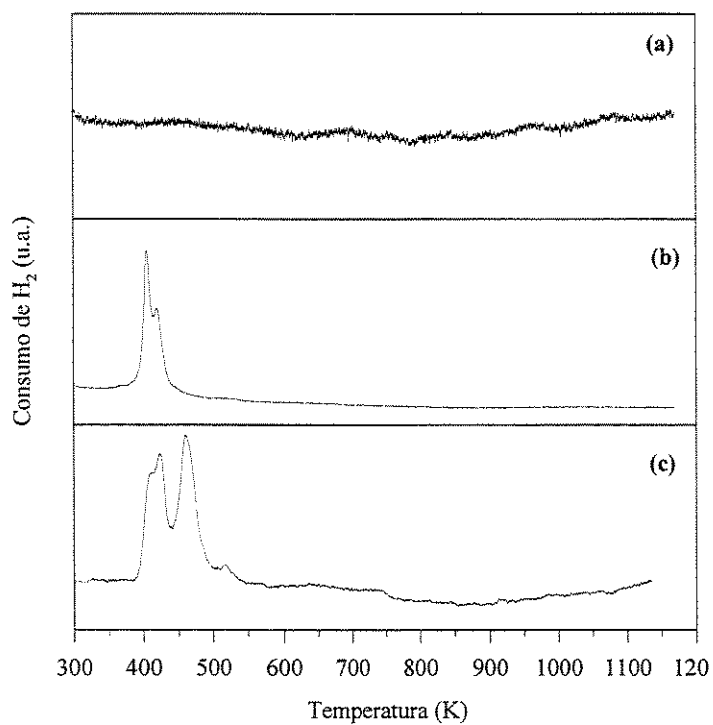


Figura 3.8 – Perfis de TPR dos catalisadores: (a) Zn/TiO₂, (b) Pt/TiO₂, (c) Zn-Pt/TiO₂.

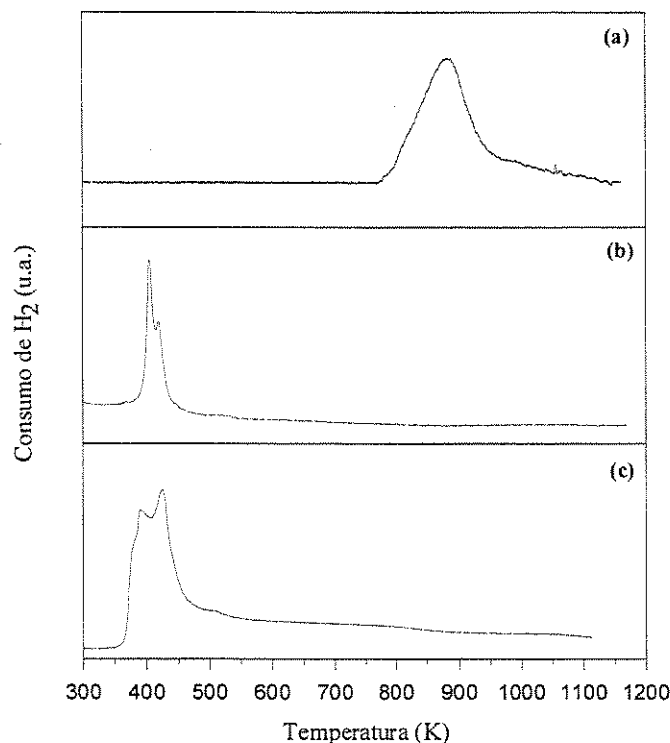


Figura 3.9 – Perfis de TPR dos catalisadores: (a) Sn/TiO₂, (b) Pt/TiO₂, (c) Sn-Pt/TiO₂.

3.3.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

A Difração de Raios-X é uma técnica de caracterização que auxilia na identificação das fases sólidas cristalinas presentes no catalisador. A identificação das fases sólidas é baseada na lei de Bragg, expressa como:

$$2.d.\sin\theta = n\lambda$$

Onde: d é a distância interplanar (Å); θ é o ângulo de incidência do feixe; n é a ordem de difração e λ é o comprimento de onda (Å).

As análises foram realizadas em um aparelho Philips X'pert utilizando uma radiação CuK α (1,56Å), cobrindo uma faixa de ângulos entre 10° e 90° e empregando um varrimento segundo um passo de 0,02° com um tempo por passo de 10 segundos, de maneira a obter um difratograma com melhor resolução. A identificação das fases foi feita

por comparação com a base de dados disponíveis na *The Power Diffraction File* (PDF) obtidos do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (1973).

O difratograma obtido do suporte TiO_2 (Figura 3.10) apresenta alta cristalinidade ao longo da faixa angular investigada, sendo que esta é constituída, principalmente, da fase anatase.

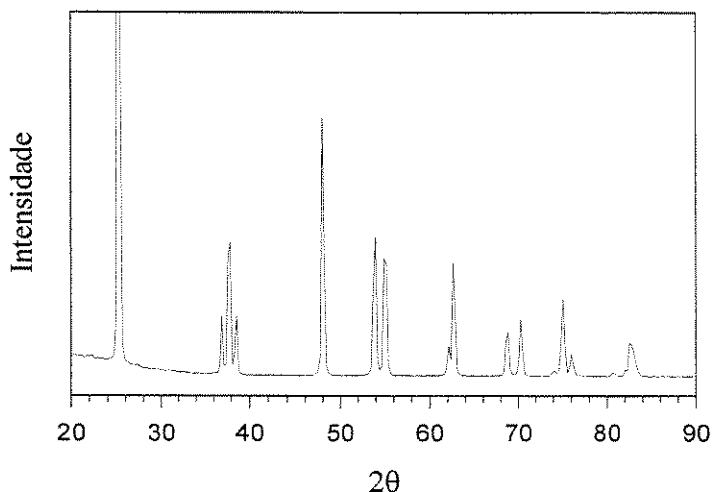


Figura 3.10 – Difratograma do suporte TiO_2 .

Os difratogramas dos catalisadores bimetálicos reduzidos a 673K, com razão atômica igual a 0,5, são apresentados na Figura 3.11. A presença de picos de difração correspondentes à platina metálica é constatada facilmente em todos os catalisadores bimetálicos suportados em titânia, já que o tratamento térmico foi bastante drástico. Nota-se que os difratogramas obtidos dos catalisadores bimetálicos são uma sobreposição dos difratogramas obtidos para as amostras puras de TiO_2 anatase e platina metálica, com exceção do catalisador de Sn-Pt/TiO_2 , onde a raia de difração da platina metálica altera fracamente a estrutura do suporte. O catalisador bimetálico de Sn-Pt/TiO_2 apresenta outras raia de difração correspondentes a novas fases que não puderam ser identificadas.

O resultado de TPR do catalisador bimetálico de Fe-Pt/TiO_2 sugere a presença de uma liga metálica, contudo, o difratograma não revelou a existência desta fase.

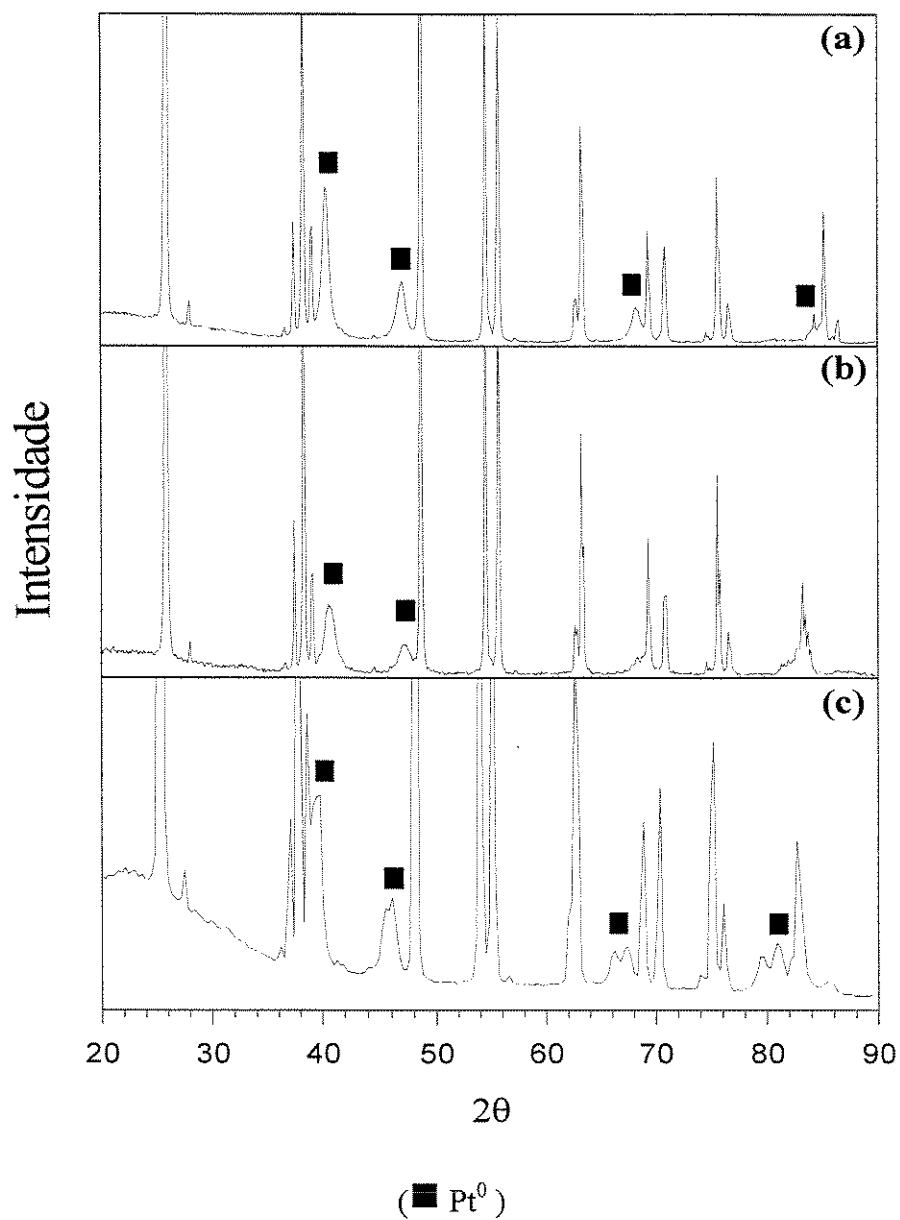


Figura 3.11 – Difractogramas de raios-X dos catalisadores bimetálicos reduzidos a 673K:

(a) Zn-Pt/TiO₂; (b) Fe-Pt/TiO₂; (c) Sn-Pt/TiO₂.

Nos difratogramas de raios-X obtidos com o catalisador de Sn-Pt/TiO₂ (razão atômica promotor/metálico igual a 0,5), sob diferentes tratamentos térmicos, são evidenciados facilmente a presença de platina metálica (Figura 3.12). Este catalisador quando submetido a calcinação e a redução(a) mostrou que as raia de difração correspondentes à platina metálica são menos intensas e definidas do que o catalisador sem ser calcinado. Provavelmente, o tratamento térmico de calcinação favoreceu a formação de pequenas partículas altamente dispersas sobre o suporte.

