



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**Efeitos da Adição de Metais Básicos aos Catalisadores à Base de
Pd e Ru para a Hidrodescloração do Pentaclorofenol**

Aluno – Marcio Wagner da Silva

Orientador – Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Co-Orientador – Prof. Dr. Antonio Guerrero Ruiz

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Dezembro de 2010

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

Si38e Silva, Marcio Wagner da
Efeitos da adição de metais básicos aos catalisadores
à base de Pd e Ru para a hidrodesscloração do
pentaclorofenol / Marcio Wagner da Silva. --Campinas,
SP: [s.n.], 2010.

Orientadores: Antonio José Gomez Cobo, Antonio
Guerrero Ruiz.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catalisadores de metal. 2. Metais. 3.
Pentaclorofenol. I. Cobo, Antonio José Gomez. II.
Ruiz, Antonio Guerrero. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Título em Inglês: Effects of base metals addition to the Pd and Ru catalysts for the
pentachlorophenol hydrodechlorination

Palavras-chave em Inglês: Metal catalysts, Metals, Pentachlorophenol

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

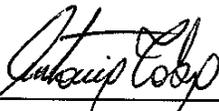
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Eliezer Ladeia Gomes, Elisabete Moreira Assaf, Natalia Valenga
Parizotto, Juan Jose Lovón Quintana

Data da defesa: 10/12/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

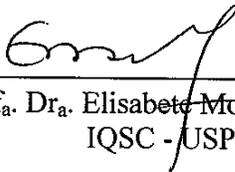
Tese de doutorado defendida por Marcio Wagner da Silva e aprovada em 10 de dezembro
de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
FEQ – UNICAMP (Orientador)



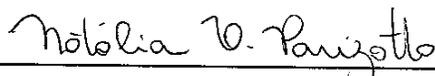
Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes
UNIFESP



Prof.^a. Dr.^a. Elisabete Moreira Assaf
IQSC - USP



Dr. Juan José Lovón Quintana
FEQ - UNICAMP



Prof.^a. Dr.^a. Natália Valença Parizotto
PUC - Campinas

Este exemplar corresponde à redação final da tese de doutorado defendida por
Marcio Wagner da Silva e aprovada pela banca examinadora em 10 de dezembro de 2010.



Prof. Dr. – Antonio José Gomez Cobo
Orientador

“A dor é passageira, mas a glória é para sempre!”

CIAAR – Centro de Instrução e Adaptação da Aeronáutica

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, que sempre me conduziu nos momentos mais difíceis e por tudo de maravilhoso que realizou e realizará em minha vida. A todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado e em especial:

Ao professor Dr. Antonio José Gomez Cobo pela orientação e apoio em todos os momentos destes últimos quatro anos;

Ao professores Dr. Antonio Guerrero Ruiz da Universidad Autónoma de Madrid (UNED), à Dra. Inmaculada Rodríguez Ramos, do Instituto de Catálisis y Petróleoquímica e ao Dr. Jesús Alvarez, por terem aceitado me co-orientar e pelas análises de XPS realizadas em seus laboratórios;

Ao professor Richard Landers e Sra. Rita Vinhas do Instituto de Física da Unicamp pelo auxílio na realização e interpretação das análises de XPS;

Aos colegas de laboratório e, principalmente, à Sra. Mara Medeiros por sua inestimável amizade e compreensão durante todo o trabalho;

À equipe de engenharia da construtora Andrade Gutierrez S.A. por seu apoio para a conclusão deste trabalho.

À minha família por estar sempre ao meu lado nos momentos difíceis, não me deixando desistir;

À minha querida e amada esposa Ana Glauca pela paciência e auxílio em todos os momentos;

Às minhas sobrinhas Paola e Alice por tornarem minha vida um pouco mais feliz e alegre, apesar da pouca convivência;

À CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro;

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp pela oportunidade para a realização deste trabalho.

RESUMO

Alguns compostos organoclorados são motivo de grande preocupação, em razão da elevada toxicidade e persistência, tanto no meio ambiente quanto em organismos vivos. Dentre tais compostos, encontra-se o pentaclorofenol, utilizado para a conservação de madeira e na proteção de lavouras. Uma das tecnologias mais promissoras para o tratamento dessa classe de compostos tóxicos é a hidrodesscloração catalítica, através da qual é possível recuperar a matéria-prima utilizada na síntese do contaminante. Embora diferentes catalisadores possam ser utilizados nesta reação, destacam-se os sólidos à base de Pd e Ru, notadamente devido à maior atividade catalítica. No entanto, os elevados preços destes metais nobres podem aumentar significativamente os custos do processo.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é estudar os efeitos da presença dos metais básicos Fe e Ni em catalisadores à base de Pd e Ru, destinados à hidrodesscloração do pentaclorofenol em fase líquida.

Para tanto, catalisadores monometálicos e bimetálicos, suportados em alumina (Al_2O_3) ou titânia (TiO_2), foram preparados a partir dos precursores clorados, através do método de co-impregnação a seco. Os sólidos obtidos foram caracterizados por meio das técnicas de adsorção de N_2 (método BET), microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), redução à temperatura programada (TPR) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A hidrodesscloração do pentaclorofenol foi conduzida num reator Parr[®] do tipo “slurry”, à temperatura de 383 K e sob pressão de H_2 de 0,5 MPa.

Na reação de interesse, a adição de Ni ao catalisador de Ru/ TiO_2 diminui a atividade catalítica, porém mantém a elevada seletividade de cicloexanol, possibilitando, portanto, uma diminuição do custo do catalisador, sem perda de seletividade. Já para o catalisador de Pd/ TiO_2 , a presença de Ni também diminui a atividade catalítica, assim como observado no caso do catalisador de Ru/ TiO_2 , mas verifica-se uma diminuição da seletividade de fenol. Por sua vez, a adição de Fe ao catalisador de Pd/ TiO_2 tem pouca influência sobre a atividade e a seletividade, possibilitando, assim, uma significativa diminuição do custo do catalisador, sem prejuízo do desempenho catalítico.

Os comportamentos catalíticos observados são analisados e interpretados à luz dos resultados obtidos através das caracterizações dos sólidos, assim como das informações disponíveis na literatura.

ABSTRACT

Some organic chlorine compounds are of great concern, because of high toxicity and persistence, both the environment and in living organisms.

Among these compounds, is the pentachlorophenol, which is used to wood conservation and for the protection of crops. A very promising technology to treating this class of toxic compounds is the catalytic hydrodechlorination, through which it is possible the recovery of raw material used in the synthesis of the contaminant.

Although various catalysts may be used in this reaction, we highlight the solids Pd and Ru, mainly due to higher catalytic activity. However, the high prices of these noble metals can increase significantly the process costs.

In this context, the objective of this work is to study the effects of base metals addition, Fe and Ni, in the catalysts based on Pd and Ru, for the pentachlorophenol hydrodechlorination in liquid phase.

For this, monometallic and bimetallic catalysts, supported in alumina (Al_2O_3) or titanium oxide (TiO_2), were prepared from chlorinated precursors by the incipient impregnation method. The obtained solids were characterized by techniques of N_2 adsorption (BET method), scanning electronic microscopy with X-ray spectrometry analysis (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed reduction (TPR) and transmission electronic microscopy. The pentachlorophenol hydrodechlorination was carried out in a “slurry” Parr[®] reactor, at the temperature of 373 K under the hydrogen pressure of 0,5 MPa.

In the interest reaction, the addition of Ni to the Ru/ TiO_2 catalysts reduces the catalytic activity, but the high cyclohexanol selectivity is maintained, enabling thus, decrease the catalyst cost, without loss of selectivity. To the Pd/ TiO_2 catalyst, the Ni presence reduce the catalytic activity, like to the observed to the Ru/ TiO_2 case, but is verified the decreasing of phenol selectivity.

In turn, the Fe addition to the Pd/ TiO_2 catalyst has little influence on the activity and selectivity, leading thus to a significant decrease in the catalyst cost, without prejudice to the catalytic performance.

The observed catalytic behaviors are analyzed and interpreted based in the results obtained through the characterization of solids, as well as information available in the literature.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....	1
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
1.1 MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES ORGANOCORADOS.....	6
1.2 HIDRODESCLORAÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGANOCORADOS.....	10
1.2.1 Condições reacionais da hidrodesecloração catalítica.....	10
1.2.2 Cinética química da hidrodesecloração.....	16
1.3 OS CATALISADORES EMPREGADOS PARA A HIDRODESCLORAÇÃO.....	22
1.3.1 Precursores metálicos.....	23
1.3.2 Suportes para catalisadores aplicados na hidrodesecloração catalítica.....	23
1.3.3 A fase ativa dos catalisadores de hidrodesecloração.....	26
1.3.4 Desativação dos catalisadores de hidrodesecloração.....	32
1.3.5 Aspectos sobre o meio reacional da hidrodesecloração em fase líquida.....	34
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	39
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41
2.2.1 Determinação da área superficial específica.....	41
2.2.2 Redução à temperatura programada (RTP).....	42
2.2.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	43
2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
2.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	45
2.3 TESTES CATALÍTICOS.....	47
2.3.1 Procedimento experimental.....	49
2.3.2 Análise cromatográfica do meio reacional.....	50
2.3.3 Derivatização de clorofenóis.....	50
2.3.4 Avaliação do desempenho catalítico.....	51
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
3.1 EFEITOS DA ADIÇÃO DOS METAIS SOBRE A ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	53
3.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR.....	54
3.3 ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIE.....	55
3.3.1 Composição de superfície para os catalisadores monometálicos de Pd/TiO ₂	55
3.3.2 Composição de superfície para os catalisadores monometálicos de Ru/TiO ₂	58

3.3.3	Composição de superfície para os catalisadores bimetálicos Pd-Ru/TiO ₂	61
3.3.4	Composição de superfície para os catalisadores bimetálicos PdNi/TiO ₂ e RuNi/TiO ₂	64
3.3.5	Composição de superfície para catalisadores de PdFe/TiO ₂	67
3.3.6	Composição de superfície para catalisadores de Ni/TiO ₂	72
3.4	ESTUDO DA DISPERSÃO E DO TAMANHO DE PARTÍCULA METÁLICA	74
3.4.1	Microscopia eletrônica de transmissão.....	74
3.5	ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES ATIVAS.....	78
3.6	DESEMPENHOS CATALÍTICOS NA HIDRODESCLORAÇÃO DO PENTACLOROFENOL	80
3.6.1	Taxa de reação dos suportes empregados.....	81
3.6.2	Desempenho dos catalisadores monometálicos.....	81
3.6.3	Desempenho dos catalisadores bimetálicos.....	87
4	CONCLUSÕES	96
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

INDICE DE FIGURAS

Figura 0.1 - Hidrodescloração total do pentaclorofenol seguida pela hidrogenação total do fenol (DA SILVA, 2004).....	2
Figura 1.1 – Esquema reacional da descloração química do 2,3,7,8 – tetraclorodibenzeno-p-dioxina (DA SILVA, 2004).....	9
Figura 1.2 - Desempenho de diferentes catalisadores empregados na hidrodescloração do CCl_2F_2 . (Abreviações: Conv = conversão do CCl_2F_2 ; 22 = seletividade para CHClF_2 ; 32 = seletividade para CH_2F_2 e 50 = seletividade para CH_4) (WIERSMA <i>et al.</i> (1998)).	11
Figura 1.3 - Seletividade ao longo da reação de hidrodescloração do 2,4-diclorofenol (a), 2,5-diclorofenol (b) e 3,5-diclorofenol (c) (SHIN e KEANE (1999)). Produtos da reação: (■) 4-clorofenol, (♦) 3-clorofenol, (●) 2-clorofenol, (▲) fenol.	13
Figura 1.4 - Rotas de hidrodescloração do diclorofenol com as respectivas constantes da taxa ($\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$) (SHIN e KEANE, 1999).....	19
Figura 1.5 - Mecanismo da hidrodescloração catalítica do CF_2Cl_2 (COQ <i>et.al.</i> , 1993).....	20
Figura 1.6 - Mecanismo da hidrodescloração catalítica do $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (COQ <i>et.al.</i> , 1986).	20
Figura 1.7 – Mecanismo de hidrodescloração do clorobenzeno em fase gasosa (HASHIMOTO <i>et.al.</i> , 2005).....	21
Figura 1.8 – Conversão de pentaclorofenol ao longo da reação de hidrodescloração (ZONETTI <i>et.al.</i> , 2006).....	30
Figura 2.1 - Esquema da instalação experimental do equipamento de RTP	42
Figura 2.2 - Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão (CANEVAROLO JR., 2004).....	46
Figura 2.3 - Conjunto experimental utilizado para a realização dos testes catalíticos.	48
Figura 2.4 - Reação de derivatização (acetilação) do fenol.....	51
Figura 2.5 - Formação de ácido acético a partir de anidrido acético.....	51
Figura 2.6 - Ionização do fenol em solução básica	51
Figura 3.1 – Espectros de XPS do Pd3d para o catalisador 5Pd/TiO ₂ : (a) novo e (b) usado.	56
Figura 3.2 – Espectros XPS Pd 3d para o catalisador 4Pd1Ru/TiO ₂ – (a) novo e (b) usado.	62
Figura 3.3 - Espectro XPS Pd 3d para o catalisador 2Pd3Ni/TiO ₂ “ usado”.....	65
Figura 3.4 - Espectro XPS Ni 2d para o catalisador 2Pd3Ni/TiO ₂ “ usado”.....	66
Figura 3.5 - Espectro XPS Fe 2p para o catalisador 5Fe/TiO ₂ “novo”	67

Figura 3.6 - Espectros XPS Pd 3d para o catalisador 2Pd3Fe/TiO ₂	68
Figura 3.7 - Espectro XPS Fe 2p para o catalisador 2Pd3Fe/TiO ₂	70
Figura 3.8 - Espectro XPS Ni 2p para o catalisador 5Ni/TiO ₂ “usado”.....	73
Figura 3.9 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador 5Ru/TiO ₂ “usado”	74
Figura 3.10 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador 5Pd/TiO ₂ “usado”	75
Figura 3.11 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador 2Ru3Ni/TiO ₂ “usado”.....	76
Figura 3.12 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador 2Pd3Ni/TiO ₂ “usado”	76
Figura 3.13 – Micrografia obtida para o catalisador 2Ru3Ni/TiO ₂ “usado”.....	77
Figura 3.14 – Perfil de RTP para os catalisadores 5Ru/TiO ₂ , 5Ni/TiO ₂ e 2Ru3Ni/TiO ₂ ..	78
Figura 3.15 – Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador 5Ru/TiO ₂	82
Figura 3.16 – Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador 5Pd/TiO ₂	82
Figura 3.17 – Efeitos do teor de metal sobre o desempenho catalítico do catalisador Pd/TiO ₂ *	84
Figura 3.18 – Efeito da presença do NaOH ao meio reacional para o catalisador 5Ru/TiO ₂ : (a)-com adição de NaOH, (b)- sem NaOH.....	86
Figura 3.19 - Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador 4Pd1Ru/TiO ₂	88
Figura 3.20 – Efeito do teor de Ni sobre a atividade do catalisador Ru-Ni/TiO ₂	89
Figura 3.21 - Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador Ru-Ni: (a) 3Ru2Ni/TiO ₂ , (b) 2Ru3Ni/TiO ₂ , (c) 1Ru4Ni/TiO ₂	90
Figura 3.22 - Efeito do teor de Ni sobre a atividade do catalisador Pd-Ni/TiO ₂	91
Figura 3.23 - Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador Pd-Ni: (a) 3Pd2Ni/TiO ₂ , (b) 2Pd3Ni/TiO ₂ , (c) 2Pd3Ni/TiO ₂ (PdCl ₂)	93
Figura 3.24 – Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador 2Pd3Fe/TiO ₂	94
Figura 3.25 – Estimativa do desempenho para um catalisador de 2Pd/TiO ₂ *	95

INDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Principais tecnologias para o tratamento de resíduos organoclorados (COSTNER et.al, 1998)	7
Tabela 1.2 - Energia de dissociação homolítica de algumas ligações químicas (URBANO e MARINAS, 2001).	17
Tabela 1.3 - Influência de grupos doadores de elétrons sobre a hidrodesscloração catalítica (SIMAKOVA e SEMIKOLENOV, 1991).	17
Tabela 1.4 – Efeito da natureza do suporte sobre a hidrodesscloração do 4-cloroanisol.....	24
Tabela 1.5 - Influência da natureza do metal sobre a conversão do CCl_2F_2 e a seletividade de CH_2F_2 (WIERSMA et.al., 1998).....	27
Tabela 1.6 – Desempenho dos catalisadores Pd-Ru/ TiO_2 na hidrodesscloração do pentaclorofenol (ZONETTI et.al., 2006).....	31
Tabela 1.7 - Efeito do tipo de base sobre o catalisador 1%Pd/C, empregado na hidrodesscloração do 2,4-diclorofenol (YUAN e KEANE, 2004).	36
Tabela 2.1 – Composição nominal dos catalisadores bimetálicos preparados.	41
Tabela 3.1 – Características texturais do suporte TiO_2 e de catalisadores monometálicos “novos”.....	53
Tabela 3.2 - Composição química total de catalisadores monometálicos suportados em TiO_2	54
Tabela 3.3 – Energias de ligação de referência para as prováveis espécies presentes nos catalisadores de Pd/ TiO_2	57
Tabela 3.4 – Energias de ligação para o catalisador 5Pd/ TiO_2	58
Tabela 3.5 - Energias de ligação de referência para as prováveis espécies presentes nos catalisadores de Ru/ TiO_2	59
Tabela 3.6 - Energias de ligação obtidas para o catalisador 5Ru/ TiO_2	60
Tabela 3.7 - Energias de ligação para o catalisador bimetálico 4Pd1Ru/ TiO_2	62
Tabela 3.8 – Razões atômicas para elementos presentes nos catalisadores Pd-Ru/ TiO_2	63
Tabela 3.9 - Energias de ligação para os catalisadores bimetálicos 2Pd3Ni/ TiO_2 e 2Ru3Ni/ TiO_2 “usados”.....	66
Tabela 3.10 - Energia de ligação para o catalisador bimetálico 2Pd3Fe/ TiO_2	71
Tabela 3.11 - Razões atômicas dos elementos presentes nos catalisadores PdFe/ TiO_2	72
Tabela 3.12 - Energia de ligação e razão Ni/Ti obtida para o catalisador monometálico 5Ni/ TiO_2	72

Tabela 3.13 – Desempenhos catalíticos na hidrodesscloração do pentaclorofenol..... 80

INTRODUÇÃO

Determinados compostos aromáticos clorados são descritos pela literatura como um grupo de resíduos tóxicos que merecem especial atenção em função de sua elevada toxicidade e persistência no meio ambiente, além de serem altamente nocivos à saúde humana. Estes compostos foram gerados ao longo de anos como subprodutos, durante as etapas de obtenção de determinados produtos finais (HAVERHOEK et al.(1997)) e/ou pela sua utilização em atividades diversificadas na agricultura e na indústria. Este é o caso do pentaclorofenol, um composto extremamente tóxico, empregado como herbicida e pesticida na proteção de lavouras de naturezas variadas (FELIS et al. (1999)), assim como biocida para o tratamento de madeiras, couros e fios têxteis na indústria (ALCOCK et al. (1997)). Apesar da sua elevada toxicidade, esses resíduos tóxicos foram e ainda são descartados no meio ambiente, de forma *in natura*, ou sem terem sido tratados de forma adequada, levando à contaminação das águas superficiais e dos lençóis freáticos.