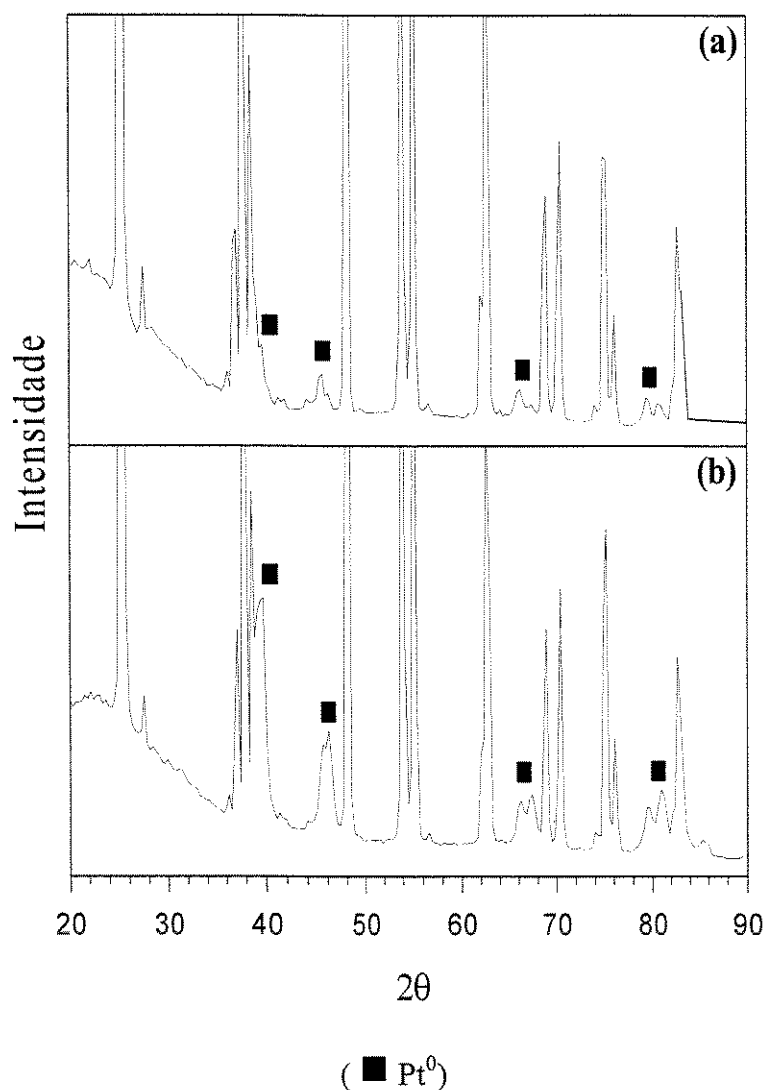


Figura 3.12 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores de Sn-Pt/TiO₂ (razão atômica promotor/metálico igual a 0,5): (a) catalisador calcinado e reduzido a 673K; (b) catalisador reduzido a 673K.

Os catalisadores de Sn-Pt/TiO₂, com diferentes razões atômicas, mostram difratogramas onde se evidencia claramente a presença de platina metálica. No entanto, é notório que quanto maior a razão atômica promotor/metál, maior é a interação da platina metálica com a TiO₂, uma vez que não há a sobreposição da fase pura da TiO₂ anatase com a platina metálica. Além disso, verifica-se que houve o alargamento da raia de difração da platina metálica e o aparecimento de um novo composto com aumento da razão atômica. O alargamento da raia de difração da platina metálica pode ter sido provocado por uma diminuição no tamanho das partículas de platina.

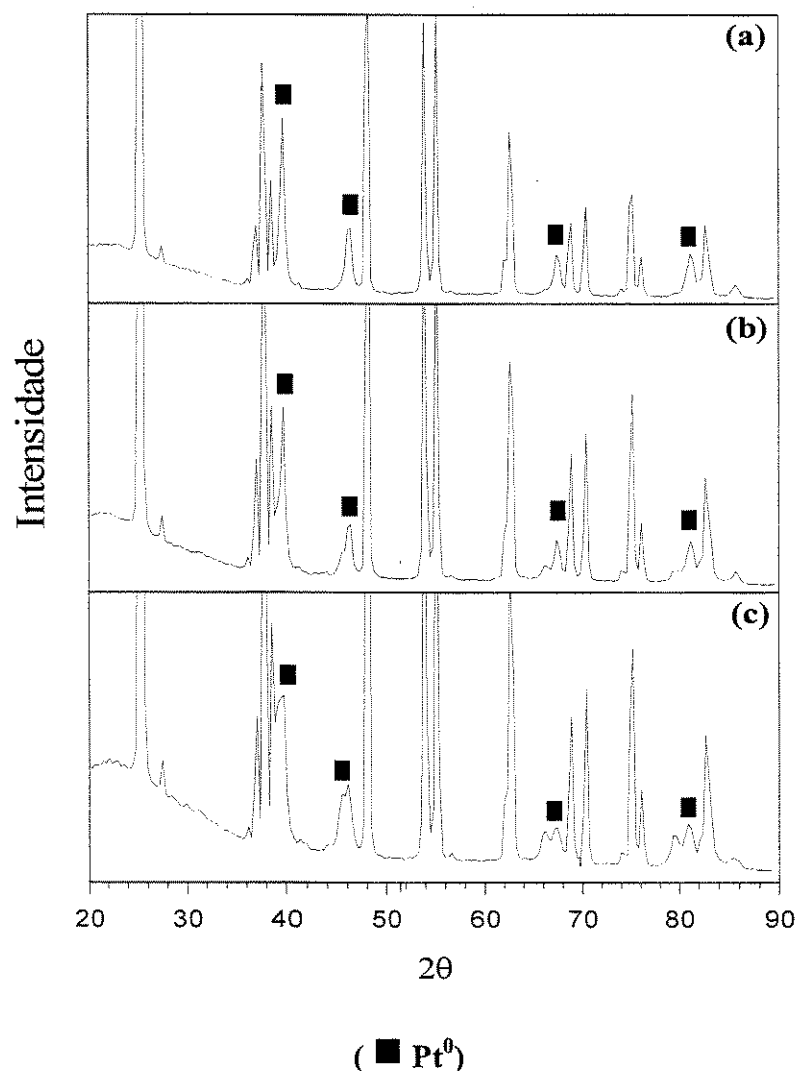


Figura 3.13 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores de Sn-Pt/TiO₂ com diferentes razões atômicas, reduzidos a 673K: (a) (0,1) Sn-Pt/TiO₂; (b) (0,3) Sn-Pt/TiO₂ e (c) (0,5) Sn-Pt/TiO₂.

3.3.5 – QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO (H₂)

A quimissorção seletiva de hidrogênio (H₂), isto é, a formação de uma monocamada adsorvida irreversivelmente, é uma técnica amplamente usada na caracterização de catalisadores heterogêneos. Esta técnica se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. A medida da quantidade de gás adsorvido seletivamente na superfície do metal formando uma monocamada, fornece a área da superfície metálica e a dispersão do metal, se a estequiometria de quimissorção é conhecida.

A dispersão do metal é definida como a razão entre o número de átomos de metal que estão na superfície do catalisador (N_s) e o número total de átomos metálicos presentes no catalisador (N_T). A área metálica específica é obtida através da área ocupada por um átomo do metal multiplicado pelo número de átomos de metal na superfície. Os cálculos foram realizados considerando que um átomo de hidrogênio é quimissorvido em um átomo superficial da platina (H:Pt = 1). A equação utilizada para o cálculo de dispersão (D), expressa como:

$$D(\%) = \frac{\left(\frac{V_m \cdot n}{22414 \cdot m} \right)}{\left(\frac{C_m}{100 \cdot M} \right)}$$

Onde: V_m (cm³) – o volume de gás necessário para formar a monocamada; m (g) – a massa de amostra usada na realização da análise; n – fator estequiométrico empregado para quimissorção; N_A – o número de Avogrado; M é a massa atômica; ρ (g. cm⁻³) – densidade do metal; a_m (m²) – área superficial ocupada por um átomo do gás a ser adsorvido; C_m (%) – carga do metal no catalisador.

O equipamento utilizado na realização das análises foi um aparelho volumétrico Micromeritics, modelo ASAP 2010 C. As isotermas de adsorção de H₂ foram obtidas a 308K após a redução *in situ* por 5 horas a 673K e 423K, para os catalisadores bimetálicos e monometálico. O volume de H₂ quimissorvido na monocamada foi determinado pela

extrapolação da parte linear da isoterma para pressão zero, utilizando-se somente os dados obtidos até 35KPa. Os resultados de dispersão metálica (D) dos catalisadores são listados na Tabela 3.5.

De fato, para que a quimissorção ocorra deve haver uma interação específica entre o gás e o sólido, todavia, esta interação ocorre somente para determinados sistemas. BOND (1974) reportou a quimissorção de gases sobre metais à temperatura ambiente (Tabela 3.4). De acordo com estes dados, nota-se que entre os aditivos utilizados (Fe, Zn, Sn) somente o ferro é capaz de adsorver hidrogênio a temperatura ambiente, o que poderia ocasionar um erro na estequiometria adotada no cálculo da área metálica.

Tabela 3.4 – Quimissorção de gases sobre metais à temperatura ambiente (BOND,1974).

Metais	O ₂	CH ₂ =CH ₂	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
Cr, Ti, V, Fe	+	+	+	+	+	+
Ni, Co, Pd, Pt	+	+	+	+	+	-
Al, Mn, Cu	+	+	+	-	-	-
Mg, Ag, Zn	+	-	-	-	-	-
Sn, Ge	+			-		

- (+) quimisorve os gases; (-) não quimisorve.

Os resultados de quimissorção de hidrogênio dos catalisadores de Pt/TiO₂ (1) e de Sn-Pt/TiO₂ (3) reduzidos a 423K, revelam que a adição de estanho diminuiu a capacidade de quimissorção de hidrogênio, conduzindo a um valor baixo de dispersão. Isto pode ser atribuído a uma mudança eletrônica na superfície da platina e a efeitos geométricos ocasionados pela adição do promotor.

Tabela 3.5 – Dispersão metálica dos catalisadores bimetálicos e do monometálico.

	Catalisador	Promotor/Pt	T redução (K)	VH ₂ (cm ³ /g)	D (%)
1	Pt/TiO ₂	-	423	0,451	36
2	Pt/TiO ₂	-	673	0	0
3	Sn-Pt/TiO ₂	0,5	423	0,0197	1,63
4	Sn-Pt/TiO ₂	0,5	673	0,0148	1,41
5	Fe-Pt/TiO ₂	0,5	673	0,0178	1,80
6	Zn-Pt/TiO ₂	0,5	673	0,0106	0,76
7	Sn-Pt/TiO ₂	0,5*	673	0,152	12,05
8	Sn-Pt/TiO ₂	0,5	673	0,0148	1,41
9	Sn-Pt/TiO ₂	0,3	673	0,0167	1,62
10	Sn-Pt/TiO ₂	0,1	673	0,0178	1,81

* amostra calcinada.