Atualmente, o pentaclorofenol está registrado nos Estados Unidos somente como um pesticida de uso restrito à conservação de madeira, onde pode ocorrer sua volatilização, provocando a exposição ao produto tóxico. Embora o pentaclorofenol comercial contenha quantidades pequenas de fenóis clorados (4-12%), além de traços de clorobenzenodioxinas, clorobenzenofuranos e clorobenzenos, a combustão incompleta da madeira tratada com pentaclorofenol pode conduzir à formação destes compostos (JORENS e SCHEPENS, 1993). Frente ao exposto, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento destes compostos organoclorados tão nocivos à saúde humana e ao meio ambiente.

Dentre os diversos métodos de tratamento de efluentes contendo compostos organoclorados, a hidrodesscloração apresenta vantagens consideráveis. A Figura 1 apresentada a seguir, ilustra o esquema reacional para a hidrodesscloração do composto pentaclorofenol.

Nesse contexto, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP iniciou, em 2001, pesquisas sobre a hidrodesscloração catalítica do pentaclorofenol.

Num trabalho inicial, DA SILVA (2004) desenvolveu a técnica de derivatização e quantificação de clorofenóis, através de cromatografia gasosa. Realizou também um estudo estatístico sobre a influência das variáveis da reação sobre a hidrodesscloração do pentaclorofenol, com o objetivo de maximizar a seletividade da reação para a formação de fenol, em condições de elevada conversão de pentaclorofenol. Desta forma, foram estudadas as variáveis seguintes: temperatura de reação, pressão parcial de hidrogênio, massa de catalisador, velocidade de agitação, concentração inicial de pentaclorofenol e tempo para a conversão total do reagente. Para tanto, no referido trabalho, foram avaliados catalisadores de paládio suportados em carvão ativado e em TiO_2 . Os estudos realizados por DA SILVA (2004) revelaram que catalisadores à base de paládio suportado em TiO_2 apresentam bons desempenhos na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol e são seletivos para a formação de fenol. O suporte de elevada área superficial específica, como no caso do carvão ativado, adsorve o contaminante, prejudicando o processo de hidrodesscloração.

Dando continuidade aos trabalhos de DA SILVA (2004), ZONETTI (2007) estudou a influência das condições de preparação de catalisadores Pd/TiO_2 sobre o desempenho dos mesmos na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol. Segundo a autora, as condições de preparação influenciam de forma complexa o desempenho dos catalisadores de Pd/TiO_2 . Os resultados obtidos indicam haver uma influência estatisticamente significativa do teor de metal ativo e da temperatura de redução do catalisador sobre o rendimento de fenol. A autora concluiu ainda que o tratamento térmico de redução prejudica o desempenho catalítico, uma vez que catalisadores não calcinados e não reduzidos conduziram aos valores mais elevados de rendimento e seletividade de fenol, para uma atividade catalítica relativamente elevada.

Visando contribuir para um conhecimento mais aprofundado do processo de hidrodesscloração catalítica de compostos organoclorados, o principal objetivo do presente trabalho é o de estudar os efeitos da adição de metais básicos, como níquel e ferro, aos catalisadores de Pd e Ru suportados em dióxido de titânio (TiO_2), destinados à reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol em fase líquida. A escolha do pentaclorofenol como

substrato se deve à sua elevada toxicidade e persistência no meio ambiente, além das diversas possibilidades de hidrólise e de hidrogenação desse substrato, conduzindo a diferentes produtos.

Em estudos realizados no LDPC/UNICAMP, verificou-se que o catalisador Pd/TiO₂ conduz seletivamente ao fenol, enquanto que com o catalisador Ru/TiO₂ obtém-se preferencialmente cicloexanol (ZONETTI, 2007). Cabe ressaltar que o fenol é uma molécula industrialmente mais interessante do que o cicloexanol, uma vez que possui duplas ligações altamente reativas, podendo, assim, ser utilizado para a síntese de diversos compostos produzidos pela indústria química. Por outro lado, em outras situações a simples descloração do pentaclorofenol conduzindo ao cicloexanol pode ser interessante, notadamente no tratamento de resíduos organoclorados em geral.

Em trabalhos recentemente divulgados (CHARY et.al., 2006; KIM et.al., 2006) têm-se verificado que o níquel é um metal ativo para reações de hidrodesscloração, apresentando-se como uma alternativa atrativa para o tratamento de resíduos organoclorados devido ao custo relativamente reduzido. Nesse contexto, justifica-se o estudo dos efeitos da adição de níquel aos catalisadores de Pd e Ru suportados em titânia.

Numa etapa posterior do presente trabalho, é avaliada a substituição do níquel por ferro, no sentido de verificar uma possível redução, ainda mais significativa, no custo do catalisador. Além da TiO₂, a alumina também foi empregada como suporte catalítico para os catalisadores de hidrodesscloração, visando-se verificar os efeitos decorrentes da utilização de um óxido não-redutível como suporte aos catalisadores de hidrodesscloração.

Para o presente estudo, foram preparados catalisadores monometálicos dos metais nobres Pd e Ru e básicos Ni e Fe como referência. Catalisadores bimetálicos de paládio ou rutênio, foram aditivados com os metais básicos Ni e Fe, variando-se os teores do metal nobre e do aditivo.

Os sólidos preparados foram caracterizados por meio das técnicas de adsorção de N₂, redução à temperatura programada, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, microscopias eletrônicas de transmissão e varredura com EDX, objetivando melhor compreender os comportamentos catalíticos observados.

O Capítulo 1 deste trabalho apresenta uma revisão bibliográfica, onde é descrito, de forma resumida, o atual estado da arte no que se refere à hidrodessorção catalítica de compostos organoclorados (catalisadores, suportes, meio reacional, etc.).

O Capítulo 2 se dedica a apresentar a metodologia experimental aplicada neste estudo, principalmente no que se refere à preparação dos catalisadores e caracterização dos sólidos obtidos.

O Capítulo 3 reúne os resultados obtidos neste estudo, assim como as discussões sobre os mesmos, baseadas nas informações encontradas na literatura especializada.

Ao final, apresentam-se as conclusões deste estudo e se propõe a realização de alguns trabalhos futuros, visando dar continuidade às pesquisas sobre o assunto em questão.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Alguns compostos aromáticos foram largamente empregados pelas indústrias no século passado, apesar de sua elevada toxicidade. Os clorofenóis são exemplos desta prática, uma vez que foram e ainda são utilizados devido às suas características herbicidas e biocidas. Uma das características mais preocupantes destes compostos é a persistência no meio ambiente onde em alguns casos, estão sujeitos a bioacumulação em organismos subaquáticos (FELIS et.al, 1999).

Ao longo dos anos, o maior conhecimento sobre as propriedades tóxicas destes compostos levou à criação de leis cada vez mais rígidas. Atualmente, existem diversas legislações em vigor, principalmente nos países mais industrializados, as quais são extremamente rigorosas quanto às quantidades de substâncias tóxicas que podem ser descartadas no meio ambiente.

Dessa forma, muito esforço e capital têm sido investidos em pesquisas, com o intuito de desenvolver novas tecnologias para o tratamento de efluentes orgânicos clorados (HITCHMAN et al. (1995)). Todo esse incentivo tem resultado no desenvolvimento de algumas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo organoclorados, as quais ainda necessitam ser aperfeiçoadas e diversificadas, considerando-se as especificidades da substância a ser tratada.

1.1 MÉTODOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES ORGANOCORADOS

Na maioria dos casos, os compostos aromáticos clorados se apresentam altamente resistentes ao ataque químico. Além disso, a legislação sobre o despejo de tais substâncias na natureza é extremamente rigorosa. Nos países desenvolvidos, tem-se utilizado com bastante freqüência, métodos térmicos de degradação destes compostos, envolvendo um consumo energético extremamente elevado. Em muitas situações, tal característica torna estes métodos pouco atrativos, em virtude de seus elevados custos de implantação e manutenção. O exemplo clássico dessa categoria de tratamento é a incineração (HITCHMAN et al. (1995)).

Os processos de tratamento de resíduos organoclorados foram descritos de forma detalhada em trabalhos anteriores realizados por nosso grupo de pesquisa (DA SILVA,

2004; ZONETTI, 2006). As principais tecnologias desenvolvidas para o tratamento destes resíduos são descritas, de forma sucinta, na Tabela 1.1, a seguir.

Tabela 1.1 – Principais tecnologias para o tratamento de resíduos organoclorados
(COSTNER et.al, 1998)

Tecnologia	Processo
Redução de substâncias químicas em fase gasosa	O hidrogênio reage com compostos orgânicos clorados, como os PCPs (bifenilas policloradas), a altas temperaturas, produzindo principalmente metano e cloreto de hidrogênio. Altas eficiências de destruição. Todas as emissões e resíduos são capturados para a análise e reprocessamento, se necessário.
Oxidação eletroquímica	A baixa temperatura e pressão, oxidantes gerados eletroquimicamente reagem com organoclorados, para formar dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Altas eficiências de destruição. Todas as emissões e resíduos podem ser capturados para a análise e reprocessamento, se necessário.
Metal fundido	Organoclorados e outros materiais são oxidados em um barril de metal fundido, produzindo hidrogênio, monóxido de carbono, escória cerâmica e subprodutos metálicos. As eficiências de destruição não são conhecidas, mas as EDRs são altas ^e .
Sal fundido	Organoclorados e outros materiais são oxidados em um barril contendo sal fundido, produzindo dióxido de carbono, água, nitrogênio molecular, oxigênio molecular e sais neutros. As eficiências de destruição podem ser altas.
Oxidação em Água em condições Supercrítica	Sob alta pressão e temperatura, organoclorados e outros materiais são oxidados em água. As eficiências de destruição não são conhecidas, mas as EDRs são altas ^e . Todas as emissões e resíduos podem ser capturados para a análise e reprocessamento, se necessário.
Arco plasma	Organoclorados e outros materiais são oxidados em temperaturas bastante altas. As eficiências de destruição não são conhecidas, mas as EDRs são altas ^e . Dioxinas foram identificadas em resíduos do processo.
Hidredescloração catalítica	Organoclorados reagem com hidrogênio na presença de catalisadores de metais nobres, produzindo HCl e hidrocarbonetos leves. Altas EDRs.
Descloração catalisada por base	Organoclorados reagem com um polietilenoglicol alcalino, formando um éter glicol e/ou um composto hidroxilado, que requer maior tratamento, e um sal. Dioxinas foram identificadas em resíduos de processo.

^e As eficiências de destruição e remoção (EDRs) são determinadas considerando-se a ocorrência de compostos perigosos não destruídos em todos os resíduos gasosos, líquidos e sólidos.

REDUÇÃO QUÍMICA DE COMPOSTOS CLORADOS EM FASE GASOSA

Trata-se da redução térmica dos compostos organoclorados pelo hidrogênio. A reação ocorre em temperaturas superiores a 850 °C e produz metano e ácido clorídrico como produtos (COSTNER et.al., 1998). Num primeiro momento, a sua operação se assemelha bastante ao da incineração, porém tem a grande vantagem de não produzir dioxinas e/ou furanos, uma vez que opera na ausência de oxigênio (SCHINKENDORF et.al.,1995). Além disso, é totalmente eficiente na destruição de resíduos tóxicos de transformadores e capacitores elétricos, os denominados PCBs (bifenilas policloradas), e também de resíduos de pesticidas à base de DDT (dicloro difenil tricloroetano). Outra vantagem é a possibilidade de instalar uma unidade industrial para transformar o metano, liberado durante a reação, em hidrogênio. Isso permitiria operar o processo sem qualquer suprimento externo de hidrogênio. Apesar de todas essas vantagens, as desvantagens também existem. A primeira delas se deve à elevada temperatura de operação e a segunda à infra-estrutura requerida, dois itens responsáveis por grande parte dos custos de implantação e operação. Além disso, esse processo exige um rigoroso monitoramento de todos os efluentes do processo e, também, um controle eficiente da taxa de geração de gases, sob pena de ocorrer uma sobrepressurização do sistema, o que levaria a vazamentos de compostos químicos tóxicos (SCHINKENDORF et.al.,1995).

DESCLORAÇÃO QUÍMICA DE COMPOSTOS ORGANOCLORADOS

A descloração por via química (Figura 1.1) é um processo de tratamento de compostos clorados que foi, inicialmente, desenvolvido pela "U. S. Environmental Agency" - USEPA para descontaminar solos e sedimentos, os quais estavam poluídos com PCBs, dioxinas e furanos. Esse processo usava bicarbonato de sódio (NaHCO₃) no meio contaminado, sendo que, em seguida, esse meio era aquecido até 330 °C para promover a decomposição parcial e a volatilização dos contaminantes.

De acordo com o exposto na literatura sobre os diversos tipos de tratamentos empregados no tratamento de resíduos contendo compostos organoclorados, conclui-se que a hidrogenação catalítica apresenta consideráveis vantagens sobre os demais métodos de tratamento, uma vez que alguns destes métodos são limitados, principalmente por seu custo de implantação. Por esta razão, a adoção destes métodos leva à conseqüente elevação de custos operacionais, muitas vezes, com uma eliminação apenas parcial da poluição ambiental (LÓPEZ et.al., 2006). Além disso, no caso dos métodos baseados em biotratamentos, alguns parâmetros de operação, tais como pH e temperatura, são críticos, exigindo um controle rígido e de custo elevado.

1.2 HIDRODESCLORAÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGANOCORADOS

Como exposto anteriormente a hidrodesscloração catalítica apresenta uma série de vantagens para o tratamento de efluentes tóxicos contendo organoclorados. Na intenção de se aperfeiçoar o processo tem-se buscado um sistema catalítico à base de metal suportado ou não, que seja eficiente (ativo e seletivo) e que permita operar, preferencialmente, em condições de temperatura e pressão ambientes. Assim, vários pesquisadores têm dedicado seus esforços no sentido de avaliar diversos catalisadores (natureza dos metais e suportes), bem como com o intuito de estudar as condições de reação para a hidrodesscloração de diferentes compostos organoclorados.

1.2.1 Condições reacionais da hidrodesscloração catalítica

O conhecimento das condições reacionais que favorecem o processo de hidrodesscloração, tais como os catalisadores mais adequados, o meio reacional e sua dinâmica, além da desativação dos catalisadores é de fundamental importância para o entendimento e a aplicação desta nova tecnologia, e alguns autores têm dedicado seus esforços neste sentido.

WIERSMA *et al.* (1998) avaliaram o desempenho de diferentes catalisadores à base de metais nobres (Ru, Pd, Pt, Rh, Ir e Re) suportados em carvão ativo, aplicados na hidrodesscloração do diclorodifluormetano (CCl_2F_2). A avaliação catalítica dos diferentes sistemas metálicos foi conduzida em fase gasosa, empregando-se temperaturas desde 450 K até 540 K, à pressão constante de 0,4 MPa. Baseados nos resultados dos testes catalíticos, os autores concluíram que dentre todos os metais estudados, o Pd foi o mais ativo e seletivo na hidrodesscloração do CCl_2F_2 (Figura 1.2), enquanto que o catalisador à base de Re não

apresentou qualquer atividade. Os demais metais (Ru, Pt, Rh e Ir) apresentaram um comportamento intermediário entre aqueles mostrados por Pd e Re. Contudo, tais testes também revelaram que os catalisadores contendo Pd, Ru e Rh sofreram uma desativação gradativa ao longo da reação. Segundo os autores, a desativação pode ter ocorrido, dentre outros fatores, devido à formação de depósitos de carbono sobre os sítios ativos dos metais.

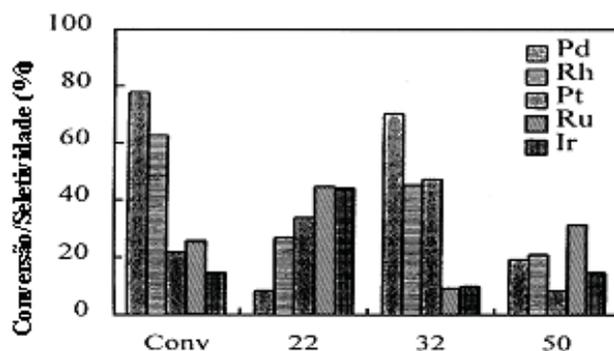


Figura 1.2 - Desempenho de diferentes catalisadores empregados na hidrodescloração do CCl_2F_2 . (Abreviações: Conv = conversão do CCl_2F_2 ; 22 = seletividade para CHClF_2 ; 32 = seletividade para CH_2F_2 e 50 = seletividade para CH_4) (WIERSMA *et al.*(1998)).

Contudo, não somente os metais nobres se mostraram capazes de realizar a hidrodescloração de compostos organoclorados. FRIMMEL e ZDRAZIL (1997) estudaram o desempenho de vários sulfetos de metais de transição não nobres na hidrodescloração/hidrodessulfurização de uma mistura gasosa composta por diclorobenzeno/metiltiofeno, sob temperatura de 573 K e pressão de 1,0 MPa. Os resultados dos testes catalíticos revelaram que os metais Ni, Co e Mo podem ser promissores na preparação de catalisadores para hidrodescloração, em particular o Ni, que apresentou elevada seletividade. No entanto, os resultados mencionados foram obtidos em condições de temperatura e pressão relativamente elevada, as quais não são interessantes do ponto de vista prático, embora o custo dos sistemas catalíticos à base desses metais seja muito menor quando comparado ao custo dos catalisadores de Pd. Assim, a associação de metais não nobres com metais nobres poderá conduzir a sistemas catalíticos interessantes do ponto de vista tecnológico e econômico, desde que permitam operar em condições de temperatura e pressão menos elevada.