A comparação das análises de quimissorção de hidrogênio dos catalisadores bimetálicos de Sn-Pt/TiO₂ (4), Fe-Pt/TiO₂ (5) e Zn-Pt/TiO₂ (6), reduzidos a 673K (*HTR*), mostra que todos os catalisadores apresentam uma diminuição na capacidade de quimissorver hidrogênio. Adicionalmente, observa-se que o catalisador de Zn-Pt/TiO₂ foi o que apresentou a menor capacidade de quimissorção de hidrogênio entre os catalisadores bimetálicos. Isto pode ser justificado pela grande estabilidade do ZnO, o qual é evidenciado na análise de TPR, onde se constata a não redutibilidade do mesmo, e, conseqüentemente, ocasionado um efeito geométrico.

Segundo HALLER e RESASCO (1989), suportes parcialmente redutíveis, como TiO_2 , V_2O_3 e Nb_2O_5 , são conhecidos por produzirem efeitos de interação forte metal-suporte (SMSI) quando o catalisador é reduzido a altas temperaturas. Estas espécies móveis de TiO_2 migrariam sobre as partículas do metal ocasionando uma diminuição da capacidade do metal em quimissorver H_2 e CO , sendo uma característica dos metais de transição do grupo VIII suportados sobre a TiO_2 . A extensão da supressão da capacidade do metal em quimissorver H_2 e CO são usualmente dadas como um indicador da extensão da interação metal-suporte (TAUSTER *et al*, 1978).

Ao comparar os resultados de quimissorção do catalisador de Sn-Pt/ TiO_2 reduzido em diferentes temperaturas (423K (3) e 673K(4)), verifica-se que não houve uma diminuição significativa da capacidade de quimissorção de hidrogênio. Isto demonstra que o fenômeno da interação metal-metal é predominante sobre o da interação forte metal-suporte (SMSI) em catalisadores bimetalicos, comportamento oposto ao do catalisador monometálico, visto que, de acordo TAUSTER *et al* (1978), a extensão da supressão da capacidade do metal em quimissorver H_2 e CO são usualmente dadas como um indicador da extensão da interação metal-suporte (TAUSTER *et al*, 1978).

ZHANG e BEARD (1999) propuseram que precursores de platina clorados móveis, como Pt_nHCl ou Pt_nCl_x , migram e coalescem resultando na aglomeração de partículas de Pt, em temperaturas maiores que 593K sob atmosfera de hidrogênio. A aglomeração de partículas é dependente, principalmente, da mobilidade dos *clusters* intermediários de Pt formados durante a redução. Portanto, essa mobilidade está intimamente ligada com a força de ligação entre o metal e o aditivo, ou seja, a um efeito eletrônico ocasionado pelo mesmo na superfície da platina, já que é sabido que todos os efeitos catalíticos devem ser eletrônicos, no senso que ligações químicas são formadas e quebradas pelos catalisadores, e estas ligações são eletrônicas por natureza.

A comparação dos resultados de quimissorção de hidrogênio dos catalisadores de Sn-Pt/ TiO_2 (7) e (8), os quais diferem pelos tratamentos térmicos empregados, mostra que o tratamento de calcinação favoreceu a capacidade de quimissorção de hidrogênio da platina, conduzindo a um aumento na dispersão metálica. É sabido que a calcinação favorece a formação de óxidos dos metais pela liberação de cloro das espécies e, deste modo, facilitando o fenômeno da nucleação na etapa de redução, portanto, conduzindo a formação

de pequenas partículas metálicas. Este resultado proporcionado pelo tratamento de calcinação foi evidenciado na análise de raios-X deste catalisador.

Os resultados de quimissorção dos catalisadores de Sn-Pt/TiO₂ (8, 9, 10), com diferentes razões atômicas promotor/metálico, revelam um decréscimo linear da capacidade de quimissorção de hidrogênio com o aumento da razão atômica promotor/metálico, o que pode ser atribuído a efeitos geométricos e eletrônicos ocasionados por uma maior quantidade de estanho presente no catalisador.

Resumidamente, a capacidade da platina de quimissorção de hidrogênio foi fortemente influenciada pela adição de um segundo metal, razão atômica e tratamento de calcinação.

AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS

Nos últimos anos, a reação de hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoésteres aparece na literatura como uma reação de grande interesse, já que os seus produtos reacionais, os α -hidróxi-ésteres, são importantes intermediários quirais para a síntese de compostos biologicamente ativos, especialmente, os fármacos. Dentre os sistemas utilizados para o estudo de catalisadores heterogêneos nesta reação, o sistema - catalisador comercial de platina suportado em alumina - alcalóide da cincona - piruvato de metila/etila, é o mais pesquisado, tornando-se o sistema modelo para o estudo do mecanismo da reação.

Embora este sistema Pt-Al₂O₃/Cincona/ α -cetoéster seja designado na literatura como modelo, resultados relevantes foram obtidos por FRAGA (2000) empregando catalisadores de platina suportados em titânia, fundamentalmente, mostrando que o catalisador possui um papel crucial no mecanismo de redução da carbonila através da interação suporte:substrato (TiOx---O=C), após a adsorção do complexo modificador:substrato. Esta pesquisa contraria estudos que suportam somente a interação do complexo substrato:modificador fundamental ao mecanismo da reação e estudos que reportam resultados insignificantes quanto ao uso da titânia como suporte.

Este resultado apresentado por FRAGA (2000) juntamente com os trabalhos desenvolvidos no LDPC usando aditivos (Fe, Zn, Sn) em catalisadores metálicos suportados em titânia, motivou o estudo de alguns sistemas, Pt-aditivo/TiO₂ - Cincona - α -cetoéster, nesta reação.

Portanto, neste capítulo será mostrado o estudo cinético obtido com os catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em titânia, modificados com a cinconidina, na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila em meio alcóolico. Este estudo cinético consiste de investigações na influência da temperatura de redução e de

calcinação e da razão atômica, buscando relacionar o comportamento cinético de cada catalisador com as suas características físico-químicas. Um esquema da reação de hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila é apresentado na Figura 4.1.

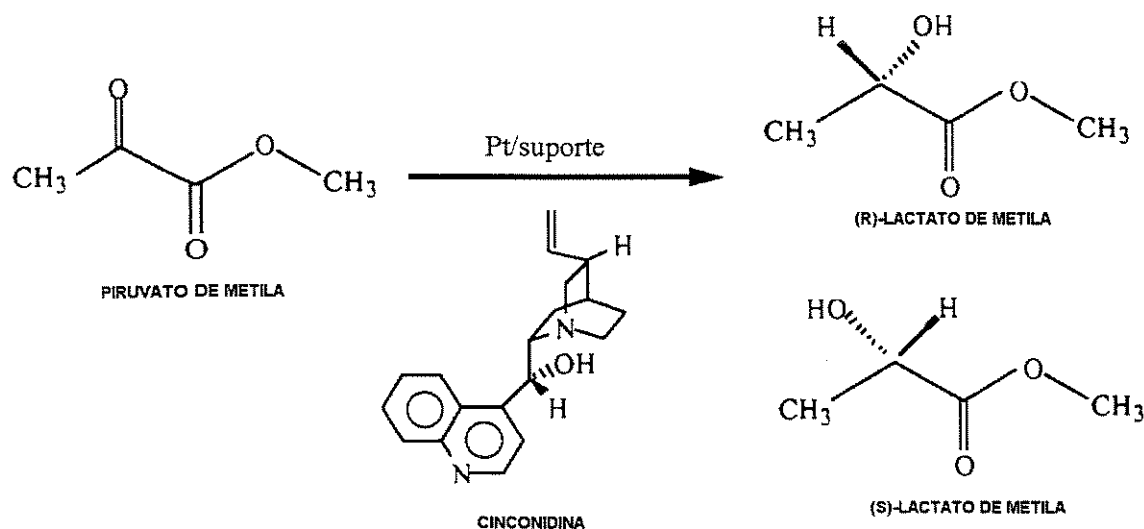


Figura 4.1 – Reação de hidrogenação do piruvato de metila sobre catalisadores de platina suportados modificados com cinconidina.

4.1 – DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

O esquema experimental utilizado na avaliação do desempenho dos catalisadores na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila é descrito na Figura 4.2. O sistema é constituído, principalmente, de um sistema de alimentação de gases, modelo BRGDS da Autoclave Engineers, e um reator.

O sistema de alimentação de gases é composto de um reservatório, com capacidade máxima de 12,6 MPa, e uma válvula pneumática que controla a saída do gás do reservatório. Este sistema tem o objetivo principal de liberar o gás reagente para o reator, onde ocorre a reação química, mantendo a pressão constante. A pressão do reator é mantida constante por meio de uma válvula reguladora de pressão manual.

O reservatório possui um transdutor que permite medir a quantidade de gás liberado por monitoramento da queda de pressão durante o teste catalítico. Esses valores

pontuais de queda de pressão são registrados por um microcomputador e, posteriormente, serão utilizados para o cálculo da velocidade inicial da reação. Além disso, o sistema de alimentação de gases permite a purga do reator com nitrogênio, após a introdução do catalisador no reator, para que se inicie a etapa de ativação *in situ* realizada anterior à reação.

O reator é do tipo Parr, tanque agitado, todo em aço inoxidável, com capacidade máxima de 300 cm³. A faixa de pressão de operação permitida é de 0,1 a 5 MPa e limite de temperatura de 533 K. A temperatura do reator é mantida por um sistema de aquecimento conectado a um controlador programável. A agitação é realizada por uma hélice com quatro pás em ângulo, atingindo no máximo 1700 rpm.

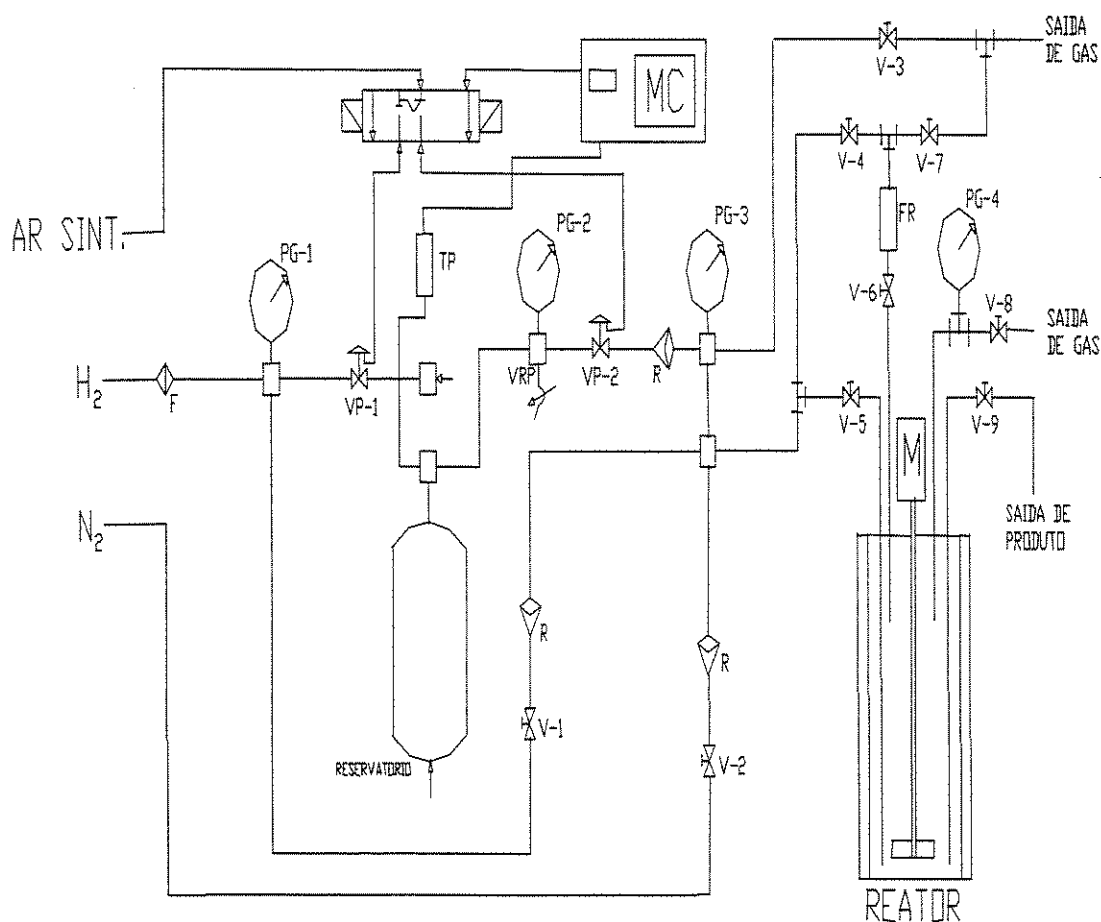


Figura 4.2 – Esquema experimental usado na avaliação do desempenho catalítico.

4.2 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental adotada foi baseada na tese de doutorado de FRAGA (2000) desenvolvida no LDPC/UNICAMP, com intuito de comparar os resultados obtidos com catalisadores Pt/TiO₂, visto que este autor apresentou resultados cinéticos interessantes, empregando suportes parcialmente redutíveis, quando comparados com os existentes na literatura (TUNGLER *et al*, 1996, 1997).

Os reagentes usados nos testes catalíticos foram utilizados como fornecidos pelos fabricantes (Tabela 4.1), sem nenhum tratamento adicional de purificação, visto que há estudos que têm demonstrado resultados concordantes independentes da origem e tratamento dos reagentes, quando comparados reagentes destilados e não-destilados provenientes de fabricantes distintos (Fluka e Sigma), (SIMONS *et al*, 1994 e JOHNSTON e WELLS, 1995).

Tabela 4.1 – Reagentes, graus de pureza e fornecedores empregados nos testes catalíticos.

Reagentes	Grau de Pureza (%)	Fabricantes
Cinconidina	96	Aldrich
Etanol Absoluto	99,8	Merck
Ácido Acético	99,8	Merck
Pentanol	99	Merck
Piruvato de Metila	95	Aldrich
Hidrogênio	H ₂ 5.0*	White Martins
Nitrogênio	N ₂ 4,6**	White Martins

* - 99,999– N₂ < 5 ppm, O₂ < 1 ppm, Hidrocarbonetos < 0,5 ppm, H₂O < 2 ppm, CO < 1 ppm e CO₂ < 1 ppm.

A molécula do piruvato de metila foi escolhida, por esta ser utilizada como molécula modelo nos estudos de hidrogenação enantiosseletiva de um α -cetoéster, onde se atribui ser a mais adequada para ilustrar os fatores que determinam o comportamento catalítico de sistemas modificados por alcalóides da cincona (BAIKER e BLASER, 1997), além de sua disponibilidade comercial.

O uso da cinconidina como modificador foi baseado nos resultados publicados na literatura, onde esta se apresenta como um dos modificadores mais adequados na hidrogenação dos α -cetoésteres, especificamente à hidrogenação do piruvato de metila, conduzindo a uma enantiosseletividade de 96%, e por ser disponível no mercado.

O uso do etanol como solvente é justificado por ser empregado na maioria dos estudos publicados, o que permite sua comparação com os resultados obtidos até então. Por outro lado, o uso do ácido acético é justificado por a literatura relatar que em presença de quantidades moderadas de ácido tem-se, na maioria dos casos, um efeito benéfico sobre o rendimento óptico e a taxa na reação de hidrogenação do piruvato de etila, através da protonação do alcalóide que facilita a interação tanto com o metal, quanto com o substrato (BAIKER et al, 1994).

As reações de hidrogenação foram realizadas empregando 0,5g de ácido acético à solução contendo 50mg de cinconidina, 2mL de substrato e 20mL de solvente. Essa mistura foi transferida para o reator contendo 0,1g de catalisador e 80mL de solvente, após a etapa de ativação *in situ* do catalisador. A agitação utilizada nos experimentos foi de 1400rpm. O tempo de reação variou conforme o desempenho catalítico de cada catalisador.

As medidas de agitação e de catalisador foram escolhidas, pois, possibilitam homogeneizar a solução evitando gradientes de concentração, dissipar o calor uma vez que as reações de hidrogenações são exotérmicas, facilitar o transporte das moléculas de hidrogênio pela interface gás/líquido e aumentar a probabilidade do controle cinético ser exercido pela reação superficial (FRAGA, 2000).

A reação foi realizada a 313K e 1MPa, que pode ser considerada como a pressão de hidrogênio, já que a pressão parcial do etanol nesta temperatura é baixa sendo estimada em 18,405KPa (KRETSCHMER e WIEBE, 1949). Conforme a literatura, o efeito da

pressão de hidrogênio na hidrogenação do piruvato de metila sob o excesso enantiomérico é significativo em pressões inferiores a 1MPa (MEHEUX *et al*, 1991).

Apesar da maioria dos estudos realizarem a hidrogenação de α -cetoésteres a 298K, existem estudos que reportam uma diminuição da taxa de reação somente em temperaturas acima de 323K, usando catalisador Pt/SiO₂ (EUROPT-1), cinconidina ou dihidrocinconidina em etanol (WELLS *et al*, 1991). AUGUSTINE *et al* (1993) sugerem que essa dependência está relacionada à dessorção do modificador nessas condições. Vale ressaltar, que a temperatura foi adotada em virtude das condições climáticas e limitações do reator usado.

Essas condições de operação são bastante amenas quando comparadas com hidrogenações de compostos polifuncionais como aldeídos α,β -insaturados (SILVA *et al*, 1997, SILVA *et al*, 1998 e COUPÉ *et al*, 2000) ou ácidos graxos (COSTA *et al*, 1999). Entretanto, ao avaliar a molécula do substrato pode-se constatar que o grupo carbonila a ser hidrogenado é bastante ativo. A existência de um grupamento elétron-atraente, o grupo éster, enfraquece a ligação C=O, além de não haver nenhum impedimento estérico (FRAGA, 2000). AUGUSTINE *et al* (1993) mostraram que a reação de hidrogenação de cetonas é possível mesmo à pressão atmosférica.

4.2.1 – ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES

A ativação *in situ* tem como finalidade reduzir a fração de platina que se oxida na superfície durante o armazenamento no dessecador, após a redução dos catalisadores sob atmosfera de 2% H₂/N₂ a 40mLmin⁻¹ durante 5 horas. Esta foi realizada no reator Parr a 333K e a pressão de hidrogênio de 1MPa (pressão da reação), na presença de 80mL de solvente. Após 1 hora, a temperatura foi abaixada para 313K e iniciada a reação.

4.3 – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A reação foi acompanhada por análise cromatográfica das amostras retiradas em intervalos constantes. Entretanto, o número de amostras e o tempo de reação variaram de acordo com o desempenho de cada catalisador.

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a gás HP 5890 Series II, equipado com uma coluna capilar quiral Chirasil- L-Val, 25m x 0.25mm, empregando o software Chemstation para o registro e análise dos cromatogramas. Estas seguiram uma programação de temperatura iniciando a 333K até 373K com taxa de aquecimento de 20Kmin^{-1} . As temperaturas do vaporizador e detector de ionização de chamas foram de 543K e 573K, respectivamente. Na quantificação foi empregado o método de padrão interno, usando o pentanol como padrão.

4.4 – EXPRESSÕES UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

O desempenho catalítico foi avaliado pela determinação da velocidade inicial da reação (r_0) e do excesso enantiomérico (ee). A velocidade inicial da reação para todos os catalisadores foi calculada pela derivada das curvas de queda de pressão de hidrogênio registrada no computador no tempo de reação zero (Figura 4.3).

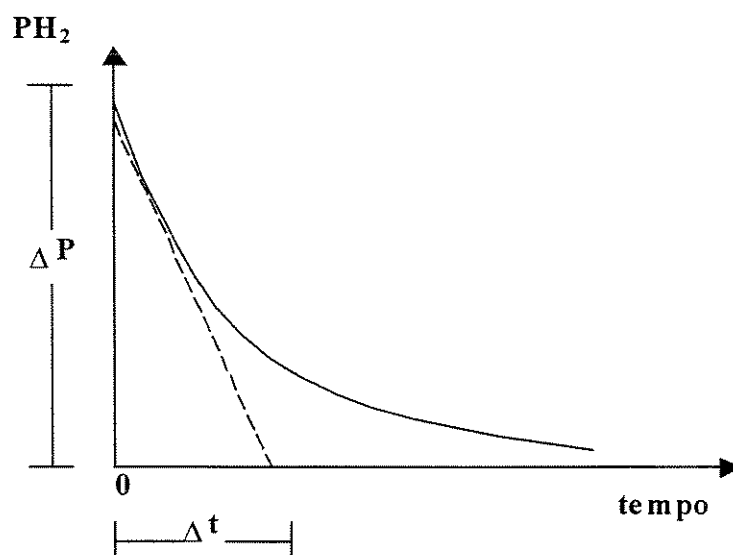


Figura 4.3 – Determinação da velocidade inicial da reação pela queda de pressão de H_2 .

A enantiosseletividade da reação, tomada como excesso enantiomérico, foi calculada pela equação 4.1, onde [R] e [S] são as concentrações dos isômeros (R)-lactato de metila e (S)-lactato de metila, respectivamente.

$$ee(\%) \equiv \left(\frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \right) * 100 \quad (4.1)$$

4.5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS TESTES CATALÍTICOS

Os resultados dos testes catalíticos da hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila serão discutidos sob os seguintes aspectos:

1. Efeito da temperatura de redução.
2. Influência da adição de um segundo metal sobre o catalisador de Pt/TiO₂.
3. Efeito da temperatura de calcinação sob o desempenho do catalisador Sn-Pt/TiO₂.
4. Efeito da razão atômica sob o desempenho do catalisador Sn-Pt/TiO₂.

4.5.1 – EFEITO DA TEMPERATURA DE REDUÇÃO

A influência da temperatura de redução sobre o desempenho dos catalisadores bimetalícos suportados em TiO₂ foi estudada em três temperaturas de redução distintas (423K, 523K e 673K), variando desde o limite LTR (*“low temperature of reduction”*) até o limite HTR (*“high temperature of reduction”*), como designado na literatura.

É notório que a velocidade inicial da reação aumentou com o aumento da temperatura de redução, no caso de catalisadores bimetalícos, com exceção do catalisador Zn-Pt/TiO₂, o qual não se apresentou ativo (Figura 4.4). Todavia, o comportamento oposto foi observado com o catalisador monometálico de Pt/TiO₂ (FRAGA, 2000).

O autor atribuiu este comportamento oposto aos efeitos de forte interação metal-suporte (SMSI), pois, quando os catalisadores são submetidos a temperaturas elevadas, a

titânia, em contato com a fase ativa, pode ser parcialmente reduzida formando espécies comumente denominadas TiO_x (FRAGA, 2000). A mobilidade de tais espécies permite sua migração sobre as partículas metálicas recobrando-as total ou parcialmente num efeito denominado decoração (Figura 4.5).