Embora os catalisadores de Pd apresentem os melhores desempenhos nas reações de hidrodesscloração, fatores relevantes como a natureza do suporte e do substrato, além das condições de reação, podem ser decisivos no seu desempenho. Por exemplo, o tipo de suporte pode diminuir a desativação do catalisador, um obstáculo comum presente na operação com tais sistemas catalíticos por tempos prolongados (ARAMENDÍA *et al.* (1999)). Dentro desse contexto, KOVENKLIIOGLU *et al.* (1992) estudaram o comportamento dos catalisadores Pd/carvão e Pd/Al₂O₃ frente à hidrodesscloração do tricloroetano, com o objetivo de compreender a influência da natureza do suporte sobre o desempenho dos catalisadores de Pd. Os testes catalíticos foram conduzidos em fase aquosa, sob temperatura e pressão que variaram desde 289 K até 328 K e desde 0,3 MPa até 0,4 MPa, respectivamente. Analisando os resultados, os autores concluíram que o catalisador Pd/carvão foi muito mais ativo do que seu similar suportado em alumina (Pd/Al₂O₃). Segundo os mesmos, isto ocorreu devido à característica hidrofóbica do carvão frente àquela hidrofílica da alumina. Tal propriedade do carvão favoreceu o suprimento de substrato aos sítios ativos do catalisador Pd/carvão (via adsorção) e, conseqüentemente, obteve-se uma maior atividade frente ao catalisador Pd/Al₂O₃. Baseados nestes resultados os autores concluíram que o suporte carvão foi tão importante quanto o Pd para o melhor desempenho apresentado pelo sistema catalítico Pd/carvão. Outros trabalhos, tais como aqueles conduzidos por ARAMENDÍA *et al.* (1999) e ANWER *et al.* (1989) também evidenciam a importância da natureza do suporte no desempenho dos catalisadores destinados à hidrodesscloração de compostos organoclorados.

A natureza do composto organoclorado a ser tratado também pode ter influência sobre o desempenho de um dado catalisador formulado para a hidrodesscloração. SHIN e KEANE (1999) estudaram o desempenho catalítico do sistema Ni/SiO₂ frente à hidrodesscloração de diferentes compostos aromáticos clorados (clorofenóis). Os testes catalíticos foram conduzidos em fase gasosa e à pressão atmosférica, sob temperaturas que variaram desde 473 K até 573 K. Os resultados dos testes catalíticos revelaram que a posição do substituinte (átomo de cloro) na molécula base (fenol) afetou de maneira relevante a seletividade do catalisador (Figura 1.3).

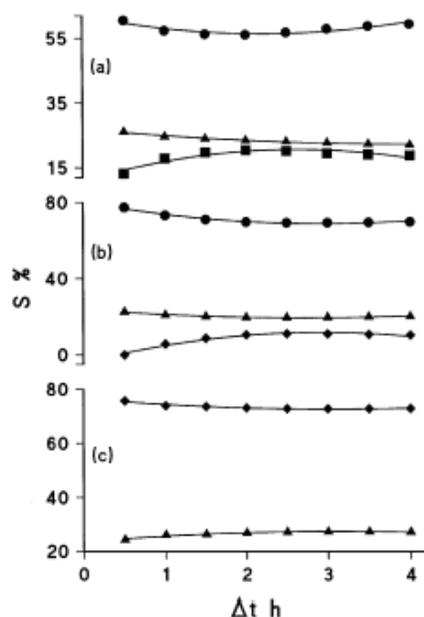


Figura 1.3 - Seletividade ao longo da reação de hidrodesscloração do 2,4-diclorofenol (a), 2,5-diclorofenol (b) e 3,5-diclorofenol (c) (SHIN e KEANE (1999)). Produtos da reação: (■) 4-clorofenol, (◆) 3-clorofenol, (●) 2-clorofenol, (▲) fenol.

Segundo os autores, tal comportamento pode ter sido resultado de efeitos estéricos, indutivos e/ou de ressonância. Tais efeitos podem estar relacionados ao fato do cloro ser um aceptor de elétrons, uma vez que tal propriedade varia com o número e a posição dos átomos de cloro no anel aromático. Portanto, este comportamento do cloro pode alterar a força de interação da molécula do substrato com a superfície do catalisador e, conseqüentemente, afetar o seu desempenho. Comportamento semelhante também foi relatado por FELIS *et al.* (1999), ao avaliarem o desempenho do catalisador Ru/carvão na hidrodesscloração de diversos clorofenóis.

Outros fatores importantes, que podem ser determinantes quando da otimização da atividade e seletividade dos catalisadores são as condições de reação, em particular a temperatura e pressão de reação, bem como a presença de aditivos no meio reacional. Apesar de não se ter encontrado na literatura estudos que definam com clareza a influência da temperatura e da pressão de reação com relação à hidrodesscloração, alguns trabalhos isolados, com catalisadores à base de Ni, mostram que existe uma tendência de aumento da atividade e seletividade, quando se aumenta a temperatura de reação (SHIN e KEANE (1999)). Por sua vez, FELIS *et al.* (1999), estudando a cinética da hidrodesscloração do

pentaclorofenol para um catalisador Ru/carvão em meio básico, constataram a existência de um aumento linear da atividade catalítica com o aumento da pressão parcial de hidrogênio.

No estudo da hidrodesscloração catalítica em fase líquida, um dos fatores de maior importância é a forte tendência de desativação dos catalisadores, em virtude da presença de ácido clorídrico, formado durante a reação de hidrodesscloração. Diversos trabalhos sugerem que a resistência a desativação dos catalisadores devido ao HCl é elevada quando o tamanho das partículas metálicas do catalisador é aumentado (DA SILVA, 2004).

BABU et.al. (2008) estudaram o efeito do tamanho de partícula e da natureza do precursor metálico sobre o desempenho de catalisadores Pd/TiO₂ na hidrodesscloração catalítica do clorobenzeno. Segundo os autores o método de preparação e o precursor metálico possuem forte influência sobre a configuração eletrônica das partículas de Pd, que por sua vez possuem uma forte ligação com o desempenho catalítico do sólido obtido. Os autores concluíram ainda que o método de preparação e a natureza do precursor metálico têm forte influência na resistência do catalisador à desativação, em contradição a trabalhos anteriores os autores concluem que a maior dispersão e um tamanho reduzido de partículas conduzem a uma elevada atividade e estabilidade catalítica.

Alguns autores atribuem à desativação sofrida pelos catalisadores aplicados à hidrodesscloração catalítica em fase líquida à interação direta do HCl formado no meio reacional com as partículas metálicas do catalisador (KIM et.al., 2006), porém não existe consenso entre os pesquisadores sobre o efeito do HCl sobre a atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores aplicados à hidrodesscloração em fase líquida. Alguns autores indicam que o HCl é um inibidor (reversível) da reação de hidrodesscloração enquanto outros afirmam que o HCl possui um efeito de envenenamento irreversível sobre os catalisadores. É fato conhecido que o HCl interage com suportes inorgânicos como a alumina causando um aumento na acidez da superfície do suporte que pode favorecer a formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador (LÓPEZ et.al. 2006). Em relação às reações de hidrodesscloração em fase líquida é amplamente aceita a idéia de que o envenenamento por ácido clorídrico é a principal causa de desativação do catalisador empregado na reação. Com o objetivo de reduzir os danos causados pela presença do HCl no meio reacional tem sido prática comum a adição de uma base no meio reacional visando neutralizar o ácido formado.

De acordo com FELIS (1998), a adição do hidróxido de sódio ao meio reacional é imprescindível para obter uma maior atividade catalítica e evitar a desativação do catalisador. Neste estudo, os resultados dos testes catalíticos com o sistema Ru/carvão, empregado na hidrodesscloração de diferentes clorofenóis, revelaram que, na ausência de NaOH, a atividade do catalisador foi menor do que quando um excesso de NaOH foi empregado. O mesmo ocorreu para quantidades da base insuficientes para neutralizar tanto o HCl formado durante a reação, quanto à acidez superficial do suporte catalítico. A explicação do autor, para esta influência benéfica da presença do NaOH, considera que com a neutralização do HCl formado, evita-se a adsorção de íons cloro sobre a superfície do Ru, a qual provocaria a desativação dos sítios ativos. Além disso, ainda de acordo com o autor, quando em meio básico, o clorofenol se dissocia mais facilmente, formando ânions fenolatos, os quais, por sua vez, adsorvem menos fortemente sobre o carvão do que o clorofenol. O resultado final é uma maior taxa de hidrodesscloração do clorofenol e, portanto, o tempo total de reação é reduzido significativamente. Embora a desativação dos catalisadores, um fenômeno importante e bastante comum inclusive nos catalisadores voltados à hidrodesscloração, não seja causada exclusivamente pela adsorção dos íons cloro presentes no meio reacional (CHOI *et al.* (1996)), esta pode ser uma causa importante. Nesse sentido, diversos são os trabalhos que têm relatado a desativação de catalisadores devido à adsorção de íons cloro, oriundos do meio reacional, sobre os sítios metálicos ativos (ESTELLÉ *et al.* (1996); COQ *et al.* (1993)).

Embora a presença de base no meio reacional seja descrita como imprescindível para evitar a desativação do catalisador durante a reação de hidrodesscloração, alguns trabalhos recentemente divulgados (MORENO *et al.* 2007) afirmam que, em alguns casos, a presença de uma base forte pode levar à lixiviação do metal e a destruição do sistema de poros do suporte catalítico. Assim, a presença de bases no meio reacional aparece como sendo uma alternativa importante para evitar a desativação do catalisador, que pode vir a ser total em algumas situações, porém em alguns casos a presença da base pode provocar a destruição das propriedades catalíticas do sólido empregado.

Conforme mencionado anteriormente, uma reação química quando catalisada e conduzida em fase líquida, tem como uma de suas principais características a formação de um meio reacional multifásico extremamente complexo. Assim, toda essa complexidade tem tornado o entendimento cinético da hidrodesscloração catalítica de compostos

organoclorados uma questão das mais importantes. Isso ocorre, principalmente, porque há uma carência muito grande de informações conclusivas a respeito desse tema (URBANO e MARINAS, 2001; YUAN e KEANE, 2003).

1.2.2 Cinética química da hidrodeshloração

Conforme já mencionado, a compreensão da cinética química envolvida nas reações de hidrodeshloração catalítica depende de vários fatores, tais como: o tipo de catalisador (COQ et.al. 1986), a estrutura química do substrato (SHIN e KEANE, 1999; WEISS e KRIEGER, 1966), além daquelas variáveis ditas convencionais, como a temperatura de reação e a pressão de hidrogênio (VAIDYA e MAHAJANI, 2004). Apesar de poder parecer uma situação caótica, de um modo geral, os estudos publicados sobre esse assunto revelaram que existe um consenso de opiniões com relação a determinados pontos. De acordo com URBANO e MARINAS (2001), no caso de compostos organoclorados do tipo aromático, a remoção de átomos de cloro é mais fácil do que naqueles compostos clorados de natureza alifática. Além disso, também é consenso que a facilidade de remoção do halogênio da molécula orgânica não depende somente da natureza química da mesma, mas também do tipo de halogênio a ser eliminado. Nesse caso, a ordem decrescente de facilidade de remoção é a seguinte: $R-I > R-Br > R-Cl \gg R-F$, onde "R" é um radical orgânico qualquer. Embora essa ordem de reatividade possua um paralelismo com a energia de dissociação da ligação carbono-halogênio (Tabela 1.2), ela nem sempre é válida, uma vez que a presença de grupos doadores de elétrons, próximos da ligação carbono-halogênio, beneficia a cisão dessa ligação, provocando alterações nessa ordem de reatividade (SIMAKOVA e SEMIKOLENOV, 1991) (Tabela 1.3).

Outra particularidade das reações de hidrodeshloração catalítica é a dependência da taxa de reação com relação ao número e à posição dos átomos de halogênios na molécula do substrato. Segundo SHIN e KEANE (1998), existem diferenças nas taxas de hidrodeshloração de monoclórofenóis isoméricos, ou seja, no caso do orto, meta e para-clórofenol. Estudando esses clórofenóis, isoladamente ou misturados, os autores constataram que o orto-clórofenol apresentou uma taxa de hidrodeshloração bem inferior àquela apresentada pelos demais isômeros. De acordo com esses pesquisadores, esse resultado mostra que o impedimento estérico, causado pela proximidade do átomo de cloro do grupo hidroxila, deve ser considerado quando se estuda esse tipo de reação.

Tabela 1.2 - Energia de dissociação homolítica de algumas ligações químicas (URBANO e MARINAS, 2001).

Ligações químicas	Energia de dissociação (kJ/mol)
CH ₃ -F	451
CH ₃ -Cl	349
CH ₃ -Br	293
CH ₃ -I	234
CH ₃ -H	439
CH ₃ -CH ₃	368

Além disso, esse estudo também revelou que o efeito indutor causado pelo grupo hidroxila é predominante, face ao efeito ressonante do anel benzênico. Prova disso, é o fato de que a taxa de descloração do meta-clorofenol foi superior àquela do para-clorofenol. Outra constatação feita por SHIN e KEANE (1998) é que quando os monoclorofenóis foram misturados, e essa mistura foi alimentada ao reator, a taxa de descloração do para-clorofenol sofreu um forte declínio ao longo do tempo, diferentemente do comportamento apresentado pelos isômeros orto-clorofenol e meta-clorofenol.

Tabela 1.3 - Influência de grupos doadores de elétrons sobre a hidrodesscloração catalítica (SIMAKOVA e SEMIKOLENOV, 1991).

Composto químico	Atividade inicial (moles.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)
PhCH ₂ Cl	3,72 x 10 ⁻²
PhCl	1,60 x 10 ⁻²
ClCH ₂ COOH	1,50 x 10 ⁻⁴
C ₁₀ H ₂₁ Cl	< 10 ⁻⁵

Ph = C₆H₅OH

De acordo com esses pesquisadores, tal comportamento foi o resultado da menor força de interação do para-clorofenol com a superfície metálica, quando comparada às interações das demais formas isoméricas com a superfície.

SHIN e KEANE (1999) estudaram a hidrodesscloração catalítica de vários diclorofenóis, além dos monoclorofenóis. Nesse estudo, os autores constataram que os resultados obtidos na hidrodesscloração dos monoclorofenóis também são válidos para o caso da hidrodesscloração dos diclorofenóis. Assim, todos os diclorofenóis que possuíam um dos átomos de cloro na posição orto, apresentaram taxas de descloração inferiores àquelas dos demais diclorofenóis. No entanto, vale ressaltar que esses resultados foram obtidos com reações em fase gasosa, empregando-se catalisadores Ni/SiO₂ e, que quando as mesmas reações foram conduzidas em meio líquido, empregando-se catalisadores Pd/C, os resultados foram muito diferentes (HOKE et.al., 1992). Além da comprovação do efeito estérico, causado pelo átomo de cloro na posição orto, esse estudo também mostrou que existe uma forma preferencial para a remoção dos átomos do anel aromático. Em geral, os átomos de cloro são removidos em etapas, conforme é ilustrado na Figura 1.4, porém, se esses átomos estiverem em posições adjacentes, podem ser eliminados de uma só vez. Esse é um resultado muito importante, pois revela que a hidrodesscloração catalítica pode ocorrer de modo direto e/ou por etapas. Diante dessa importante constatação, pesquisadores investigaram a validade dessas formas de remoção dos átomos de cloro empregando moléculas policloradas (KEANE et.al.,2004; SCHUT e REINHARD, 1998), como, por exemplo, o hexaclorobenzeno. Verificou-se que, mesmo diante de moléculas com muitos átomos de cloro, o caminho de remoção preferencial ainda continuava sendo aquele por etapas, particularmente quando os átomos de cloro estão relativamente afastados entre si.

O entendimento desses mecanismos de reação é fundamental para aprofundar o conhecimento a respeito da hidrodesscloração catalítica dos compostos organoclorados. No entanto, variáveis que apresentam comportamentos imprevisíveis, como a posição e o número de átomos de cloro presentes na molécula do composto clorado, são responsáveis pela inexistência de um mecanismo único para explicar a hidrodesscloração catalítica. Além dessa variável, pode-se também citar o tipo de substrato (alifático ou aromático) e o tipo de reação (fase líquida ou gasosa), dentre outros fatores (URBANO e MARINAS, 2001), que também apresentam comportamentos imprevisíveis, mas que são fundamentais no estudo cinético da hidrodesscloração. Em resumo, a obtenção de um mecanismo universal para esse tipo de reação ainda não foi possível, porém já se podem estabelecer mecanismos para alguns tipos de hidrodesscloração catalítica.

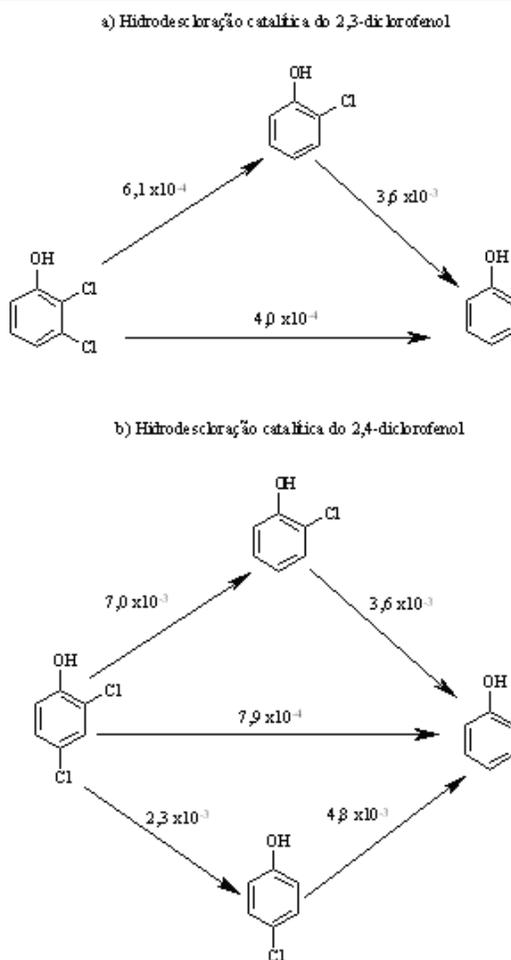


Figura 1.4 - Rotas de hidrodescloração do diclorofenol com as respectivas constantes da taxa ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) (SHIN e KEANE, 1999).