A presença desta espécie inativa, TiO_x , segundo o autor, modificaria a superfície do metal influenciando diretamente as características de adsorção do hidrogênio bem como do substrato, do produto, do modificador e do solvente. A quantidade e a força das ligações das espécies adsorvidas seriam alteradas. Assim, a concentração destas espécies cataliticamente inativas foi relacionada com a perda de atividade, uma vez que quanto maior a concentração destas espécies menor o número de sítios superficiais capazes de adsorver moléculas do reagente e do alcalóide (FRAGA, 2000).

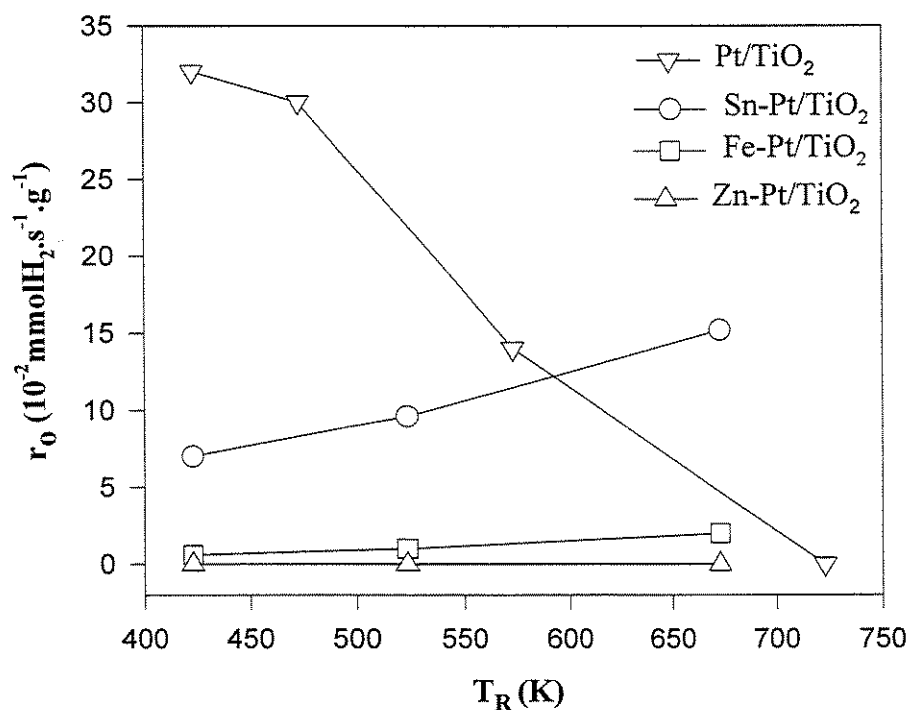


Figura 4.4 – A influência da temperatura de redução sobre o desempenho dos catalisadores.

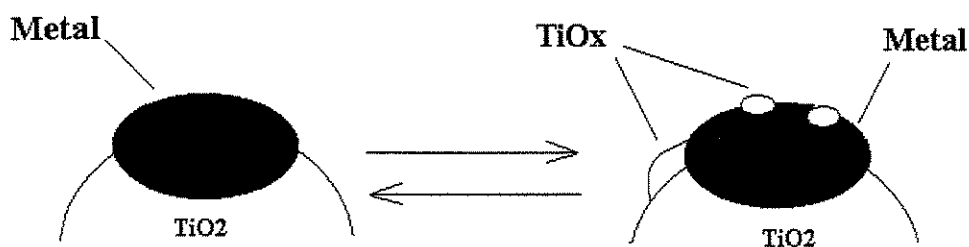


Figura 4.5 – Migração das espécies reduzidas TiO_x sobre o metal (AUGUSTINE, 1996).

Embora, na literatura, a influência da temperatura sobre o desempenho dos catalisadores seja geralmente associada, quando são empregados suportes parcialmente redutíveis, a efeitos de forte interação metal-suporte, os resultados dos desempenhos dos catalisadores bimetalicos não suportam esta hipótese.

O comportamento observado com os catalisadores bimetalicos evidencia que a redução em baixas temperaturas não é suficiente para produzir os sítios ativos necessários à reação de hidrogenação e que em altas temperaturas, a suposta migração das espécies TiO_x não ocasiona um efeito prejudicial relevante ao desempenho catalítico.

Isto demonstra que o estado de forte interação metal-suporte (SMSI) é fortemente dependente do aditivo, visto que a facilidade com que a platina atinge o estado de forte interação metal-suporte (SMSI) depende da força de ligação entre o aditivo e platina, ou seja, da interação metal-metal. LOBÃO (1999) observou que catalisadores bimetalicos à base de ródio suportados em titânia reduzidos a temperaturas baixas não se apresentaram ativos à hidrogenação do citral.

O efeito benéfico do tratamento térmico do catalisador em atmosfera de hidrogênio em altas temperaturas (573K- 673K) à hidrogenação enantiosseletiva de um α -cetoéster foi reportado por ORITO *et al* (1982). Os autores sugeriram que o tratamento térmico sob hidrogênio em altas temperaturas é crucial para completa redução da platina e remoção dos contaminantes.

Em hidrogenações de compostos polifuncionais, pesquisadores verificaram que em catalisadores Pt suportados em TiO_2 ou SiO_2 , a conversão aumenta com o aumento da temperatura de redução, sendo atribuído a uma superfície metálica mais reduzida capaz de realizar a adsorção do H_2 e do substrato (VANNICE, 1990, ENGLISH et al, 1997). Outros autores afirmam que a influência da pré-redução é mais importante em catalisadores bimetalicos que em monometálicos, já que esta deve afetar o estado de oxidação dos metais eletropositivos, como Sn, envolvidos na hidrogenação da $\text{C}=\text{O}$ (GALLEZOT e RICHARD, 1998).

Tabela 4.2 – Comportamento catalítico em função da temperatura de redução.

<i>Catalisador</i>	<i>T_R (K)</i>	<i>r_o (10⁻² mmolH₂s⁻¹g⁻¹)</i>	<i>Atividade Relativa</i>	<i>ee (%)</i>
Pt/TiO ₂	423	32	1	60
	473	30	0,94	51
	573	14	0,43	53
	723	0	-	-
Sn-Pt/TiO ₂	423	7	0,21	39
	523	9,6	0,3	41
	673	15,2	0,48	45
Fe-Pt/TiO ₂	423	0,6	0,018	21
	523	1	0,031	22
	673	2	0,063	24
Zn-Pt/TiO ₂	423	0	0	-
	523	0	0	-
	673	0	0	-

A enantiosseletividade mostrou-se também sensível à temperatura de redução usada, embora de forma sutil e sem grandes variações a temperaturas elevadas, para ambos, o catalisador monometálico e os bimetálicos, promovidos por Sn e Fe (Tabela 4.2).

Estes resultados estão de acordo com os reportados na literatura para a adição de um metal inativo à Pt. MARGITFALVI *et al* (1991) estudaram o efeito de Sn sobre o catalisador de Pt/Al₂O₃ na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila. Este estudo demonstrou que as espécies alquil-Sn bloqueiam átomos superficiais da Pt, resultando em uma redução drástica da velocidade de hidrogenação e fraca alteração da enantiosseletividade.

Portanto, os resultados obtidos com os catalisadores bimetálicos demonstram que a interação metal-metal desenvolve um papel importante no mecanismo da reação.

4.5.2 – INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UM SEGUNDO METAL SOBRE O CATALISADOR Pt/TiO₂

É facilmente observado que os catalisadores bimetálicos exibiram comportamentos bastante distintos entre si tanto em atividade quanto em enantiosseletividade, o que evidencia, principalmente, a dependência da interação metal-metal (Tabela 4.2). A seguir, será discutida a influência de cada aditivo sobre o catalisador de Pt/TiO₂.

4.5.2.1 – INFLUÊNCIA DO ZINCO

O comportamento catalítico obtido com o catalisador Zn-Pt/TiO₂ mostra claramente que um recobrimento superficial parcial dos átomos de platina pelo zinco tem um forte efeito negativo na taxa de hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila. A adição de 0,7%Zn sobre os átomos de platina resultou em uma perda total de atividade e de enantiosseletividade.

Os resultados das análises de Quimissorção de H₂ e TPR sugerem que a adição de zinco dificultou o fenômeno da nucleação através de um efeito geométrico, sendo

justificado pela grande estabilidade do zinco (Zn^{+2}) mostrado através da análise de TPR, onde se evidenciou a não redutibilidade do mesmo.

Conforme os resultados de caracterização físico-química a presença de zinco, na sua forma oxidada, impediu a redução da platina, ou seja, a formação de sítios ativos e, conseqüentemente, a adsorção do complexo substrato:modificador. Assim, os átomos de zinco agem como espécies inativas sobre a superfície da platina e a perda de atividade e de enantiosseletividade pode ser atribuída a efeitos geométricos.

Comportamento catalítico semelhante a este foi observado na hidrogenação do benzeno usando catalisadores suportados de Ru-Zn por SILVA (2000). O autor verificou uma redução na atividade do catalisador Ru-Zn/TiO₂, sendo atribuída a uma modificação da força de adsorção do benzeno provocada pela presença de uma fase óxido de zinco neste catalisador. Resultados similares foram obtidos por CARVALHO (1996), empregando catalisadores Ru-Zn/Al₂O₃ com teores variados, onde se observou um acréscimo no rendimento em ciclohexeno, com relação ao catalisador de referência Ru/Al₂O₃ para teores mássicos de zinco com no máximo 0,5%Zn, e uma diminuição para teores superiores.

Na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila, MALLAT *et al* (1997) observaram um comportamento semelhante ao do catalisador de Zn-Pt/TiO₂ quando usaram o catalisador de Pd-Pt. Os autores observaram que uma cobertura de um terço dos átomos de platina por átomos de paládio ocasionou uma perda de atividade de 90%, aproximadamente, sendo atribuído a efeitos geométricos ocasionados pela adição de paládio ao catalisador de platina.

4.5.2.2 – INFLUÊNCIA DO FERRO

O desempenho do catalisador de Fe-Pt/TiO₂ apresenta-se bastante irrelevante, já que o comportamento cinético obtido demonstra uma redução drástica da atividade e de enantiosseletividade, aproximadamente de 94% e 60%, respectivamente, comparado ao catalisador monometálico (Pt/TiO₂).

O comportamento térmico deste catalisador, analisado por TGA, comparativamente ao catalisador monometálico de Pt/TiO₂ mostrou que a adição de ferro facilita a remoção de cloro, visto que os picos referentes à eliminação de compostos clorados são relativamente estreitos, sugerindo uma interação extremamente forte entre a platina e ferro. Posteriormente, a análise de TPR confirmou esta forte interação entre os dois metais devido à presença de único pico de redução, provavelmente na forma de liga metálica.

Embora não tenha sido evidenciado nenhum parâmetro de rede relativo à liga metálica Pt-Fe através dos resultados de DRX deste catalisador, alguns trabalhos na literatura vêm demonstrando a presença da formação de liga metálica Pt-Fe por DRX (GOUPIL *et al*, 1987, GALLEZOT, 1994).