Desse modo, COQ *et al.* (1993) verificaram que, para a hidrodescloração de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, um mecanismo clássico (Figura 1.5) do tipo Langmuir-Hinshelwood, onde prevalece a adsorção competitiva dos reagentes pelos sítios ativos, representa de forma satisfatória os dados experimentais.

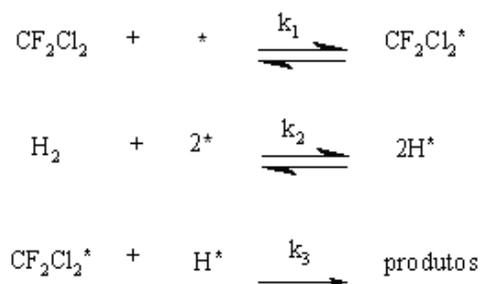


Figura 1.5 - Mecanismo da hidrodesscloração catalítica do CF_2Cl_2 (COQ et.al., 1993).

Além desse mecanismo, outro que também é bem aceito (COQ et.al., 1986), tanto para moléculas leves, quanto para as de elevado peso molecular, é baseado no mecanismo proposto por MARS e VAN KREVELEN (1954) para a oxidação seletiva de hidrocarbonetos (Figura 1.6). Esse mecanismo é válido para reações em fase gasosa e é composto por duas etapas importantes: uma etapa de cloração da superfície metálica (etapas 1 e 2) e outra etapa de descloração dessa mesma superfície (etapa 3). Em síntese, esse mecanismo trata de um processo de oxidação (sujar) /redução (limpar) dos átomos metálicos de superfície. Por esse mecanismo, fica claro que a hidrodesscloração e a desativação do catalisador, pelo ácido clorídrico formado, ocorrem simultaneamente. Porém, a desativação é favorecida pelo fato de que a formação do ácido clorídrico é mais rápida do que a limpeza da superfície metálica (CHEN et.al., 2002).

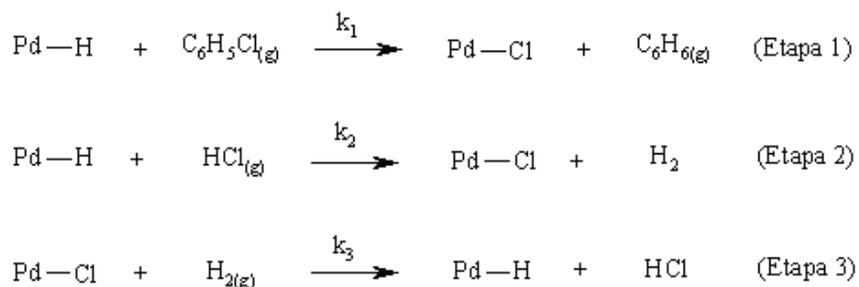


Figura 1.6 - Mecanismo da hidrodesscloração catalítica do $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (COQ et.al., 1986).

Outro mecanismo de reação é discutido por HASHIMOTO et.al. (2005) que estudaram a hidrodesscloração, em fase gasosa, de clorobenzeno sobre catalisadores de Pd e Pt suportados em alumina. Segundo os autores na reação de hidrodesscloração ocorre a formação de íon hidreto na superfície do metal depositado sobre a alumina e este ataca o carbono eletronicamente deficiente da molécula de clorobenzeno adsorvida sobre os sítios

ácidos da alumina, produzindo a molécula de benzeno e o íon cloreto, este por sua vez reage com o H^+ presente na superfície do metal. Este mecanismo é mais bem representado na Figura 1.7 a seguir, onde M representa Pd ou Pt e L representa um sítio ácido de Lewis.

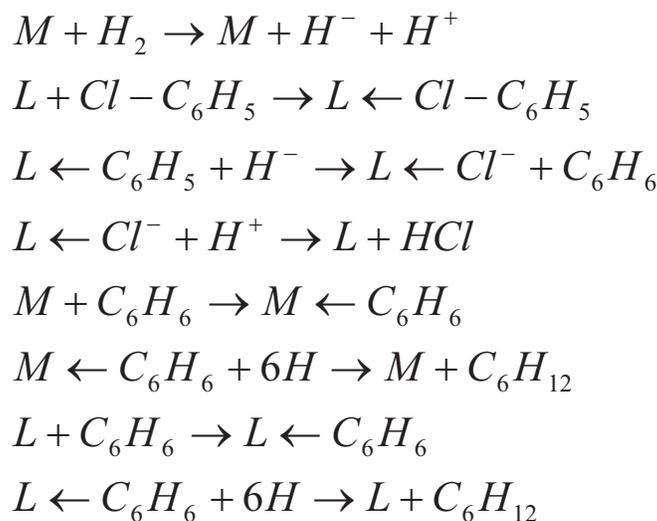


Figura 1.7 – Mecanismo de hidrodesscloração do clorobenzeno em fase gasosa
(HASHIMOTO et.al, 2005)

No entanto, esses mecanismos de reação foram propostos para reações de hidrodesscloração conduzidas em fase gasosa e, não devem ser extrapolados, diretamente, para as reações realizadas em fase líquida. Isso porque há evidências claras de que a hidrodesscloração ocorre por rotas diferentes, a depender do estado físico do meio reacional (HOKE et.al., 1992; SHIN e KEANE, 1999). Portanto, mesmo com os vários estudos conduzidos em fase gasosa, os resultados obtidos não se estendem às reações em fase líquida. Com relação a essas últimas, embora vários tenham sido os estudos realizados, ainda não existem informações suficientes para explicar, de modo claro, qual é o mecanismo predominante nessas reações.

Contudo, em geral, o fato do hidrogênio adsorver dissociativamente é bem documentado e aceito, inclusive quando se trata de reações de hidrodesscloração catalítica (ESTELLÉ et.al, 1996; COQ et.al.,1986; SHIN e KEANE, 1998). Por sua vez, com relação ao substrato clorado, esse consenso já não existe. No entanto, sabe-se que sua adsorção sobre a superfície metálica, de modo geral, ocorre através do átomo de cloro (SHIN e KEANE, 1998). Além disso, no caso dos organoclorados aromáticos, a depender do sistema

catalítico que esteja sendo empregado, há a possibilidade do anel benzênico não sofrer qualquer tipo de ataque, até a saída do último átomo de cloro do mesmo (SCHUT e REINHARD, 1998). De acordo com WEISS e KRIEGER (1966), compostos organoclorados, contendo insaturações, podem formar espécies químicas polarizadas, através da formação de ligações duplas carbono(-)-cloro(+), onde o átomo de cloro apresenta carga positiva. Assim, esse fato pode explicar a facilidade de remoção do halogênio, descrito anteriormente, que ocorre quando no anel aromático está presente um substituinte doador de elétrons (SIMAKOVA e SEMIKOLENOV, 1991). Essa hipótese da dupla ligação carbono-cloro também pode ser a explicação para o fato da hidrodesscloração catalítica, na maioria das vezes, ocorrer segundo um mecanismo eletrofílico (KEANE et.al., 2004). Portanto, a adsorção dos reagentes sobre a superfície do catalisador, em particular a do substrato clorado, é um dos fatores que dificultam a compreensão do mecanismo das reações de hidrodesscloração catalítica em fase líquida. Além desse fator, pode-se também citar a força de adsorção do substrato sobre a superfície metálica (IMMARAPORN et.al., 2004), a natureza das espécies químicas presentes no meio reacional, bem como o pH desse meio, uma vez que tal parâmetro tem influência sobre o ponto isoeletrônico do suporte empregado (AUGUSTINE, 1996). No que diz respeito ao suporte, um dos pontos importantes é a capacidade de retenção residual dos reagentes no interior dos seus poros, conforme comentado anteriormente. Por exemplo, a titânia retém quantidades desprezíveis de compostos organoclorados, quando comparada ao carvão ativo (MATOS et.al., 2001).

1.3 OS CATALISADORES EMPREGADOS PARA A HIDRODESCLORAÇÃO

Diversos sistemas catalíticos têm sido empregados na execução da hidrodesscloração de compostos clorados tóxicos (ALONSO et.al.,2002). Toda essa diversidade tem sido possível graças à variada disponibilidade de suportes (ARAMENDIA et.al., 1999) e metais (ANJU et.al., 1972) que podem ser utilizados na preparação de catalisadores para esse fim. A literatura tem relatado principalmente a utilização de metais preciosos como catalisadores para reações de hidrodesscloração, porém o alto custo destes materiais se torna um fator proibitivo para aplicações industriais, fato mais pronunciado frente à rápida desativação destes catalisadores, neste sentido metais não nobres como Fe, Co e Ni têm sido investigados como forma de substituir os metais atualmente empregados (CHARY et.al., 2006). Dentre estes metais, o níquel tem se mostrado como um possível

substituto, e alguns trabalhos recentes têm sido publicados ressaltando as qualidades deste metal na hidrodesscloração de organoclorados (CHARY et.al., 2006; KIM et.al., 2006)

1.3.1 Precusores metálicos

Os precusores metálicos influenciam fortemente nas propriedades finais dos catalisadores. A interação metal-suporte determinará a dispersão do catalisador e, portanto, a atividade e seletividade do mesmo. Fenômenos como o auto-envenenamento de íons oriundos do precursor também deve receber especial atenção.

ARAMENDIA et al. (1999) citam o efeito do auto-envenenamento de íons cloro provenientes do precursor PdCl_2 , sobre a atividade do catalisador $\text{Pd/SiO}_2 - \text{AlPO}_4$, aplicados à hidrodesscloração catalítica do clorobenzeno. Neste trabalho os autores compararam o desempenho de catalisadores sintetizados partindo-se de cloreto e do acetato de paládio. Os resultados obtidos indicam uma baixa atividade e conversão final para o catalisador oriundo do precursor clorado, o que segundo os autores, deve-se ao envenenamento do Pd por íons cloreto, provenientes do precursor metálico.

KIM et al. (2006) estudaram o efeito do sal precursor sobre o desempenho catalítico do catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ na hidrodesscloração do 1,1,2 tricloroetano. Os autores utilizaram três diferentes precusores ($\text{Ni(NO}_3)_2$, NiCl_2 e NiSO_4) e verificaram que as propriedades físico-químicas dos catalisadores obtidos dependem fortemente da natureza do sal precursor utilizado. Segundo os autores, o catalisador proveniente do precursor clorado apresentou um maior tamanho de partículas metálicas, bem como uma maior atividade inicial em relação aos demais catalisadores.

Os autores observaram ainda que após um período inicial de reação o precursor nitrado apresentou uma baixa conversão devido a uma severa desativação causada pela interação entre HCl e as partículas de níquel metálico. Os demais catalisadores foram relativamente resistentes à desativação, de acordo com os autores, este fato se deve ao elevado tamanho de partícula obtido para estes catalisadores que inibe a interação HCl – Ni.

1.3.2 Suportes para catalisadores aplicados na hidrodesscloração catalítica

A literatura descreve uma vasta gama de suportes com diferentes propriedades físico-químicas para a preparação de catalisadores de hidrodesscloração, porém diversos pesquisadores descrevem o carvão ativo como o mais indicado para esta finalidade

(ANWER et.al.,1989; SHINDLER et.al., 2001; KOVENKLIIGLU et.al., 1992), como pode ser ilustrado através dos resultados apresentados na Tabela 1.4, que dizem respeito à hidrodesscloração catalítica do 4-cloroanisol em solventes orgânicos, sob temperatura ambiente e empregando formiato de amônia como agente redutor. De acordo com KOVENKLIIGLU *et al.*(1992), o melhor desempenho dos sistemas catalíticos que empregam carvão ativo como suporte, frente aos demais, diz respeito à natureza hidrofóbica do carvão. Essa característica é benéfica no sentido de que promove um aumento da concentração de substrato nas proximidades do sítio ativo, o que, conseqüentemente, aumenta a taxa de reação de maneira significativa. Porém, da mesma forma que a hidrofobicidade do carvão pode ser benéfica, ela também pode tornar o uso do carvão proibitivo para o tratamento de organoclorados tóxicos. O carvão ativo pode reter quantidades relevantes de substrato/produtos no seu interior (YUAN e KEANE, 2003). Isso resulta em sólidos contaminados, de difícil regeneração ao final da reação (GOTO et.al.,1986) . Essa constatação gera uma grande contradição, uma vez que a função do catalisador é eliminar o caráter tóxico do composto clorado, preservando assim o meio ambiente. Esse problema de retenção de compostos orgânicos pelo carvão ativo, apesar de não ser abordado em trabalhos da área de catálise, não pode ser desconsiderado, uma vez que o carvão ativo é um dos adsorventes mais utilizados para a remoção de contaminantes orgânicos de meios aquosos, como, por exemplo, na remoção de fenóis da água (STREAT et.al., 1995; LÁSLÓ et.al., 2004).

Tabela 1.4 – Efeito da natureza do suporte sobre a hidrodesscloração do 4-cloroanisol

Catalisadores	Fração molar de anisol (%)
5%Pd/C	100,0
5%Pd/Al ₂ O ₃	1,7
5%Pd/Kielselgur	< 0,1
5%Pd/BaSO ₄	< 0,2
5%Pd/CaCO ₃	0,0

Outro problema apresentado pelos suportes à base de carvão ativado se refere ao efeito desativador, promovido pela fácil adsorção dos substratos orgânicos sobre o carvão

ativo. Segundo YUAN e KEANE (2003), a adsorção do 2,4-diclorofenol, bem como dos produtos oriundos da sua hidrodesscloração catalítica sobre o catalisador Pd/C, causaram-lhe apreciável desativação, quando comparado ao catalisador Pd/Al₂O₃. Além disso, a forte adsorção dos componentes do meio reacional sobre o catalisador Pd/C, provocou uma redução de cerca de 50% na sua área superficial específica, constatada depois do mesmo ter sido usado. De acordo com esses pesquisadores, a camada de orgânicos adsorvidos impediu a saída das moléculas de ácido clorídrico (HCl) formado nos poros do catalisador pela reação de hidrodesscloração. Isso teria ocasionado o envenenamento dos sítios metálicos pelos íons cloreto, o que explicaria a forte desativação do catalisador Pd/C.

Portanto, embora o uso do carvão ativo, como suporte de catalisadores para a hidrodesscloração catalítica, seja largamente difundido, é necessário levar em conta a forte adsorção que, em geral, os compostos orgânicos apresentam quando estão em contato com o carvão ativo. Assim, a escolha do tipo de carvão ativo a ser usado na preparação dos catalisadores pode ser de fundamental importância. Para essa escolha, deve-se considerar a natureza complexa da química superficial dos carvões ativos (BANSAL et.al., 1988) frente ao meio reacional como um todo. Nos últimos anos, em alternativa aos problemas apresentados pelo carvão ativo, alguns pesquisadores vêm empregando em seus trabalhos um óxido como suporte. O tipo de óxido a ser selecionado depende das características do meio reacional, como, por exemplo, do valor do pH (CHOI et.al., 1996). Óxidos com diferentes propriedades físico-químicas vêm sendo empregados, como no caso da sílica, alumina, magnésia e titânia (KIM et.al.,1995; MOON et.al.,1998). No caso da titânia, tem-se a vantagem de que a adsorção de compostos orgânicos clorados no interior de seus poros é desprezível, face àquela apresentada pelo carvão ativo (MATOS et.al., 2001).

Os principais suportes inorgânicos utilizados na preparação de catalisadores são: alumina, sílica, zeólitas e demais óxidos como TiO₂, MgO, ZrO₂ etc. (URBANO e MARINAS, 2001). A principal desvantagem deste tipo de suporte é sua fragilidade frente ao ataque ácido de HCl e HF formados durante algumas reações, conduzindo à degradação do catalisador (KIM et al., 2006).

PADMASRI et al. (2004) estudaram o efeito de diferentes precursores sobre o desempenho de catalisadores de paládio na hidrodesscloração de CCl₂F₂. Os autores comparam o desempenho de hidrotalcitas com suportes óxidos como MgO, Al₂O₃ e Cr₂O₃ e verificaram a superioridade das hidrotalcitas em relação à atividade e rendimento em

relação aos suportes óxidos em virtude dos ataques ácidos sofridos por estes últimos devido à formação de HCl no meio reacional.

YUAN et al. 2007 estudaram a influência do suporte sobre o desempenho de catalisadores à base de níquel na hidrodesscloração de 2,4 diclorofenol. Os autores utilizaram uma fração mássica de 5 % do metal ativo, sendo os catalisadores preparados pelo método de co-impregnação. Os autores sintetizaram catalisadores suportados em sílica e titânia e obtiveram uma faixa similar de diâmetro médio de partículas para ambos os suportes (1-6 nm). Os autores reportam que o catalisador suportado em titânia apresentou maiores taxas de hidrodesscloração e uma melhor seletividade em comparação com os sistemas suportados em sílica, este comportamento, segundo os autores, deve-se à interação Ni-TiO₂ que modifica a densidade eletrônica dos sítios ativos e leva intrinsecamente a um catalisador mais eficiente. A literatura descreve a titânia como um óxido altamente estável tanto em meio ácido quanto básico, pois não está sujeito ao ataque ácido do HCl como a alumina (VAIDYA et al. 2004).

1.3.3 A fase ativa dos catalisadores de hidrodesscloração

Assim como tem ocorrido no caso dos suportes, para a preparação de catalisadores de hidrodesscloração catalítica, a utilização de metais como fase ativa tem sido diversificada, empregando-se tanto metais nobres (WIERSMA et.al., 1998), quanto metais básicos (FRIMEL e ZDRAZIL, 1997; CHARY et.al., 2006). Para reações de hidrodesscloração em fase líquida, a literatura descreve os catalisadores de paládio como os mais indicados (URBANO e MARINAS, 2001). A Tabela 1.5 apresenta a influência da natureza de diversos metais sobre a hidrodesscloração do CCl₂F₂ e a seletividade de CH₂F₂. Esta descloração foi realizada em fase gasosa, empregando temperatura numa faixa de 180 °C - 267 °C, pressão total igual a 4 bar e uma razão H₂/CCl₂F₂ que variou de 1,5 a 6,0.

Tabela 1.5 - Influência da natureza do metal sobre a conversão do CCl_2F_2 e a seletividade de CH_2F_2 (WIERSMA et.al., 1998).

Catalisadores	Conversão (%)	Seletividade (%)
1%Pd/C	80	70
1%Rh/C	60	45
1%Pt/C	20	50
1%Ru/C	30	10
1%Ir/C	15	10

O emprego de catalisadores à base de paládio, para a hidrodesscloração de compostos orgânicos, é bastante abrangente, indo desde a descloração de compostos orgânicos com estrutura química simples, como os CFCs (IMMARAPORN et.al., 2004), passando pelas olefinas cloradas (KIM e ALLEN, 1997) e englobando os compostos clorados com estruturas químicas mais complexas, tais como os clorofenóis (YUAN e KEANE, 2003) e os bifenís policlorados (BALKO et.al., 1993). Apesar de toda essa abrangência, ainda não há trabalhos publicados que expliquem, de forma clara, esse bom desempenho dos catalisadores à base de paládio frente aos demais. Isso, provavelmente, se deve ao fato de que o comportamento catalítico dos sólidos contendo paládio depende de muitas variáveis, tais como do tipo de suporte (GOLUBINA et.al., 2003), de precursor metálico (KRISHNANKUTTY e VANICCE, 1998) e do pH do meio reacional (ARAMENDIA et.al., 2002).

Embora eficiente como fase ativa de catalisadores de hidrodesscloração, o paládio é um metal de custo elevado e, portanto, é importante considerar a relação desempenho catalítico/custo final no momento de decidir sobre o tipo de catalisador que será utilizado num determinado processo de cunho comercial. Diante disso, alguns estudos vêm sendo realizados no sentido de baratear o custo do catalisador. Esses estudos, de um modo geral, têm pesquisado a eficiência do níquel (ESTELLÉ et.al., 1996; KEANE et.al., 2004; KIM et.al., 2006) e do cobalto, uma vez que estes representam os metais básicos mais promissores para a preparação de catalisadores ativos na hidrodesscloração de compostos clorados tóxicos. Embora esses metais básicos sejam ativos na reação de hidrodesscloração,

a grande desvantagem é que sua atividade catalítica só se manifesta a temperaturas bem acima daquelas necessárias para realizar a hidrodesscloração com catalisadores à base de paládio, ou seja, temperaturas muito superiores à ambiente, da ordem de 300 °C (SHIN e KEANE, 1999). Assim, perante esse inconveniente, alguns pesquisadores decidiram estudar uma alternativa intermediária, que trata de desenvolver catalisadores bimetálicos à base de paládio, tendo um metal básico como segundo elemento. Nessa empreitada, vários catalisadores foram estudados, dentre os quais se destacam: Pd-Fe (ZHANG et.al., 1998; BERRY et.al., 2000), Pd-Ni (RENOUPREZ et.al., 1997; SIMAGINA et.al., 2003) e Pd-Co (COQ et.al., 1993). De acordo com MALINOWSKI *et al.* (1999), a eficiência desse tipo de catalisador bimetálico depende, primariamente, da existência de uma forte interação entre o paládio e o segundo metal.

ZONETTI (2007) estudou o desempenho catalítico do paládio suportado em titânia na hidrodesscloração catalítica em fase líquida de pentaclorofenol. Os resultados obtidos por ZONETTI confirmam as observações da literatura de que catalisadores Pd/TiO₂ são promissores sistemas catalíticos para o tratamento de organoclorados quando se deseja preservar suas insaturações. Ainda segundo ZONETTI a adição de rutênio ao catalisador de Pd eleva a atividade catalítica, porém este aumento de atividade é acompanhado pela saturação da molécula do contaminante.

GOLUBINA et al. (2006) estudaram o efeito da adição de ferro ao catalisador a base de paládio aplicado à reação de hidrodesscloração de 1,4 diclorobenzeno e 2,4,8 e triclorobenzenofurano e hexaclorobenzeno. Os autores afirmam que a adição de ferro ao catalisador permite reduzir o teor de paládio presente no catalisador enquanto mantém a mesma atividade catalítica, segundo os autores a atividade catalítica é fortemente dependente da razão metal-metal do catalisador. A formação de uma superfície enriquecida com paládio e liga Pd-Fe, resultou em um aumento da atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos, os autores afirmam ainda que a formação de FeCl₃ durante a reação previne a reação do cloro com o paládio que provocaria a desativação do mesmo.

Estudo similar foi desenvolvido por LIEN e ZHANG (2007), estes autores avaliaram as propriedades catalíticas do paládio aditivado por ferro na reação de hidrodesscloração do tetracloroetileno. Segundo os autores o sólido bimetálico Pd/Fe apresenta excelente desempenho catalítico e, os resultados indicam a presença de uma

estrutura bimetálica na superfície do sólido. Estes resultados estão de acordo com o exposto por GOLUBINA et al. (2006).

WU et.al. (2008) avaliaram o desempenho catalítico de catalisadores bimetálicos paládio-níquel na hidrodesscloração do clorobenzeno, segundo os autores o catalisador bimetálico apresentou resultados superiores em relação ao sólido monometálico de paládio em relação à atividade catalítica. Este melhor desempenho, segundo os autores, é decorrência da formação de uma liga Pd/Ni na superfície do catalisador bimetálico que promove uma maior resistência ao envenenamento por cloro, favorece a adsorção de reagentes e a dessorção de produtos.

SIMAGINA et.al. (2003) avaliaram o desempenho de catalisadores bimetálicos Pd-Ni suportados em carvão ativado na hidrodesscloração do hexaclorobenzeno. Segundo os autores o grau de descloração alcançado é proporcional à quantidade de paládio presente na superfície do catalisador. Os autores descrevem ainda que os catalisadores bimetálicos contendo de 20 a 50 % de níquel apresentam boa atividade catalítica apesar de menor quando em comparação do catalisador monometálico de paládio.

Pelo exposto, o paládio aparece como o metal mais indicado para a preparação de catalisadores a serem empregados na hidrodesscloração de compostos clorados tóxicos. No entanto, considerando-se o elevado preço desse metal, as condições de reação e a conversão desejada, dentre outros fatores, pode-se recorrer a alternativas, teoricamente mais baratas, como o uso de catalisadores à base de metais básicos, ou catalisadores bimetálicos à base de paládio, que será um dos alvos de estudo deste trabalho.

O rutênio é descrito pela literatura como o metal mais ativo para reações de hidrodesscloração, porém o metal promove também a hidrogenação da molécula, removendo suas insaturações. Catalisadores bimetálicos Ru-Pd suportados em titânia foram alvo de estudo de VAIDYA et al. 2004, e descrevem a mistura de Pd e Ru como promissor para o tratamento de resíduos organoclorados tóxicos, pois o sistema catalítico une a elevada atividade catalítica do paládio com o custo mais reduzido do rutênio. Os autores avaliaram o desempenho deste sistema na reação de hidrodesscloração de 4 clorofenol, preparando catalisadores monometálicos de referência contendo 5 % do metal ativo e um catalisador bimetálico 4 % Ru e 1 % de Pd. De acordo com os resultados obtidos pelos autores o catalisador monometálico de paládio apresentou-se como o mais ativo e o catalisador

Ru/TiO₂ apresentou a menor atividade, enquanto o catalisador bimetálico apresentou atividade intermediária em comparação aos valores obtidos para os sólidos monometálicos.

ZONETTI et.al., (2006) estudaram a hidrodesscloração do pentaclorofenol com catalisadores de Pd/TiO₂ e Ru/TiO₂ contendo 3 % de metal ativo, além de um catalisador bimetálico Pd-Ru/TiO₂ contendo 2 % de Pd e 1 % de Ru, os resultados obtidos pelos autores é ilustrado pela Figura 1.8.

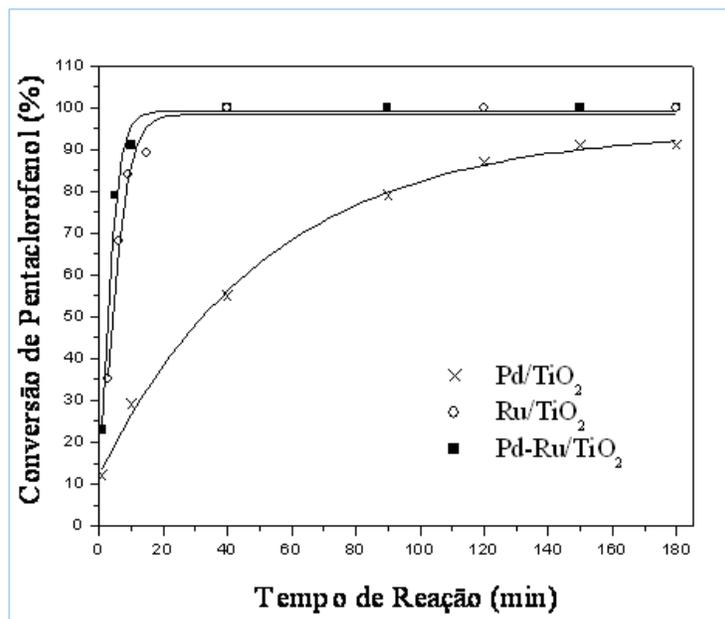


Figura 1.8 – Conversão de pentaclorofenol ao longo da reação de hidrodesscloração (ZONETTI et.al., 2006)

Observa-se uma elevada atividade catalítica para os catalisadores contendo Ru. Após cerca de 20 minutos de reação, a conversão total é atingida para os catalisadores, enquanto que apenas 40 % da conversão obtida com o catalisador Pd/TiO₂ no mesmo intervalo de tempo. A Tabela 1.6 mostra o desempenho dos catalisadores utilizados pelos autores na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol.

Tabela 1.6 – Desempenho dos catalisadores Pd-Ru/TiO₂ na hidrodesscloração do pentaclorofenol (ZONETTI et.al., 2006)

Catalisador	-r _o (μmol de PCP/g _{cat} .min)	R _{fenol} (%)	R _{cicloexanol} (%)	X (%)
Pd/TiO ₂	280	91	0	91
Ru/TiO ₂	2.600	0	100	100
Pd-Ru/TiO ₂	4.400	0	100	100

PCP = pentaclorofenol; R_i = Rendimento após 3 horas de reação

Os resultados obtidos pelos autores mostram que o catalisador Pd-Ru/TiO₂ apresenta uma taxa inicial de reação expressivamente mais elevada que os sólidos monometálicos. A presença do Ru torna o catalisador altamente seletivo para a obtenção do cicloexanol, através da hidrogenação do anel benzênico, enquanto que o catalisador de Pd/TiO₂, apesar de ser pouco ativo, mostra-se muito seletivo para a formação de fenol (ZONETTI et.al., 2006).

Apesar de apresentar um custo menor em relação ao paládio, o rutênio também apresenta um custo elevado, o que pode tornar proibitiva sua aplicação em sistemas catalíticos de escala industrial. Assim como no caso do paládio uma alternativa interessante é a preparação de catalisadores bimetálicos, visando a redução do teor de metal nobre presente no catalisador. Alguns autores descrevem sistemas bimetálicos à base de rutênio.

SREBOWATA et al. (2007) descrevem a aplicação de um catalisador bimetálico Ru-Ni suportado em sílica aplicado à hidrodesscloração do 1,2 dicloroetano. Foram sintetizados catalisadores monometálicos com 5 % de metal ativo e sólidos bimetálicos variando-se o teor de Ni presente. Segundo os autores, todos os catalisadores apresentaram uma pequena desativação e o níquel apresentou-se como um catalisador melhor do que rutênio com base na atividade global e na seletividade em etileno. Em relação aos catalisadores bimetálicos os autores reportam que estes catalisadores apresentaram atividade superior a ambos os sólidos monometálicos, apresentando aumento na seletividade em etileno. De acordo com os autores estes resultados sugerem que para os catalisadores bimetálicos a reação ocorre sobre a superfície do níquel, pois Ni e Ru são praticamente imiscíveis, o que deve ter provocado o surgimento de diferentes fases, uma rica em Ni e outra rica em Ru.

1.3.4 Desativação dos catalisadores de hidrodesscloração

A rápida desativação do catalisador é o principal problema apontado pelos críticos da hidrodesscloração catalítica de compostos organoclorados (COSTNER et.al.,1998). Para o caso de reações em fase gasosa a desativação do catalisador esta ligado a diferentes fenômenos, como o envenenamento da fase ativa pelo HCl produzido no decorrer da reação, sinterização das partículas metálicas e deposição de coque sobre a superfície catalítica (ORDÓNEZ et. al, 2003). Muitos pesquisadores têm dedicado seus esforços no sentido de melhor compreender o efeito dos diversos fatores sobre o fenômeno de desativação dos catalisadores de hidrodesscloração, bem como seu mecanismo.

LÓPEZ et. al (2006) estudaram o processo de desativação do catalisador Pd/Al₂O₃ aplicado a hidrodesscloração, em fase gasosa, de tetracloroetileno, clorobenzeno e diclorometano. Em seu trabalho os autores investigaram o efeito da natureza do substrato organoclorado e do ácido clorídrico sobre o processo de desativação do catalisador e verificaram haver uma significativa perda da estrutura porosa do catalisador devido à formação de depósitos de coque sobre sua superfície. Segundo os autores, a natureza destes depósitos é diferente para cada um dos organoclorados tratados. Este comportamento se deve aos diferentes mecanismos de formação dos depósitos carbonáceos revelando desta forma, um importante efeito do substrato sobre o processo de desativação. Os resultados apresentados pelos autores mostram que existe uma clara relação entre a perda de área superficial com a quantidade de depósitos de carbono que é elevada quando a reação é realizada sob baixas pressões e temperaturas reduzidas.

Em relação à presença de HCl no meio reacional, os autores reportam uma significativa redução da atividade catalítica quando do aumento da concentração do ácido no meio reacional, segundo os autores, a presença de HCl adicional reduz a seletividade para a total hidrodesscloração dos organoclorados estudados. Os autores afirmam ainda que a alta concentração de HCl favorece a deposição de coque na superfície do catalisador além da sinterização das partículas de Pd devido à formação de compostos halogenados voláteis que promovem a coalescência das partículas metálicas.

No que se refere às reações de hidrodesscloração conduzidas em fase líquida, existe certo consenso entre os pesquisadores de que o envenenamento pelo HCl é a principal causa de desativação (YUAN e KEANE, 2003). Essa desativação pode ocorrer pelo efeito nocivo do ácido halogenado, formado como subproduto de reação, sobre os

sítios metálicos do catalisador (CHANG et.al., 1999; CESTEROS et.al., 2000; TAVOULARIS e KEANE,1999; CAMPBELL e KEMBALL,1963). No entanto, como citado anteriormente, a desativação pela formação de depósitos de carbono sobre os sítios ativos também pode ocorrer (MENINI et.al.,2000; OCAL et.al., 1999), bem como pela sinterização da fase ativa que é mais comum em reação conduzidas a temperaturas elevadas (MURTHY et.al, 2004), ou ainda pela degradação do catalisador, devido à corrosividade do ácido formado (FORNI et.al.,1997; LÓPEZ et.al., 2006). Porém, dentre todas essas formas mencionadas, o maior responsável pelas desativações catalíticas é o envenenamento dos sítios ativos pelo ácido halogenado, o qual pode ser combatido pela utilização de uma base no meio reacional. Essa base serve para neutralizar o ácido halogenado formado, levando a um sal halogenado como produto, o qual é muito menos nocivo à fase ativa do catalisador. No entanto, esses sais também podem agir como inibidores da atividade catalítica, hipótese essa restrita a alguns poucos estudos (UKISU et.al.,2000).

A adsorção do cloro sobre metais é um fenômeno bastante conhecido, particularmente, para os metais de transição (DA SILVA, 2000). No caso das reações de hidrodessorção catalítica, essa adsorção do cloro influencia e muito o desempenho dos catalisadores. De uma forma geral, o cloro desativa o catalisador pela forte adsorção sobre o sítio ativo, impedindo o mesmo de adsorver as moléculas dos reagentes (COQ et.al., 1986). Segundo KIM et. al, (2006) a interação entre ácido clorídrico e o metal leva à transformação da fase ativa do catalisador em um cloreto metálico, que é inativo para a hidrodessorção. Essa desativação também pode ocorrer pela reação dos íons cloreto com o metal superficial, originando cloretos metálicos voláteis (WIERSMA et.al., 1998). Tanto as reações conduzidas em fase gasosa (COQ et.al., 1993), quanto às reações conduzidas em fase líquida (ARAMENDIA et.al., 2002), podem sofrer desativação catalítica pelo cloro. A presença dos íons cloreto no meio reacional não afeta somente a atividade catalítica, mas também a seletividade da hidrodessorção (TAVOULARIS e KEANE,1999). A escolha adequada do tamanho das partículas metálicas, que devem compor um catalisador eficiente, é importante (COQ et.al.,1986; KIM et. al, 2006). Em geral, essa escolha recai sobre as partículas grandes, dada a sua maior resistência a desativação pelo cloro.

Por sua vez, a desativação através do mecanismo de deposição de carbono sobre os sítios ativos, embora menos abrangente do que a desativação pelo cloro, também tem sua

importância. Isto, principalmente no caso da hidrodesscloração de hidrocarbonetos, onde os depósitos de carbono são bastante comuns. Na maioria das vezes, tais depósitos são os responsáveis pelas mudanças significativas em parâmetros de reação importantes, tais como a atividade e a seletividade dos catalisadores (TAVOULARIS e KEANE, 1999; OCAL et.al.,1999). Além desse mecanismo secundário de desativação catalítica, outros, de menor importância, são a sinterização da fase ativa do catalisador e a corrosão da mesma pelo ácido halogenado, formada durante a descloração. Em geral, a sinterização das partículas metálicas pode ser causada pelo ataque do suporte pelo ácido halogenado levando a mudanças estruturais e rearranjo das partículas metálicas no catalisador (MURTHY et.al.,2004). Esse comportamento depende principalmente das condições de reação empregadas, assim como do tipo de catalisador usado. Já a desativação dos catalisadores, em particular aqueles à base de paládio, pela corrosão da fase ativa metálica e/ou do suporte pelo ácido halogenado, não é um fato incomum (ARAMENDIA et.al., 1999; LÓPEZ et.al, 2006). WIERSMA *et al.* (1998) constataram um comportamento atípico de redispersão metálica, quando estudaram o desempenho de catalisadores de paládio na hidrodesscloração do diclorodifluormetano. Contudo, como já foi dito, esse não representa um problema significativo, uma vez que o uso de uma base no meio reacional ajuda a eliminar o fenômeno da corrosão (ZHANG et.al.,1994; UKISU, 2008).