A comparação dos resultados de Quimissorção de H₂ deste catalisador com o catalisador de Sn-Pt revela que não há uma variação relevante da capacidade de quimissorção de H₂, contudo os comportamentos cinéticos são distintos. Isto sugere a existência de sítios específicos para a hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila, principalmente, para a adsorção do complexo modificador:substrato e redução da carbonila.

Portanto, a drástica redução de atividade e enantiosseletividade pode ser atribuída à superfície do catalisador, constituída quer de liga metálica Fe-Pt ou de solução sólida Fe-Pt, pouca ativa na hidrogenação da ligação C=O e adequada a acomodação do complexo modificador:substrato.

GALVAGNO (1989) mostrou que a hidrogenação do aldeído cinâmico é influenciada pela adição de promotores iônicos ao catalisador de Pt/Nylon, onde a velocidade aumenta com a adição de pequenas quantidades de cloreto metálico. A atividade catalítica e a seletividade foram influenciadas positivamente por promotores na seguinte ordem: Ge > Sn > Fe, sendo o mais ativo e seletivo o GeCl₄. O autor atribuiu o aumento tanto na velocidade, quanto na seletividade à polarização da carbonila produzida pela ação dos cátions que atuam como sítios receptores de elétrons. Porém, outros pesquisadores consideram que a seletividade da Pt a álcoois insaturados nas hidrogenações de aldeídos α,β -insaturados é influenciada por promotores na seguinte ordem: Fe > Sn > Ga > Ti (PONEC, 1997, ENGLISCH *et al*, 1997b).

GALLEZOT *et al* (1994) estudaram a hidrogenação do aldeído cinâmico, empregando diferentes quantidades de cloreto de ferro a um leito catalítico Pt/C. Os autores verificaram que a razão atômica Fe/Pt igual a 0,2 apresentou a melhor atividade e seletividade iniciais, sendo atribuídos à transferência de elétrons à platina, devido o ferro ser muito mais eletropositivo, tornando os átomos de ferro deficientes. Assim, estas espécies de baixa valência na superfície atuam como sítios ácidos de Lewis, ativando a ligação C=O.

A maioria dos trabalhos publicados sobre a hidrogenação de compostos polifuncionais, principalmente os α,β -insaturados, mostram a influência positiva do promotor Fe na hidrogenação preferencial da carbonila. Entretanto, os resultados cinéticos obtidos na hidrogenação enantiosseletiva demonstram que esta reação não pode ser comparada, pois, de fato, é uma reação de estrutura sensível, onde uma interação entre o complexo substrato:modificador com a superfície catalítica desempenha um papel crucial no mecanismo desta reação. Adicionalmente, é válido enfatizar que mesmo nestas reações de hidrogenação de compostos polifuncionais, na maioria dos casos, a adição de estanho ao metal base alcança resultados cinéticos superiores aos obtidos com o ferro.

4.5.2.3 – INFLUÊNCIA DO ESTANHO

Indiscutivelmente, o desempenho do catalisador de Sn-Pt/TiO₂ na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila é superior tanto em atividade quanto em enantiosseletividade comparado aos dos catalisadores promovidos por Fe e Zn bem como dos catalisadores bimetálicos reportados na literatura até então, mostrando-os interessantes, já que com aumento da temperatura de redução ocorreu um aumento significativo na atividade catalítica.

De acordo com os resultados de caracterização físico-química deste catalisador, provavelmente, o estanho está presente em maior proporção na sua forma oxidada. Vale ressaltar que nenhuma forma de liga metálica foi detectada por análise de DRX, apesar de inúmeros estudos relatando a existência de liga metálica (COLOMA *et al*, 1997, BACAUD e BUSSIÈRE, 1981, POLTARZEWSKI *et al*, 1986, DAVIS *et al*, 1984).

Deste modo, a influência positiva no desempenho catalítico deste catalisador quando comparado com os outros catalisadores bimetálicos, sugere-se à presença do estanho na sua forma oxidada (Sn^{+2} , Sn^{+4}), atuando como um sítio ácido de Lewis e desta forma polarizando a carbonila, consequentemente, favorecendo a sua hidrogenação.

Este mesmo argumento tem sido usado por GALLEZOT e RICHARD (1998), para explicar a influência de um segundo metal no desempenho catalítico dos metais do grupo VIII, principalmente, porque foi observado um aumento considerável na taxa de hidrogenação da ligação $\text{C}=\text{O}$, em quase todos os sistemas catalíticos. MARINELLI *et al* (1995) atribuíram a espécies oxidadas (SnO_x), capazes de ativar a carbonila, o aumento de atividade e seletividade a álcoois insaturados com as reações de hidrogenações em fase gasosa da acroleína, crotonaldeído sobre catalisadores de Pt-Sn/SiO_2 .

LERCHER *et al* (1993) reportaram que o emprego de catalisadores de Pt/SiO_2 promovidos por Sn e Ga e Pt/TiO_2 , preparados por coimpregnação a partir de soluções cloradas dos precursores metálicos, na hidrogenação do crotonaldeído em fase líquida, conduziu a um aumento significativo na velocidade de formação de álcool crofílico (isto é, a hidrogenação seletiva da carbonila do crotonaldeído).

Os autores justificaram o aumento de seletividade para a hidrogenação da carbonila à presença de polaridade na superfície metálica. Esta polaridade pode ser gerada pela adição de outros metais à platina, ocasionando uma mudança no estado de oxidação, induzido por mudanças eletrônicas em torno dos átomos dos metais individuais, onde a transferência de carga somente ocorre quando a eletronegatividade dos metais diferirem substancialmente uma da outra.

Isto poderia justificar, em parte, os comportamentos cinéticos distintos obtidos com os promotores Fe e Sn, já que a transferência de carga entre os átomos vizinhos somente ocorre quando a eletronegatividade dos metais diferirem substancialmente uma da outra, sendo mais favorável, portanto, quando é empregado o estanho como promotor. Ademais, é sabido dos fundamentos de química orgânica que o estanho é considerado um sítio ácido de Lewis mais forte que o ferro. Assim, os principais fatores que provavelmente justificam a diferença dos resultados cinéticos seriam a capacidade da superfície catalítica

em adsorver o complexo substrato:modificador e viabilizar a redução da carbonila através de sua polarização-ativação.

Sabe-se que os catalisadores heterogêneos enantiosseletivos devem ter a capacidade de realizar a catálise química, neste caso a hidrogenação e a capacidade de controlar a estereoquímica do produto formado, ou seja, a capacidade de acomodar o complexo substrato:modificador sob a superfície catalítica em uma conformação adequada à formação do produto preferencial (BLASER e MULLER, 1991).

4.5.3 – EFEITO DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO SOBRE O DESEMPENHO CATALÍTICO DO Sn-Pt/TiO₂

Os resultados cinéticos obtidos a partir do estudo da influência da temperatura de redução revelaram que o catalisador Sn-Pt/TiO₂ foi o mais ativo e enantiosseletivo dentre os catalisadores bimetálicos. Desta forma, com o intuito de investigar a influência da temperatura de calcinação sobre o desempenho de catalisadores na reação de hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila foi preparado um catalisador de Sn-Pt/TiO₂, mantendo-se constante a razão atômica promotor/metál igual a 0,5, previamente calcinado a 673K e reduzido em temperaturas idênticas às utilizadas ao estudo da influência da temperatura de redução (423K, 523K, 673K).

O efeito da temperatura de calcinação sobre a atividade catalítica pode ser nitidamente detectado através da Figura 4.6. Nota-se que o tratamento térmico de calcinação empregado ao catalisador, independentemente da temperatura de redução usada, ocasionou um decréscimo de 50%, aproximadamente, tanto na atividade quanto em rendimento óptico (Tabela 4.3).

As análises de caracterização físico-químicas empregadas, DRX e Quimissorção de H₂, mostraram um acréscimo na capacidade de quimissorção de H₂ e dispersão metálica, portanto, revelando que a etapa de calcinação facilitou a redução das espécies.

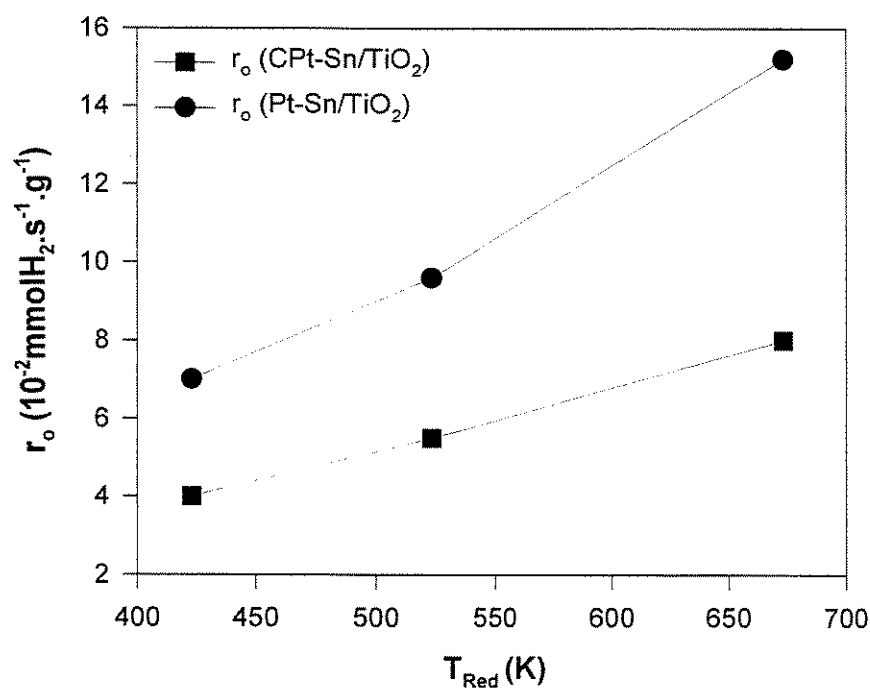


Figura 4.6 – Efeito da temperatura de calcinação sobre o desempenho catalítico do Sn-Pt/TiO₂.

Tabela 4.3 - Comportamento catalítico em função de diferentes tratamentos térmicos.

<i>Catalisador</i>	<i>T_R (K)</i>	<i>r_o (10⁻² mmolH₂s⁻¹g⁻¹)</i>	<i>ee (%)</i>
Sn-Pt/TiO ₂	423	7	39
	523	9,6	41
	673	15,2	45
CSn-Pt/TiO ₂ [*]	423	4,0	21
	523	5,5	24
	673	8,0	27

^{*} catalisador calcinado a 673K por 4 horas, antes da redução.

Segundo AUGUSTINE (1996) a extensão da interação metal-suporte é influenciada pelo tamanho médio de partículas. Em particular, a influência eletrônica do suporte, que é a modificação da atividade dos sítios na superfície do metal, será mais pronunciada com pequenos cristais do metal do que com grandes cristais desde que existam poucos átomos do metal sobre os quais expanda a influência do suporte.