1.3.5 Aspectos sobre o meio reacional da hidrodesscloração em fase líquida

Antes de iniciar o estudo detalhado da hidrodesscloração catalítica, é pertinente ressaltar as diferenças de se estudar esse tipo de reação em fase líquida ou em fase gasosa. Em geral, os resíduos tóxicos se apresentam na forma líquida, sendo, portanto o estudo da hidrodesscloração catalítica em fase líquida de fundamental importância para os casos onde se pretende extrapolá-lo para aplicações práticas. Por sua vez, a hidrodesscloração catalítica em fase gasosa é importante para se obter, por exemplo, informações cinéticas, empregando para tal, reações modelo (KAWABATA et.al, 2006).

A hidrodesscloração catalítica de compostos clorados, conduzida em fase líquida, pode ser governada por vários outros fatores, além do catalisador propriamente. Dentre esses fatores, destacam-se: o tipo de solvente empregado no meio reacional (FELIS et.al., 1999;ANWER et.al., 1989), a natureza química do substrato (SIMAKOVA e SEMIKOLENOV, 1991; LÓPEZ et.al., 2006), a transferência dos reagentes e produtos

entre as fases que compõem o meio reacional (YUAN e KEANE, 2003), além das variáveis de reação, como a, temperatura de reação e a pressão de hidrogênio no reator (KOVENKLIOGLU et.al., 1992; COQ et.al., 1986).

O meio reacional de hidrodesscloração

A desativação do catalisador metálico pelo ácido clorídrico, formado durante reação é um fato que deve ser considerado na escolha do solvente a ser usado no meio reacional (URBANO e MARINAS, 2001). Nessa escolha, também se deve considerar a baixa solubilidade dos compostos organoclorados em água (CROSBY, 1981; VERSCHUEREN, 1996), em particular, no caso dos clorofenóis. Assim, vários solventes não aquosos têm sido empregados nos estudos realizados nos últimos anos (RODRIGUEZ e LAFUENTE, 2002; SAJIKI et.al. 2002).

Trabalhos recentemente divulgados têm reportado a tentativa de modificar o meio reacional através da adição de diferentes compostos, no intuito de prevenir ou minimizar a desativação do catalisador. A título de exemplo, UKISU (2008) estudou a hidrodesscloração de p-clororoanisol, 2-cloronaftaleno e 2-cloroetilbenzeno em meio alcalino modificado com a adição de propanol ou metanol, utilizando catalisadores de paládio suportado em carvão ativo, alumina e titânia. Segundo o autor a adição de apenas 1% de metanol no meio reacional elevou de forma significativa a taxa de reação. De acordo com os autores, a presença de álcoois juntamente com uma base forte (NaOH) no meio reacional melhora a transferência de hidrogênio para o substrato.

Porém, o maior interesse recai sobre a contaminação das águas por compostos organoclorados tóxicos, provenientes de fontes diversas (SCHREIER e REINHARD, 1995; KAHKONEN et.al., 1998; MATATOV e SHEINTUCH, 2002). Desse modo, o uso da água, como solvente presente no meio reacional, é de fundamental importância, uma vez que permite uma avaliação técnica mais realista das propostas para a hidrodesscloração catalítica de organoclorados tóxicos.

Contudo, antes de adotar a água como solvente era necessário resolver o problema da baixa solubilidade dos compostos clorados nesse solvente. Isso foi feito com base no conhecimento de que, em meio básico, os organoclorados são solúveis em água (MORRISON e BOYD, 1992). Assim sendo, o uso de uma base no meio reacional líquido passou a ser quase uma unanimidade, sendo utilizados vários tipos de base (SAJIKI et.al., 2002), apesar de não haver consenso com relação a mais adequada (URBANO e

MARINAS, 2001). Dentre todas as opções de bases, o hidróxido de sódio (NaOH) tem se destacado como uma das mais utilizadas, embora existam divergências com relação à estabilidade química do paládio, quando em soluções aquosas da mesma (ZHANG et.al.,1994). A Tabela 1.7 apresenta os resultados obtidos por YUAN e KEANE (2004) que estudaram o efeito do tipo de base sobre o catalisador 1% Pd/C, o qual foi empregado na hidrodesscloração do 2,4-diclorofenol em fase líquida. No entanto, são necessários alguns cuidados na escolha dos constituintes do meio reacional. A possibilidade de degradação do catalisador pela base adicionada ao meio reacional não é um fenômeno comumente considerado na literatura especializada, restringindo-se apenas a alguns poucos estudos (KIM et al., 2006). Isso pode significar que, se houve degradação do sólido em alguns casos, essa poderia estar associada às condições específicas de reação, que foram empregadas nesses estudos. Além disso, a título de exemplo, GREENWOOD e EARNSHAW (1997) afirmam que o paládio mássico não é atacado pelas bases convencionais. Segundo os autores, esse ataque só acontece quando o metal é posto em contato com óxidos fundidos de metais alcalinos ou com peróxidos.

Tabela 1.7 - Efeito do tipo de base sobre o catalisador 1%Pd/C, empregado na hidrodesscloração do 2,4-diclorofenol (YUAN e KEANE, 2004).

Bases	Atividade inicial (mmolCl.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹)
nenhuma	0,9
LiOH	1,5
NaOH	1,7
KOH	1,0
RbOH	1,3
CsOH	1,2

Apesar de ainda não se conhecer, com exatidão, todas as possíveis funções que uma base exerce no meio reacional (URBANO e MARINAS, 2001), ao menos duas delas têm sido universalmente aceitas. A primeira é a propriedade de aumentar a solubilidade dos compostos organoclorados em água (YUAN e KEANE, 2004), e a segunda de servir como agente de retenção de íons cloreto, função essa muito importante, uma vez que esses íons

possuem uma grande capacidade de envenenamento dos sítios ativos dos catalisadores de hidrodesscloração (ARAMENDIA et.al.,1999; YUAN e KEANE, 2004).

Além do problema da solubilidade dos compostos organoclorados tóxicos em água, e da formação do ácido clorídrico durante a hidrodesscloração catalítica, existe também a complexa transferência de massa de reagentes e produtos, através do meio reacional líquido (YUAN e KEANE, 2003; ROBERTS, 1976). Operar sob condição de limitação à transferência de massa tem como principal desvantagem a redução da taxa de reação, causada pela reduzida oferta de reagentes aos sítios ativos. Além dessa desvantagem, outra, não menos importante, é a dificuldade de obter dados cinéticos confiáveis, haja vista que sob restrição à transferência de massa, parâmetros importantes, como ordem de reação e energia de ativação, são fortemente influenciados (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). Deste fato surge a importância de considerar a possibilidade da existência ou não de restrições à transferência de massa no meio reacional, naquelas condições escolhidas para conduzir a reação. Tradicionalmente, essa verificação vem sendo feita empregando-se algumas das metodologias padrões (KOROS e NOVAK, 1967; MEARS, 1971). A informação, assim obtida, pode ser analisada e, se o regime dominante for a restrição à transferência de matéria, é possível modificá-lo, conduzindo-o a operar sob controle da cinética. Para tal, basta manipular algumas variáveis de reação, tais como a taxa de agitação e a temperatura. Sob regime cinético, é então possível otimizar as variáveis de reação, de modo a operar, por exemplo, na melhor condição de atividade e seletividade. Em relação à hidrodesscloração do pentaclorofenol, DA SILVA et.al (2007) realizaram um estudo de otimização das condições reacionais para a hidrodesscloração em fase líquida deste substrato sobre catalisadores de paládio suportados em titânia. Os autores concluem que a taxa de agitação do meio reacional é a variável de maior influência sobre a conversão de pentaclorofenol e afirmam ainda que a reação de hidrodesscloração é favorecida por elevadas taxas de agitação.

Frente ao exposto na presente revisão da literatura, conclui-se que existe um consenso de que a hidrodesscloração catalítica em fase líquida apresenta vantagens significativas em relação aos demais métodos de tratamento de resíduos organoclorados tóxicos. A literatura afirma ainda que os metais mais promissores para as reações de hidrodesscloração são o paládio e o rutênio, sendo que este último leva à total hidrogenação

da molécula do substrato, enquanto o paládio preserva as insaturações presentes na molécula.

A aplicação de catalisadores bimetálicos em reações de hidrogenação é uma tendência para novos estudos na área, em um esforço para melhorar a seletividade do catalisador em relação a compostos de maior interesse econômico, bem como para a redução do custo do catalisador, através da adição de um metal básico ao mesmo. Dos aditivos avaliados o níquel tem se mostrado o mais promissor devido à sua atividade para reações de hidrogenação e do seu custo reduzido.

Em relação ao processo de desativação dos catalisadores, verifica-se a existência de um certo consenso entre os pesquisadores, no sentido de que, para reações realizadas em fase líquida, o principal fenômeno responsável pela desativação é a formação do HCl no meio reacional. Para evitar tal fenômeno, a literatura cita, de forma unânime, a adição de uma base ao meio reacional com o objetivo de neutralizar o ácido formado.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente estudo, foram preparados catalisadores mono e bimetálicos suportados em dióxido de titânio e alumina, que foram caracterizados e testados na reação de hidrodesscoloração do pentaclorofenol em fase líquida. Este capítulo é, portanto, destinado ao detalhamento das condições experimentais empregadas na preparação dos catalisadores e na caracterização dos sólidos obtidos, assim como nos testes catalíticos realizados.

2.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação sucessiva a seco, de modo a obter frações mássicas totais de 5% para os metais. No caso dos catalisadores bimetálicos, os dois metais foram adicionados simultaneamente sobre o suporte (co-impregnação). A escolha deste método de preparação se justifica em função de que toda a fase ativa depositada sobre o suporte é normalmente retida pelo mesmo, possibilitando, assim, que o teor nominal de metal seja muito próximo ao desejado. Além disso, a impregnação a seco promove a formação de partículas metálicas de tamanho relativamente elevado, frente a outros métodos, o que é desejável para a estabilidade do catalisador nas reações de hidrodesscoloração catalítica (KIM et.al., 2006).

Para a preparação dos catalisadores um óxido de titânio, TiO_2 (Aldrich, 99%), com fase cristalina anatase e um óxido de alumínio $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 99,9%) foram empregados como suportes. Os compostos $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%), H_2PdCl_4 (Degussa, solução aquosa 20%), PdCl_2 (Aldrich, 99%), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%) foram utilizados como precursores dos respectivos metais.

Os suportes utilizados possuem como característica principal uma baixa área superficial específica, uma vez que em trabalhos anteriores (DA SILVA, 2004), verificou-se que suportes de área superficial específica elevada poderiam adsorver o contaminante, dificultando a reação de hidrodesscoloração. O teor de água presente no precursor $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi determinado em 10,5% em massa pelo fabricante e verificado experimentalmente em trabalhos anteriores (MOURA, 1998).

Para o caso dos catalisadores de Pd, produzidos com o precursor PdCl_2 , foi necessário dissolver o sal precursor metálico antes da impregnação, devido à sua baixa solubilidade em água. Para tanto, o procedimento descrito por VOGEL, 1979 foi seguido

para a dissolução de sais metálicos. Segundo o autor, o Pd se dissolve em água régia, formando íons $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ e $[\text{PdCl}_6]^{2-}$. Quando a solução obtida é evaporada, há perda de cloro e, tratando-se o resíduo com água destilada, obtém-se uma solução de íons Pd(II), que é a espécie mais estável. Desta forma, o PdCl_2 foi dissolvido em um volume mínimo necessário de água régia, seguido de evaporação até a secura e solubilização do sólido obtido em água destilada.

Após a impregnação o sólido resultante permaneceu em repouso por cerca de 24 horas, à temperatura ambiente, de modo a permitir a difusão dos metais para o interior dos poros do suporte. Depois, o sólido foi submetido a uma etapa de secagem em estufa, durante aproximadamente 12 horas, à temperatura de 120 °C, para a eliminação do excesso de solvente.

O volume da solução aquosa de sal precursor adicionado à massa de suporte foi definido com base no volume de saturação determinado para a titânia (0,5 mL/g) e para a alumina (0,5 mL/g). Assim, iguais volumes de solução aquosa do sal precursor foram adicionados, sucessivamente, à massa de suporte. Entre uma impregnação e outra, a massa sólida permaneceu sob agitação até a obtenção de uma pasta com coloração homogênea. A seguir, a pasta obtida foi seca em estufa a 70 °C e, após resfriamento, o sólido obtido foi macerado em almofariz, de maneira a obter um diâmetro reduzido para as partículas de catalisador. Este procedimento foi repetido pelo número de vezes necessário para que a solução aquosa do metal fosse totalmente adicionada ao suporte. Os catalisadores monometálicos (Ru/TiO_2 , $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, Pd/TiO_2 , $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, Ni/TiO_2 , Fe/TiO_2 , $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$) foram preparados para ter uma fração mássica de 5% para o metal, com exceção dos sólidos 1Pd/TiO_2 e 3Pd/TiO_2 , que foram utilizados no estudo do efeito do teor de paládio no desempenho catalítico.

A Tabela 2.1 reúne os catalisadores bimetálicos que foram preparados para o presente estudo sobre os efeitos da adição de metais básicos aos catalisadores à base de Pd e Ru, além dos catalisadores apresentados foram preparados também os sólidos monometálicos correspondentes, para referência. Assim, como no caso dos monometálicos, os sólidos bimetálicos foram preparados de forma a ter uma fração mássica total de 5% para o metal.

Tabela 2.1 – Composição nominal dos catalisadores bimetálicos preparados.

Catalisador	Fração mássica do metal (%)				Fração atômica do metal (%)			
	Ru	Pd	Ni	Fe	Ru	Pd	Ni	Fe
1Pd4Ru/TiO ₂	1	4	-	-	21	79	-	-
3Ru2Ni/TiO ₂	3	-	2	-	47	-	53	-
2Ru3Ni/TiO ₂	2	-	3	-	28	-	72	-
1Ru4Ni/TiO ₂	1	-	4	-	13	-	87	-
3Pd2Ni/TiO ₂	-	3	2	-	-	45	55	-
2Pd3Ni/TiO ₂	-	2	3	-	-	27	73	-
2Pd3Fe/TiO ₂	-	2	-	3	-	26	-	74

As formulações dos catalisadores foram estabelecidas com base nos resultados obtidos em trabalhos anteriores de DA SILVA (2004) e ZONETTI (2007), que estudaram, respectivamente, os efeitos das condições reacionais e de preparação sobre o desempenho catalítico na hidrodesscloração do pentaclorofenol.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores preparados foram caracterizados com o intuito de melhor compreender sua morfologia e suas propriedades físicas e químicas. Na medida do possível, espera-se poder relacionar estas propriedades com o desempenho obtido pelos sólidos no decorrer dos testes catalíticos, apesar da grande diferença entre as condições dos sólidos no meio reacional e nos estudos de caracterização.

2.2.1 Determinação da área superficial específica

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada empregando-se o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), através da fisissorção de N₂ à 77 K sobre sua superfície. Esta técnica tem por objetivos determinar, além da área superficial específica, o volume de poros dos sólidos avaliados.

A determinação da área superficial específica do TiO₂ e dos catalisadores monometálicos Ru/TiO₂, Pd/TiO₂ e Ni/TiO₂ foi realizada com o objetivo de avaliar a evolução da área superficial específica, induzida pela adição do metal ao suporte.

Para as medidas experimentais, utilizou-se um medidor de área superficial ASAP 2000 da Micromeritics Inc..

2.2.2 Redução à temperatura programada (RTP)

A RTP é a técnica mais usual para o estudo do comportamento da redução de catalisadores metálicos suportados. O método tem como fundamento a medida da quantidade de hidrogênio (agente redutor) consumido, associada à redução de espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a uma taxa de aquecimento linear em condições de temperatura programada. Esta técnica utiliza uma mistura de hidrogênio-gás inerte como o agente redutor, na qual é possível medir o consumo de hidrogênio mediante um detector de condutividade térmica.

A análise dos perfis de redução, obtidos para os sólidos, permite estudar a formação das fases ativas dos catalisadores preparados. A Figura 2.1 ilustra o equipamento experimental que foi utilizado para os testes de redução à temperatura programada.

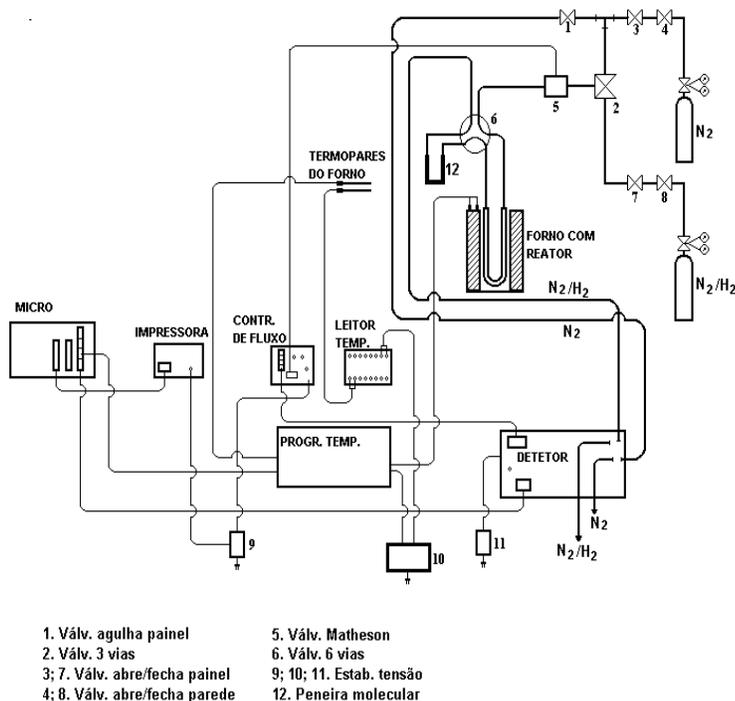


Figura 2.1 - Esquema da instalação experimental do equipamento de RTP

Os ensaios foram realizados empregando um reator em quartzo, no qual foram introduzidas amostras de aproximadamente 50 mg de catalisador. O catalisador foi

submetido a um fluxo de 60 mL/min de uma mistura gasosa composta de hidrogênio e nitrogênio (2% H₂/N₂). A faixa de temperatura da análise esteve compreendida entre 25 °C e 700 °C, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.2.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A técnica de XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) tem como principais características a sensibilidade à superfície dos materiais estudados, determinação e quantificação de todos os elementos, exceto H e He, e a habilidade de determinar o estado químico dos elementos analisados. Tal técnica, utilizada em diversas áreas, é muito empregada em catálise para obter informações sobre a superfície dos sólidos. A análise de superfície por XPS envolve a irradiação de um sólido com um feixe de raios X, de energia conhecida, e a medida do número de elétrons característicos gerados na interação do fóton com a matéria em função de sua energia cinética. Cada elemento possui um espectro particular, onde seus picos de energia possuem intensidades características, que estão associados à distribuição e densidade de elétrons nos seus orbitais.

A espectroscopia de fotoelétrons é baseada no efeito fotoelétrico, e consiste em irradiar a amostra a ser analisada com raios X com nível conhecido de energia e medir a distribuição de energia cinética dos elétrons gerados na interação do fóton com a matéria.

Os principais componentes de um espectrofotômetro de fotoelétrons são a fonte de radiação, analisador de energia dos elétrons, detector de elétrons, o sistema de vácuo e as unidades de controle e aquisição de dados.

Os espectros de XPS foram obtidos com o objetivo de identificar as fases presentes nos sólidos, quantificando-se os elementos de forma relativa. Nesse estudo, a caracterização de sólidos, após o seu emprego no meio reacional, pode fornecer informações importantes sobre a evolução das características superficiais do catalisador ao longo da reação. As análises foram realizadas por um analisador hemisférico HA100 VSW, operando em modo de energia de transmissão fixo (energia de passagem de 44 eV), o qual fornece uma largura de linha de 1,6 eV de Au 4f_{7/2}. A radiação AlK α (1486,6 eV) foi utilizada para a excitação e a pressão durante as medidas foi sempre inferior à 2.10⁻⁸ mbar.

Para os catalisadores de metais básicos, Ni e Fe, estas análises foram realizadas no Instituto de Catálisis y Petroleoquímica da Universidad Autónoma de Madrid (UNED).

2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica largamente empregada na caracterização dos mais diversos materiais. No microscópio eletrônico de varredura a imagem é formada coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe de elétrons sobre a amostra. Na detecção de elétrons secundários, que são os principais formadores de imagens, é produzido um sinal elétrico a cada ponto varrido na superfície da amostra. Ao mesmo tempo, este sinal é varrido através da tela de um tubo de raios catódicos, enquanto o brilho deste sinal é modulado por um amplificador de corrente do detector.

Neste trabalho, a análise por microscopia eletrônica de varredura foi extremamente útil para avaliar a dispersão metálica na superfície dos catalisadores preparados. O equipamento utilizado nestas análises foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV + EDX) marca Leica, modelo: LEO 440i.

Análise espectrométrica de raios X (EDX)

Em um microscópio eletrônico de varredura equipado com microsonda para análise espectrométrica de raios X, a superfície da amostra é varrida com feixes de elétrons. A conseqüente interação do fino feixe de elétrons com a superfície da amostra produz partículas e radiação, que podem ser utilizadas para formar imagens ampliadas ou realizar uma análise química da amostra. Diversos tipos de sinais são produzidos, resultantes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, incluindo elétrons retro-espalhados, secundários e Auger; fótons de fluorescência de raios X e outros fótons de várias energias. Destes sinais, os mais comuns são: elétrons retro-espalhados e secundários que formam a base das imagens da microscopia eletrônica de varredura e emissão de raios X, o qual é utilizado para a análise de EDX.

A análise de EDX consiste em, através de um detector de energia dispersiva, que recebe as emissões de raios X, converter este sinal em cargas elétricas. Estas cargas são convertidas em sinais e, quando processadas, identificam a energia dos raios X e, conseqüentemente, seus elementos.

As análises de EDX foram realizadas num microscópio eletrônico de varredura, marca Leica, modelo LEO 440i. A preparação da amostra consistiu na carbonização do material, que é um processo onde um fio de carbono é queimado e depositado sobre a amostra. A seguir, as amostras são colocadas no porta-amostra do microscópio, onde se

procede à análise através do bombardeamento de elétrons, que interagem com os átomos do sólido.

2.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Uma caracterização microestrutural desejável envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. A determinação da natureza e a orientação preferencial das fases (textura e microtextura) e a diferença de orientação entre elas (mesotextura) também têm estreita relação com o comportamento dos materiais. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica complementar à microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, falhas de distribuição e detecção de pequenas partículas de diferentes fases.

O microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão em torno de 10^{-5} mmHg. Um microscópio moderno possui de cinco a seis lentes magnéticas, localizadas ao longo do feixe de elétrons.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão é análogo ao do microscópio óptico, assemelhando-se a um projetor de slides (CANEVAROLO JR., 2004). Assim, a luz incide sobre a superfície do material a ser analisado, e a luz transmitida produz uma imagem que contém detalhes estruturais do material iluminado. A microscopia eletrônica de transmissão segue o mesmo princípio, porém, neste caso, um feixe de elétrons é acelerado sobre a amostra que é transparente ao feixe de elétrons. A parcela de elétrons refratados através da amostra é projetada sobre uma tela fosforescente, onde a imagem pode ser observada diretamente. A Figura 2.2 ilustra os componentes básicos de um microscópio eletrônico de transmissão.

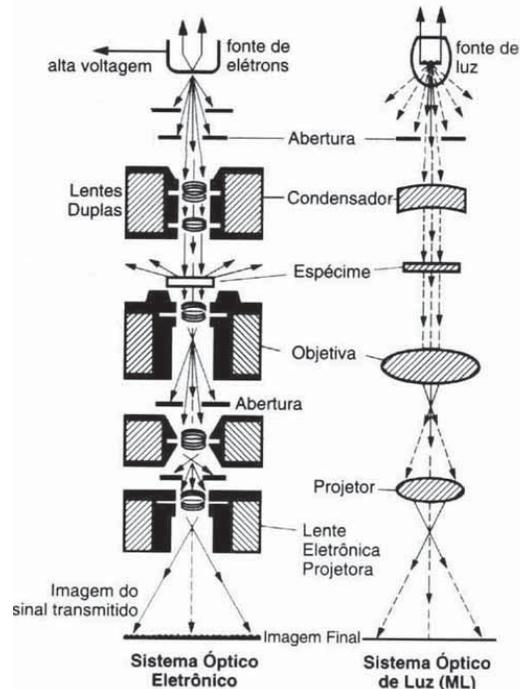


Figura 2.2 - Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão (CANEVAROLO JR., 2004)

A aplicação desta técnica teve por objetivo uma avaliação da homogeneidade dos sólidos preparados, tamanho médio de partículas metálicas dispersas sobre o suporte utilizado e da interação metal-metal nos catalisadores bimetálicos, identificando as diferentes fases formadas na superfície do suporte. Os diâmetros médios das partículas metálicas foram determinados a partir do valor da distância entre duas retas tangentes aos lados opostos da partícula, traçadas em uma dada direção mantida para todas as partículas presentes na imagem obtida (método de Feret) (SOARES NETO, 1998).

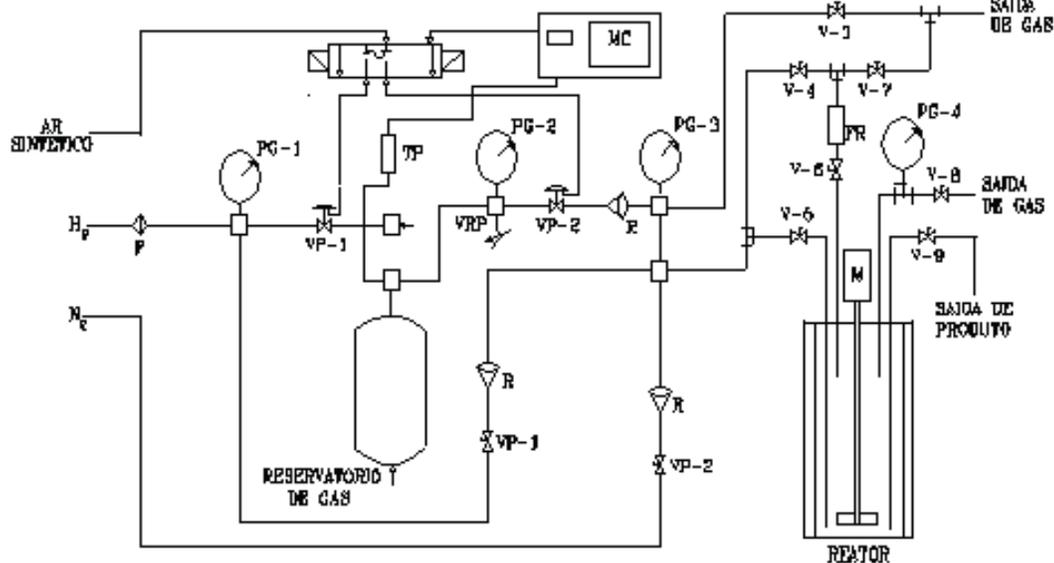
As análises foram realizadas em um microscópio de alta voltagem (40 a 100 kV), com corrente de filamento de 2,5 a 100 μA e filamento de tungstênio como fonte emissora de elétrons.

Cada amostra foi inicialmente macerada e dispersa em um tubo de ensaio, contendo etanol, com o auxílio de um aparelho de ultra-som. A seguir, uma gota da suspensão obtida foi depositada sobre uma micrograde de cobre revestida de carbono. Esta amostra foi seca à temperatura ambiente e analisada no microscópio na resolução desejada.

As análises das imagens obtidas, por esta técnica de caracterização, permitiram verificar a homogeneidade do tamanho das partículas metálicas, assim como determinar o diâmetro médio destas partículas.

2.3 TESTES CATALÍTICOS

A Figura 2.3 apresenta, esquematicamente, o conjunto experimental utilizado na realização dos testes catalíticos. Estes foram conduzidos com o objetivo de avaliar o desempenho (atividade, conversão e rendimento) dos catalisadores na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol. A montagem experimental básica é composta por um reator, um reservatório de gás e seu controlador de pressão, um módulo para controle da temperatura e da agitação, além de um frasco para introdução de reagentes líquidos no reator. O reator, com capacidade total para 300 mL, foi construído em aço inoxidável (AISI 316) e adquirido junto à “Parr Instruments Co”. O módulo de controle de temperatura e agitação utilizado é o modelo 4842 do mesmo fabricante. Já o controlador de pressão do reservatório de gás é o modelo BRGDS da “Autoclave Engineers”. O frasco para reagentes líquidos foi construído em aço inoxidável e tem capacidade para 30 mL.



Legenda:

PG-1 a PG-4 = manômetros;	VRP = válvula reguladora de pressão;
V-1 a V-9 = válvulas-agulha;	FR = frasco para reagentes;
MC = controlador do reservatório de gás;	TP = transdutor de pressão;
VP-1 e VP-2 = válvulas pneumáticas;	M = agitador;
R = válvula de retenção;	F = filtro de gases;
RG = reservatório de H ₂ .	

Figura 2.3 - Conjunto experimental utilizado para a realização dos testes catalíticos.

O funcionamento do sistema ocorre da seguinte forma: o gás de interesse é alimentado ao reservatório de gás a partir de um cilindro comercial, onde é armazenado a uma pressão que pode variar entre 5 e 9 MPa. Na seqüência, o gás é enviado para o reator, o qual opera a uma pressão menor do que a do reservatório, de acordo com o valor de pressão desejado. Durante a reação, o reservatório e o reator ficam em comunicação, já que a reação ocorre a uma pressão controlada e constante, sendo o consumo de gás monitorado através da queda de pressão no reservatório de gás. O monitoramento de tal consumo foi realizado pela coleta do valor da pressão do gás no reservatório, a intervalos regulares de tempo. Estes dados experimentais servem para calcular a taxa de consumo de hidrogênio durante a reação.

2.3.1 Procedimento experimental

As reações de hidrodesscloração do pentaclorofenol foram conduzidas em um reator Parr do tipo “slurry”. O meio reacional consistiu em pentaclorofenol, água, hidróxido de sódio, hidrogênio e catalisador. Inicialmente, o pentaclorofenol (massa = 0,205 mg) foi dissolvido em um volume de 25 mL de uma solução aquosa 0,35 M de NaOH (Merck, 99%) e introduzido no frasco de reagente com 75 mL de NaOH e 500 mg de catalisador. Antes da reação, o reator foi purgado com nitrogênio e depois com hidrogênio. A utilização do NaOH no meio reacional se justifica pela necessidade em neutralizar a acidez do meio reacional, em função da liberação de HCl durante a reação. Depois da temperatura de reação estar estabilizada em 110 °C, o reator foi pressurizado com hidrogênio a 0,5 MPa e a agitação era então ligada e ajustada para o valor desejado de 1000 rpm, dando-se início, assim, à reação. A pressão de hidrogênio no reator foi mantida constante no decorrer da reação, na medida em que o hidrogênio era consumido pela reação. Para isso, um tanque pulmão, com pressão de H₂ superior à do reator, alimenta o reator com H₂ ao longo da reação. A temperatura dos testes catalíticos foi mantida em 110 °C por meio de um controlador de temperatura acoplado ao reator.

As condições reacionais que foram utilizadas nos testes catalíticos foram otimizadas por DA SILVA (2004), em um trabalho anterior, onde, como citado anteriormente, estudou o efeito das condições reacionais sobre a conversão de pentaclorofenol e o rendimento de fenol. A reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol foi acompanhada por meio da análise de amostras retiradas do meio reacional, coletadas a intervalos periódicos de tempo, as quais foram analisadas mediante o uso de cromatografia gasosa.

As amostras do meio reacional foram analisadas utilizando-se um aparelho cromatógrafo equipado com detector FID, modelo HP 5890 SERIES II, com uma coluna capilar tipo OV-1701, de dimensões iguais a 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm.

A metodologia para quantificação dos produtos da reação, através da cromatografia gasosa, envolveu a necessidade da derivatização dos clorofenóis obtidos, devido à característica de elevada polaridade e baixa pressão de vapor desses compostos. A derivatização consiste na acetilação dos clorofenóis pelo anidrido acético, realizada em meio aquoso básico (pH na faixa de 9 a 10), seguida da extração, em hexano, dos ésteres fenólicos formados.

2.3.2 Análise cromatográfica do meio reacional

O método analítico desenvolvido para a realização das análises químicas dos produtos e reagentes envolvidos na hidrodesscloração do pentaclorofenol, emprega uma curva de calibração com padronização interna, construída com seis pontos experimentais. Para a construção de tal curva, utilizou-se pentaclorofenol (98%), 2,4,6-triclorofenol (98%), 2,4-diclorofenol (99%), 2-clorofenol (99%), fenol (99%), todos adquiridos junto à Aldrich e o cicloexanol (Riedel-de Haen ,99%). Além desses padrões cromatográficos, foi utilizado também o 2-naftol (Vetec, 99%), como padrão interno. Antes de serem injetadas no cromatógrafo as amostras foram derivatizadas (acetilação) com anidrido acético (Merck, 98,5%) e os ésteres fenólicos obtidos foram extraídos da fase aquosa com hexano (Merck, 98%). A derivatização dos clorofenóis é realizada num tubo de ensaio de vidro com capacidade para 20 mL, dentro do qual são colocados 0,5 mL da amostra, 4,5 mL de uma solução tampão (NaHCO_3 - NaOH), contendo o padrão interno, a qual mantém o pH entre 9-10, além de 1 mL de hexano. Em seguida, o tubo de ensaio foi agitado por 3 minutos. Por fim, usando uma microseringa com capacidade para 1 μL , retira-se a quantidade de fase orgânica necessária para injeção no cromatógrafo.

Condições cromatográficas

As condições cromatográficas utilizadas foram as seguintes;

- Temperatura do injetor = 250 °C
- Fluxo de hélio pela coluna = 2 mL/min
- Programação da temperatura da coluna:
 - Temperatura inicial = 100 °C (0,5 minutos)
 - Taxa de aquecimento = 16 °C/min
 - Temperatura final = 250 °C (0,7 minutos)
 - Temperatura do detector = 250 °C

2.3.3 Derivatização de clorofenóis

A reação de derivatização consiste em transformar o fenol em éster fenólico (Figura 2.4), que é um composto de menor ponto de ebulição e polaridade que o fenol.

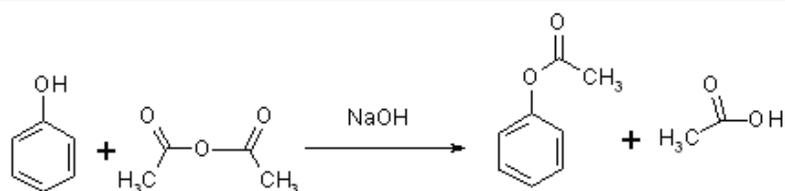


Figura 2.4 - Reação de derivatização (acetilação) do fenol.

Contudo, durante a derivatização pode haver a ocorrência simultânea de duas reações: a acetilação dos compostos fenólicos e a hidrólise do anidrido (Figura 2.5), levando à formação de ácido acético.

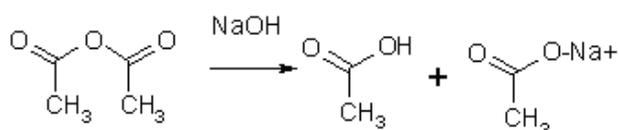


Figura 2.5 - Formação de ácido acético a partir de anidrido acético.

A maneira de promover a acetilação frente à hidrólise é manter o pH do meio na faixa de 9 a 10, empregando uma solução tampão. Outro motivo para usar uma solução básica é a baixa solubilidade dos fenóis em água. Este problema é contornado empregando um meio básico, o qual, de acordo com a literatura, promove a solubilização dos fenóis via formação dos íons fenolatos (DA SILVA, 2004).

Para a estabilização do pH é empregada uma solução aquosa de NaOH com concentração de 0,35 mol/L.