Por outro lado, HALLER e RESASCO (1989) afirmam que elevadas temperaturas de redução proporcionam espécies móveis TiO_x que cobrem parcialmente as partículas do metal suportado. O processo de migração dá-se no perímetro interfacial em torno da partícula do metal e resulta na decoração da superfície metálica. A presença dessas espécies na superfície bloqueia fisicamente os sítios ativos, afetando preferencialmente as reações que requerem um grande agrupamento de átomos (*ensembles*) para formar os sítios ativos. Adicionalmente, a extensão da supressão da capacidade do metal em quimissorver H_2 e CO são usualmente dadas como um indicador da extensão da interação metal-suporte (TAUSTER *et al*, 1978).

De acordo com os dados de Quimissorção de H_2 deste catalisador, observa-se que o tratamento térmico de calcinação favoreceu o aumento da capacidade de quimissorção de hidrogênio, demonstrando que o fenômeno de interação metal-suporte não foi predominante. Assim, os resultados de atividade e de enantiosseletividade não são justificados pelas hipóteses propostas por AUGUSTINE (1996) e HALLER e RESASCO (1989).

Com relação à hidrogenação enantiosseletiva, o mecanismo proposto por BOND e WELLS (1994) sugere que a adsorção do complexo substrato: modificador ocorre de forma planar através de ligações π da quinolina, onde os sítios adequados à adsorção dos complexos são grupamentos de átomos metálicos (*ensembles*) adjacentes a um sítio ativo formado por um átomo localizado na extremidade do cristalito.

Assim, sugere-se que a calcinação por favorecer o aumento da dispersão metálica, dificultou a adsorção do complexo substrato:modificador, visto que há um menor número de agrupamentos de átomos metálicos (*ensembles*) de platina necessário para a adsorção deste complexo, ocasionando um decréscimo tanto na atividade como na enantiosseletividade.

4.5.4 – EFEITO DA RAZÃO ATÔMICA SOB O DESEMPENHO DO CATALISADOR Sn-Pt/TiO₂

Os desempenhos dos catalisadores bimetálicos de Sn-Pt/TiO₂, com diferentes razões atômicas (0,5; 0,3; 0,1) e reduzidos a 673K/5 h são apresentados na Figura 4.7, onde a atividade está colocada em função da variação do teor de estanho presente no catalisador, de modo a se visualizar melhor a influência do teor do metal na cinética da reação.

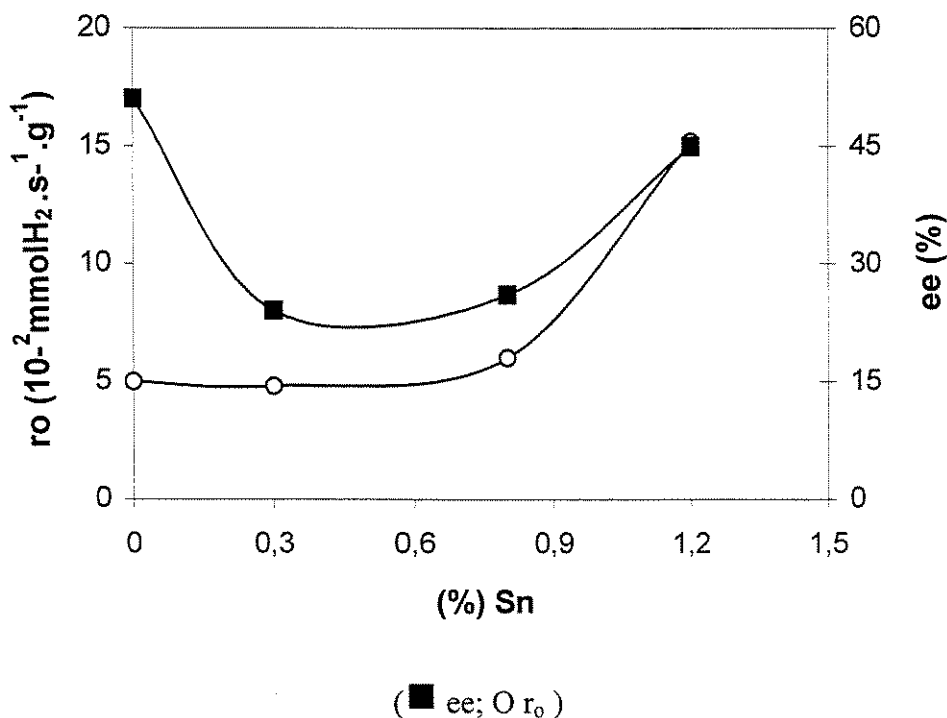


Figura 4.7 – Efeito da razão atômica sob o desempenho do catalisador Sn-Pt/TiO₂.

É notório que o aumento do teor de estanho (razão atômica) conduziu a um aumento quase exponencial da atividade e enantiosseletividade, já que houve um acréscimo de 50% quando o teor de estanho aumentou de 0,8 % p/p para 1,2 % p/p. Adicionalmente, observa-se que os rendimentos ópticos obtidos com o catalisador bimetálico de Sn-Pt/TiO₂ foram inferiores ao obtido com o catalisador monometálico de Pt/TiO₂ quando foram utilizados baixos teores de estanho.

É válido ressaltar que a análise de Quimissorção de H₂ revelou uma menor capacidade da superfície metálica em quimissorver hidrogênio quando se empregou um

maior quantidade de estanho, sugerindo que o estanho provavelmente encontra-se no seu estado oxidado. Portanto, sugere-se que o aumento da atividade catalítica e enantiosseletividade, decorrente do aumento da razão atômica promotor/metál, pode estar relacionado a um aumento das espécies de estanho na sua forma oxidada (SnO_x) na superfície da platina, o qual atua como polarizador da carbonila, deste modo, favorecendo a hidrogenação. Além disso, este resultado reforça os resultados da literatura quanto uma reação de estrutura sensível.

Em recente trabalho a respeito da reação de hidrogenação da crotonaldeído, COLOMA *et al* (1997) obtiveram resultados concordantes com os obtidos neste trabalho quando empregaram catalisadores de Sn-Pt/C com razões atômicas promotor/metál iguais a 0,41, 0,82 e 1,23. Um aumento da quantidade de estanho ocasionou uma diminuição da dispersão da platina, sendo atribuída a um recobrimento superficial pelos átomos de estanho ou à formação de liga metálica, já que foram identificadas diferentes espécies superficiais (Pt-Sn , Pt^0 , Sn^0 , Sn^+) através de estudos de XPS, DRX e Mössbauer. Os autores propuseram que o óxido de estanho deve promover a hidrogenação da carbonila sobre os átomos de platina localizados próximos, enquanto que a formação de liga metálica ou a diluição dos átomos de platina pelo estanho tem o efeito de inibir a hidrogenação da olefina.

Interessantemente, MARGITFALVI *et al* (1991) reportou que as espécies de estanho bloqueiam átomos superficiais da platina, resultando em uma redução drástica da velocidade de hidrogenação e fraca alteração da enantiosseletividade. Os autores observaram que uma cobertura relativa de Sn (Sn: Pts) de 6% foi suficiente para suprimir completamente a atividade catalítica, indicando o requerimento de grandes “ensembles” de platina para hidrogenação enantiosseletiva de α -cetoéster.

Posteriormente, TUNGLER *et al* (1998) publicaram que tanto a atividade catalítica quanto a enantiosseletividade diminuíram independentemente da razão atômica, e dependentemente do tipo de catalisador, quando empregaram catalisadores de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ modificados, promovidos por Sn, Cd e Pb, na hidrogenação do piruvato de etila.

Claramente, isto demonstra a existência de um valor ótimo de teor de estanho à obtenção de um máximo valor de atividade e enantiosseletividade, ou seja, uma superfície

catalítica específica à adsorção do complexo substrato:modificador e redução da carbonila, o que torna o catalisador Sn-Pt/TiO₂ bastante promissor.

CONCLUSÕES

Os resultados dos testes catalíticos revelam que:

A adição de metais inativos à superfície da platina influenciou fortemente a atividade catalítica e a enantiosseletividade, onde quanto maior a temperatura de redução do catalisador maior a atividade catalítica. Entretanto, o comportamento oposto foi observado com o catalisador monometálico de Pt/TiO₂.

Os catalisadores bimetálicos exibiram comportamentos cinéticos bastante distintos entre si, evidenciando, principalmente, a dependência da interação metal-metal. Isto sugeriu a existência de sítios específicos para a hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila, principalmente, para a adsorção do complexo modificador: substrato e redução da carbonila.

Dentre os catalisadores bimetálicos, o catalisador de Sn-Pt/TiO₂ apresentou melhor desempenho catalítico, podendo ser atribuída à presença do estanho na sua forma oxidada (Sn⁺², Sn⁺⁴) polarizando a carbonila, e, conseqüentemente, favorecendo a sua hidrogenação.

A adição de Fe à superfície da platina ocasionou uma redução drástica da atividade e de enantiosseletividade comparado ao catalisador monometálico (Pt/TiO₂), sendo atribuída à superfície do catalisador, constituída quer de liga metálica Pt-Fe ou de solução sólida Pt-Fe, pouca ativa na hidrogenação da ligação C=O e adequada a acomodação do complexo modificador: substrato.

O desempenho do catalisador Zn-Pt/TiO₂ mostrou que a adição de 0,7%Zn sobre os átomos de platina resulta em uma perda de atividade e de enantiosseletividade de 100%, o qual foi atribuído a efeitos geométricos, de acordo com as técnicas de caracterização.

O tratamento térmico de calcinação empregado ao catalisador de Pt-Sn/TiO₂ independentemente da temperatura de redução usada, ocasionou um decréscimo tanto na

atividade quanto em rendimento óptico. Através da análise de Quimissorção de H_2 deste catalisador, pode-se verificar que o tratamento térmico de calcinação favoreceu o aumento da capacidade de quimissorção de hidrogênio, demonstrando que o fenômeno de interação metal-suporte não foi predominante.

Portanto, baseado no mecanismo proposto por BOND e WELLS (1994), sugere-se a calcinação por favorecer o aumento da dispersão metálica, dificultou a adsorção do complexo substrato: modificador, visto que há um menor número de agrupamentos de átomos metálicos (*ensemble*) de platina necessário para a adsorção deste complexo, ocasionando um decréscimo tanto na atividade como na enantiosseletividade.

O aumento do teor de estanho (razão atômica) conduziu a um aumento quase exponencial da atividade e enantiosseletividade, o que pode estar relacionado a um aumento das espécies de estanho na sua forma oxidada (SnO_x) na superfície da platina, atuando como polarizador da carbonila, deste modo, favorecendo a hidrogenação, uma vez que as análises de Quimissorção de H_2 revelaram uma menor capacidade da superfície metálica em quimissorver hidrogênio.

De uma forma geral, a presença de um metal cataliticamente inativo conduz a uma menor atividade devido existir um menor número de sítios ativos capaz de adsorver as moléculas do substrato e do modificador. Quanto ao efeito na enantiosseletividade, atribuiu-se a uma mudança não somente quantitativa, mas também a mudanças químicas e estruturais, o que reduz a capacidade da superfície catalítica em acomodar propriamente o complexo substrato: modificador necessário para induzir a enantiosseletividade.

Portanto, conclui-se que os modelos conhecidos na literatura: *Template Model* por WELLS *et al* (1990) e *1:1 Interaction Model* por MARGITFALVI *et al* (1995) oferecem somente uma explicação parcial das diferenças de enantiosseletividade entre os catalisadores usados na reação de hidrogenação enantiosseletiva de um α -cetoéster, uma vez que a interação da superfície catalítica com o complexo modificador: substrato demonstra ser o fator determinante nesta reação enantiosseletiva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AUGUSTINE, R. L., TANIÉLYAN, S. K. E., DOYLE, L. K., *Tetrahedron: Asymmetry*, 4, 1993, 1803.
- AUGUSTINE, R. L., *Heterogeneous Catalysis for the Organic Chemist*, Marcel Dekker, Inc., 1996.
- BACAUD, R., BUSSIÈRE, P., *Journal of Catalysis*, 69, 1981, 399.
- BAIKER, A., *Journal Molecular of Catalysis*, 115, 1997, 473.
- BAIKER, A., BLASER, H. U., *em Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, vol. 5, 1997, 2422.
- BAIKER, A., *Journal of Catalysis*, 194, 2000, 445.
- BAIKER, A., *Journal Molecular of Catalysis: A-Chem*, 115, 1997, 473.
- BAIKER, R. T. K., THOMAS, C., THOMAS, R. B., *Journal of Catalysis*, 38, 1975, 510.
- BAIKER, A., MALLAT, T., BORSZEKY, K., BERGI, T., FERRI, D., *Journal of Catalysis*, 193, 2000, 139.
- BLASER, H. U., JALLET, H. P. E., WHERLI, J. T., *Journal of Catalysis*, 162, 1997 .
- BLASER, H. U., JALLET, H. P., MONTI, D. M., REBER, J. F., WHERLI, J. T., *Studied Science Cataysis*, 41, 1988, 153.
- BLASER, H. U., JALLET, H. P. E WHERLI, J. T., *Journal Molecular of Catalysis*, 68, 1991a, 215.
- BLASER, H. U., MULLER, M., *Studied Science Catalysis*, 59, 1991, 73.

- BLASER, H. U., GARLAND, M., JALLET, H. P., *Journal of Catalysis*, 144, 1993, 569.
- BOHMER, U., MORGENSCHWEIS, K., RESCHETILOWSKI, W., *Catalysis Today*, 24, 1995, 195.
- BOND, G., WELLS, P. B., *Journal of Catalysis*, 150, 1994, 329.
- BURCH, R., *Journal of Catalysis*, 71, 1981, 348.
- CARVALHO, C. M., *Dissertação de Mestrado*, UNICAMP, Campinas/SP, 1996.
- COLOMA, F., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A., FIERRO, J.L.G., RODRIGUÉZ-REINOSO, F., *Applied Catalysis*, 148, 1997, 63.
- COSTA, C. M. M., JORDÃO, E., MENDES, M. J., SANTOS, O. A. A., BOZON-VERDURAZ, F., *Reaction. Kinetics and Catalysis Letters*, 66, 1999, 155.
- COUPÉ, J. N., JORDÃO, E., FRAGA, M. A., MENDES, M. J., *Applied Catalysis*, 2000.
- DAVIS, A., SRINIVISAN, R., SHARMA, R., SU, S., *Catalysis Today*, 21, 1994, 83.
- ENGLISCH, M., JENTHYS, A. E LERCHER, J. A., *Journal of Catalysis*, 166, 1997, 25.
- FRAGA, M. A., *Tese de Doutorado*, UNICAMP, Campinas/SP, Brasil, 2000.
- GAMEZ, A., KOHLER, J., BRADLEY, J., *Catalysis Letters*, 55, 1998, 73.
- GALLEZOT, P., RICHARD, D., *Chemoselective Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds. Sci. & Techn. Bd.*, 47 (7&8), 1994, 283.
- GALLEZOT, P., RICHARD, D., *Catalysis Review – Science Engineering.*, 40 (1&2), 1998, 81.
- GALVAGNO, S., DONATO, A., NERI, G., PIETROPAOLO, R., PIETROPAOLO, D., *Journal Molecular of Catalysis*, 49, 1989, 223.
- GOUPIL, D., FOUILLOUX, P. E MAUREL, R., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 35, 1987, 185.

- GRIFFITHS, S. P., JONHSTON, P., VERMEER, W. A. H., WELLS, P. B., *Journal of Chemistry Society Chemical Community*, 2431, 1994.
- GRIFFITHS, S. P., JONHSTON, P., WELLS, P. B., *Applied Catalysis*, 191, 2000, 193.
- HALLER, G. L., RESASCO, D. E., *Advanced Catalysis*, 36, 1989, 173.
- HEINZ, T., WANG, G., PFALTZ, A., MINDER, B., SCHURCH, M., MALLAT, T., BAIKER, A., *Journal of Chemical Society Chemistry Community*, 1421, 1995.
- JOHNSON, A. L., MUERTTERTIES, E. L., STOHR, J., SETTE, F., *Journal of Physics Chemistry*, 89, 1985, 4071.
- KAGAN, H. B., *Bullet Society Chemical Fr.*, 5, 1988, 846.
- KRESTCHMER, C.B., WIEBE, R., *Journal of American Chemical Society*, 71, 1949, 1793.
- LIESKE, H. E., VOLTER, J., *Journal of Catalysis*, 96, 1984, 90.
- LIPKIN, D., STEWART, T. D., *Journal of American Chemical Society*, 61, 1939, 3295.
- LOBÃO, V. B., *Tese de Doutorado*, UNICAMP, Campinas/SP, 1999.
- MALLAT, T., SZABÓ, S., SCHURCH, M., GOBEL, U. W., BAIKER, A., *Catalysis Letters*, 47, 1997a, 221.
- MALLAT, T., BODNAR, Z., MINDER, B., BORSZEKY, K., BAIKER, A., *Journal of Catalysis*, 168, 1997b, 183.
- MARGITFALVI, J. L., MARTI, P., BAIKER, A., BOTZ, L., STICHER, O., *Catalysis Letters*, 6, 1990, 281.
- MARGITFALVI, J. L., HEGEDUS, *Journal of Catalysis*, 156, 1995, 175.
- MARGITFALVI, J. L., MARTI, P., BAIKER, A., BOTZ, L., STICHER, O., *Catalysis Letters*, 10, 1991, 325.

- MARINNELLI, T. B. L. W., NABUURS, S. E, PONEC, V., *Journal of Catalysis*, 151, 1995, 431.
- MEHEUX, P. A., IBBOTSON, A., WELLS, P. B., *Journal of Catalysis*, 128, 1991, 387.
- MINDER, B., MALLAT, T., BAIKER, A., WANG, G., HEINZ, T, PFALTZ, A., *Journal of Catalysis*, 154, 1995, 371.
- MINDER, B., MALLAT, T., BAIKER, A., WANG, G., HEINZ, T, PFALTZ, A., *Journal of Catalysis*, 160, 1996, 261.
- MORGENSCHWEIS, K., RESCHETILOWSKI, W., *Catalysis Today*, 24, 1997, 195.
- MORRISON, R. T., BOYD, R. N., *Organic. Chemistry.*, 6th Ed., Prentice Hall International Inc., 1992.
- ORITO, Y., IMAI, S., NIWA, S., *Journal of Chemical Society Japanese.*, 8, 1979, 1118.
- ORITO, Y., IMAI, S., NIWA, S., *Journal of Chemical Society Japanese.*, 1982, 137.
- PONEC, V., *Applied Catalysis*, 149 (1997), 27.
- POLTARZEWSKI, Z., GALVAGNO, S., PIETROPAOLO, R., STAITI, P., *Journal of Catalysis*, 102, 1986, 190.
- SANTOS, O. A. A., *Tese de Doutorado*, UNICAMP, Campinas/SP, 1999.
- SEEBACH, D., *Angew. Chemical, Int. Ed. Engl.*, 29, 1990, 1320.
- SCHURCH, M., HEINZ, T., AESCHIMANN, R., MALLAT, T., PFALTZ, A., BAIKER, A., *Journal of Catalysis*, 173, 1998, 187.
- SCHWAB, H.B., RUDOLPH, *Bullet Society Chemical Fr.*, 5, 1932, 846.
- SCHWALM, O., WEBER, J., MINDER, B., BAIKER, A., *Int. Journal of Quantum Chemistry*, 52, 1994, 191.
- SCHWALM, O., WEBER, J., MINDER, B., BAIKER, A., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 330, 1995, 353.

- SILVA, A. B., *Tese de Doutorado*, UNICAMP, Campinas/SP, 1995.
- SILVA, A. B., JORDÃO, E., MENDES, M. J., FOUILLOUX, P., *Applied Catalysis*, 148, 1997, 253.
- SILVA, A. B., JORDÃO, E., MENDES, M. J., FOUILLOUX, P., *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 15, 1998, 140.
- SILVA, A. M., *Dissertação de Mestrado*, UNICAMP, Campinas/SP, 1999.
- SILVA, J. W., *Dissertação de Mestrado*, UNICAMP, Campinas/SP, 2000.
- SIMONS, K. E., IBBOTSON, A., JONHSTON, P., PLUM, H., WELLS, P. B., *Journal Catalysis*, 150, 1994, 321.
- TAUSTER, S. J., FUNG, S. C., GARTEN, R. L., *Journal of American Chemical Society*, 100, 1978, 170.
- TUNGLER, A., FODOR, K., MÁTHE, T., SHELDON, R. A., *Studied Surface Science Catalysis*, 108, 1997, 157.
- TUNGLER, A., FODOR, K., MÁTHE, T., SHELDON, R. A., em *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV* (Eds. H. U. Blaser, A. Baiker, R. Prins), 157, 1996.
- TUNGLER, A., FODOR, K., MÁTHE, T., SHELDON, R. A., SZABÓ, S., em *Organic Reaction Catalysis Society Conference 17^a, New Orleans*, 1998.
- VANNICE, M. A., SEN, B., *Journal of Molecular Catalysis*, 59, 1990, 165.
- VASQUEZ-ZAVALA, A., MONTES, A. O., ACOSTA, D., CORTÉS, A. G., *Applied Surface Science*, 136, 1998, 62.
- WEBB, G., WELLS, P. B., *Catalysis Today*, 12, 1992, 319.
- WEBB, G., STIRLING, D., PARK, C., FRYER, J. R., HUANG, Z., *Journal of Catalysis*, 159, 1996, 340.
- WELLS, P. B., MOYES, R. B., IBBOTSON, A., SUTHERLAND, M., *Journal of Catalysis*, 125, 1990, 77.

- WELLS, P. B., BOND, P. B., IBBOTSON, A., SIMONS, K. E., BOND, G., *Catalysis Today*, 10, 1991, 371.
- WELLS, P. B., VERMEER, W. A. H., FULFORD, A., JOHNSTON, P., *Journal of Chemical Society Chemistry Community*, 1993, 1053.
- WEHRLI, J. T., BLASER, H. U., MONTI, D. M., BAIKER, A., *Journal of Molecular Catalysis*, 49, 1989a, 195.
- WEHRLI, J. T., BLASER, H. U., MONTI, D. M., BAIKER, A., *Journal Molecular Catalysis*, 61, 1990, 207.
- WEHRLI, J. L., BAIKER, A., *Journal Molecular Catalysis*, 49, 1989, 195.
- WEHRLI, J. T., BLASER, H. U., MONTI, D. M., BAIKER, A., *Journal of Molecular Catalysis*, 57, 1989b, 245.
- ZHANG, Z. C., BEARD, B. C., *Applied Catalysis –A: Chem*, 188, 1999, 229.