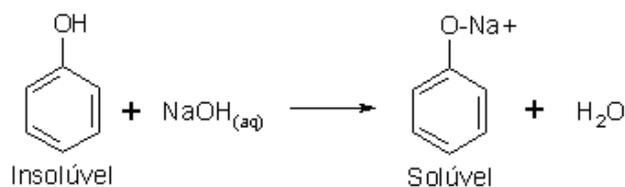


Figura 2.6 - Ionização do fenol em solução básica

2.3.4 Avaliação do desempenho catalítico

A partir dos valores das concentrações dos diferentes componentes presentes no meio reacional, obtido por intermédio da cromatografia gasosa, calculam-se os rendimentos de fenol e cicloexanol (R) e a conversão de pentaclorofenol (X), a qual é uma medida, de

fácil compreensão, da atividade catalítica. As expressões adotadas nos referidos cálculos são as seguintes:

$$X(\%) = \frac{[PCF]_0 - [PCF]_t}{[PCF]_0} \times 100$$

$$S(\%) = \frac{[FOH]_t}{[PCF]_0 - [PCF]_t} \times 100$$

$$R(\%) = \frac{[FOH]_t}{[PCF]_0} \times 100$$

onde:

$[PCF]_0$ é a concentração de pentaclorofenol no início da reação;

$[PCF]_t$ e $[FOH]_t$ são as concentrações de pentaclorofenol e fenol, respectivamente, em um dado tempo de reação t.

A taxa inicial de reação ($-r_0$) foi determinada a partir dos dados de concentração de pentaclorofenol em função do tempo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo se destina à apresentação e discussão dos resultados obtidos no presente estudo. As análises aqui apresentadas têm por objetivo um conhecimento mais aprofundado das características físicas e químicas dos catalisadores alvo deste trabalho. A caracterização dos sólidos envolve estudos sobre a morfologia, a composição química total e superficial dos catalisadores, bem como sobre a formação de fases ativas.

Em relação à nomenclatura dos catalisadores, os sólidos não empregados na reação de hidrodesscloração são chamados de “novos”, enquanto que, os que foram aplicados na reação são chamados de “usados”.

3.1 EFEITOS DA ADIÇÃO DOS METAIS SOBRE A ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

De acordo com a literatura (MOURA, 1998), suportes de baixa área superficial específica conduzem a catalisadores com áreas superficiais muito próximas às do suporte utilizado. No presente estudo, foram avaliados os efeitos da adição do metal sobre a área superficial específica resultante dos catalisadores suportados em TiO₂. Os resultados obtidos através da adsorção de N₂ são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Características texturais do suporte TiO₂ e de catalisadores monometálicos “novos”.

Sólido	S _g (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å ^o)
TiO ₂	10	0,025	96
5Pd/TiO ₂	8	0,035	166
5Ru/TiO ₂	6	0,020	128
5Ni/TiO ₂	9	0,030	113

S_g = Área superficial específica; V_g = Volume de poros; D_p = Diâmetro médio de poros

Os resultados mostram que, de forma geral, ocorre uma pequena redução da área superficial específica quando os metais são adicionados ao suporte, tal redução é acompanhada também de um aumento no volume e no diâmetro médio de poros. No entanto, tais diferenças podem ser consideradas significativas, dada a sensibilidade do método de análise utilizado. Os ligeiros aumentos no diâmetro médio e no volume de poros estão de acordo com o observado por ZONETTI (2007).

Portanto os resultados obtidos indicam que a adição de metal ao suporte TiO_2 tem pouca influência sobre as características texturais dos catalisadores.

3.2 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR

Os catalisadores “novos” e “usados” foram submetidos a análises de EDX, realizadas com o objetivo de estimar a composição química total dos catalisadores. É importante considerar uma possível existência de erros nos valores das frações mássicas obtidas, pois as quantidades absolutas dos diferentes elementos presentes nos catalisadores podem variar de uma região analisada para outra, em razão de eventual heterogeneidade do material. No entanto, a análise é de grande relevância para efeito de comparação entre a composição química elementar dos catalisadores e sua composição superficial, obtida através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Os resultados da composição química total, obtida para catalisadores monometálicos “novos” e “usados” são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição química total de catalisadores monometálicos suportados em TiO_2 .

Catalisador	Fração Mássica (%)						Razão Atômica		
	Pd	Ru	Ni	Ti	O	Cl	Me/Cl	Me/Ti	Ti/O
5Pd/ TiO_2 novo	1,2	-	-	47	51	0,90	0,44	0,011	0,31
5Pd/ TiO_2 usado	2,0	-	-	46	52	0,00	-	0,020	0,29
5Ru/ TiO_2 novo	-	1,4	-	48	50	0,70	0,70	0,014	0,32
5Ru/ TiO_2 usado	-	1,8	-	43	55	0,20	3,20	0,020	0,26
5Ni/ TiO_2 novo	-	-	4,0	43	51	2,0	1,20	0,070	0,28
5Ni/ TiO_2 usado	-	-	5,0	48	47	0,11	28,0	0,090	0,34

Me = metal ativo

Os resultados indicam que, para os catalisadores avaliados, apenas os sólidos contendo níquel apresentam valores próximos à sua composição nominal (5%), enquanto que os teores de paládio e rutênio se apresentam muito abaixo.

As frações mássicas de titânio e oxigênio obtidas para os catalisadores analisados estão abaixo da composição teórica do óxido de titânio (60% de Ti e 40% de O), principal

componente dos catalisadores. Verifica-se ainda que as razões atômicas Ti/O obtidas para os catalisadores avaliados estão abaixo do valor teórico ($Ti/O = 0,5$).

A análise de cloro presente nos catalisadores indica a presença deste elemento na superfície de todos os sólidos “novos” avaliados. A presença de cloro residual nos catalisadores “novos” se deve à adição do sal precursor clorado durante a etapa de preparação. Cabe observar que os sólidos “novos” não foram submetidos a nenhum tratamento térmico subsequente à impregnação, que poderia levar à diminuição do teor deste elemento no catalisador.

Comparando-se as razões atômicas metal ativo/cloro dos catalisadores, percebe-se uma significativa redução da quantidade de cloro presente nos catalisadores “usados” com relação aos respectivos sólidos “novos” provavelmente em função da presença de NaOH no meio reacional. Tais resultados estão de acordo com os obtidos por ZONETTI (2007), que também verificou uma significativa redução na quantidade de cloro nos catalisadores, após sua utilização na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol com presença de NaOH no meio reacional.

Em termos relativos, os resultados das frações mássicas e das razões atômicas metal ativo/Ti, em massa de metal, indicam não haver alteração significativa da quantidade de metal no catalisador depois da reação. É, portanto, pouco provável que metal ativo deixe a superfície do sólido no decorrer da reação, para atuar em fase líquida como no caso da catálise homogênea.

3.3 ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIE

A composição química de superfície dos catalisadores foi estudada através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Os espectros foram obtidos para os catalisadores novos e usados suportados em TiO_2 , com o objetivo de identificar as diferentes fases presentes na superfície dos sólidos, assim como para avaliar alterações da composição superficial após a reação.

3.3.1 Composição de superfície para os catalisadores monometálicos de Pd/ TiO_2

Os espectros obtidos para os catalisadores monometálicos 5Pd/ TiO_2 são apresentados na Figura 3.1.

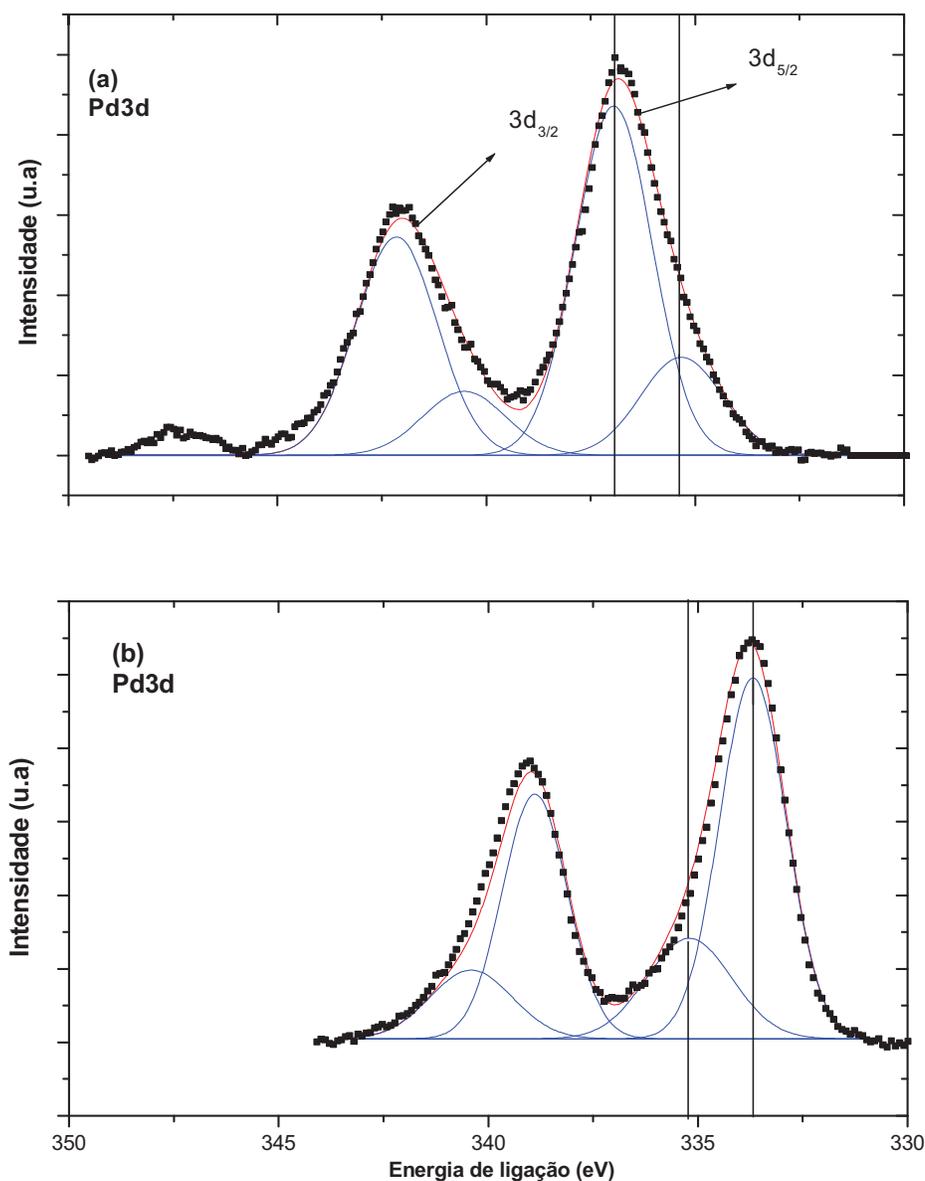


Figura 3.1 – Espectros de XPS do Pd3d para o catalisador 5Pd/TiO₂: (a) novo e (b) usado.

A análise dos espectros da Figura 3.1 permite inferir que existem mudanças significativas no estado físico do metal Pd na superfície do catalisador de Pd/TiO₂ quando são comparados os espectros para o catalisador “novo” e “usado”.

Em relação ao catalisador 5Pd/TiO₂ “novo”, verificam-se dois picos de energia de ligação para o Pd3d_{5/2} (Figura 3.1a) com valores de 336,9 e 335,3 eV, indicando que o paládio se encontra em duas fases distintas na superfície do sólido. Para o catalisador de Pd/TiO₂ “usado” (Figura 3.1b), verifica-se também a presença de dois picos de energia de

intensidades distintas, com valores de 335,2 e 333,7 eV. O pico do catalisador “novo” correspondente à energia de 335,3 eV, sofre apenas um pequeno deslocamento no caso do catalisador “usado” (335,2 eV). A área relativa desse pico sofre um pequeno aumento, passando de 14 % no caso do catalisador “novo” para 16 % de área relativa no caso do catalisador “usado”.

O pico do catalisador “novo” correspondente à energia de 336,9 eV sofre um deslocamento no caso do catalisador “usado” (333,7 eV), sendo que a área relativa deste pico passa de 86% no caso do sólido “novo” para 84% para o caso do sólido “usado”.

Na Tabela 3.3 são apresentados os valores de energia de ligação dos elementos das prováveis fases presentes na superfície dos sólidos avaliados.

Tabela 3.3 – Energias de ligação de referência para as prováveis espécies presentes nos catalisadores de Pd/TiO₂

Espécie	Elemento	Energia de ligação Pd3d _{5/2} (eV)
PdCl ₂	Pd	337,6; 337 e 337,8
PdO	Pd	335,6; 366,3 e 366,9
PdO ₂	Pd	337,9
Pd ^o	Pd	334,1; 335; 335,2 e 335,8
TiO ₂	Ti	458,6; 458,8 e 459,1
TiCl ₄	Cl	198,2
PdCl ₂	Cl	198,4; 198,5 e 198,9

Fonte: <http://www.lasurface.com>; <http://srdata.nist.gov/XPS>

A Tabela 3.4 apresenta as energias de ligação obtidas através das análises de XPS dos catalisadores monometálicos de paládio. Comparando-se os valores de energia de ligação apresentados nas Tabelas 3.3 e 3.4, observa-se que para o catalisador “novo” 5 Pd/TiO₂, o valor obtido de 336,9 eV para o Pd3d_{5/2} é muito próximo do valor referente ao Pd na fase PdCl₂ (337 eV). Esta espécie é proveniente do sal precursor utilizado para a síntese do catalisador de Pd/TiO₂, uma vez que o sólido não foi submetido a qualquer tratamento térmico posterior à impregnação.

Já para o catalisador de Pd/TiO₂ “usado”, não se verifica a presença da fase PdCl₂, mas os valores de energia de ligação para este sólido estão mais próximos do valor de referência para o Pd⁰ (334,1 e 335,2 eV). Tal resultado indica que todo o metal presente na superfície do catalisador foi conduzido à sua forma reduzida durante a reação, provavelmente devido à presença de hidrogênio no meio reacional.

Tabela 3.4 – Energias de ligação para o catalisador 5Pd/TiO₂

Catalisador	Energia de ligação (eV)			
	Pd 3d	Cl 2p	Ti 2p	O 1s
5Pd/TiO ₂ novo	335,3 e 336,9	198,8	458,9	530,1 e 531,5
5Pd/TiO ₂ usado	335,2 e 333,7	197,6	458,4	529,5 e 531,5

É importante destacar que os resultados da Tabela 3.4 também indicam a presença de Pd⁰ na superfície do catalisador “novo”, com energia de ligação da ordem de 335,3 eV. Em virtude do sólido ter sido preparado a partir do precursor PdCl₂, e não ter sido submetido a nenhum processo de redução, não se esperaria a presença de paládio metálico na superfície desse catalisador. A presença de paládio sob a forma de Pd⁰ nos espectros de XPS pode ser devido ao processo de evacuação e de irradiação da amostra com raios-X. Tal fenômeno também foi observado por ZONETTI (2007) que estudou o efeito das condições de preparação de catalisadores de Pd/TiO₂ sobre o desempenho catalítico destes na hidrodesscloração do pentaclorofenol em fase líquida.

No que se refere às energias de ligação referentes ao Cl 2p pode-se, observar que os valores de energia de ligação obtidos (198,8 e 197,6 eV) estão muito próximos dos valores de referência para o PdCl₂ (198,9 eV) e TiCl₄ (198,2 eV), respectivamente. Tais resultados levam a considerar uma possível formação de TiCl₄ na superfície do catalisador, durante o decorrer da reação. Já as energias de ligação obtidas para o Ti 2p 458,4 e 458,9 eV, nos catalisadores “novo” e “usado” respectivamente estão dentro da faixa de energia de referência para o TiO₂ (458,6 – 459,1 eV).

3.3.2 Composição de superfície para os catalisadores monometálicos de Ru/TiO₂

Para o catalisador monometálico 5Ru/TiO₂ novo, os espectros de XPS obtidos para o Ru3d_{5/2} indicam a presença de dois picos com níveis de energia de 280 eV e 281,6 eV,

indicando a presença de duas fases distintas do rutênio na superfície do catalisador . Após a aplicação do catalisador na reação, observa-se um ligeiro deslocamento destes picos para os níveis 280,1 eV e 281,5 eV, respectivamente. No entanto, observa-se um significativo aumento da área relativa do pico correspondente à energia de ligação de 280 eV, passando de 7 % para o sólido 5Ru/TiO₂ “novo” para 24% no caso do sólido “usado”. Este aumento de área é acompanhado pela diminuição da área relativa ao outro pico (281,5 eV) de 26% para o sólido Ru/TiO₂ “novo” para 13% no caso do sólido Ru/TiO₂ “usado”.

A Tabela 3.5 apresenta os valores de energia de ligação tomados como referência para os elementos possivelmente presentes na superfície do sólido Ru/TiO₂.

Tabela 3.5 - Energias de ligação de referência para as prováveis espécies presentes nos catalisadores de Ru/TiO₂

Espécie	Elemento	Energia de ligação Ru3d _{5/2} (eV)
RuCl ₃	Ru	281,8
RuO ₂	Ru	280,7 a 281,5
RuO ₃	Ru	282,5
RuO ₄	Ru	283,3
Ru ⁰	Ru	279,7; 280,0
TiO ₂	Ti	458,6; 458,8 e 459,1
TiCl ₄	Cl	198,2
RuCl ₃	Cl	197,3; 199,0

Fonte: <http://www.lasurface.com>; <http://srdata.nist.gov/XPS>

A Tabela 3.6 apresenta os valores de energia de ligação obtidos experimentalmente para o catalisador monometálico 5Ru/TiO₂. Comparando-se os valores das energias de ligação das Tabelas 3.5 e 3.6 verifica-se que para o catalisador 5Ru/TiO₂ “novo”, os valores de energia de ligação obtidos experimentalmente para o Ru 3d 280 e 281,6 eV, estão muito próximos dos valores de referência para a fase Ru⁰ (280 eV) e cloreto de rutênio (281,8 eV), respectivamente. Assim como no caso do sólido monometálico 5Pd/TiO₂ a presença da fase RuCl₃ se explica em função do sal precursor utilizado na síntese do catalisador.

Os resultados da Tabela 3.6 indicam a presença de rutênio metálico na superfície do catalisador 5Ru/TiO₂ “novo”. A presença desta fase, apesar de inesperada, uma vez que os catalisadores não sofreram nenhum processo de ativação prévia, no entanto, como discutido previamente, a presença de rutênio sob a forma de Ru⁰ nos espectros de XPS pode ser devido ao processo de evacuação e de irradiação da amostra com raios-X.

Analisando-se os resultados para o catalisador 5Ru/TiO₂ “usado” verifica-se também a existência da fase RuCl₃, porém com uma área relativa significativamente menor em relação ao catalisador Ru/TiO₂ “novo”, indicando que apenas uma parte do rutênio sob a forma de RuCl₃ foi reduzida durante a reação.

Cabe ressaltar que o valor de 281,5 eV obtido para o catalisador 5Ru/TiO₂ “usado” corresponde ao valor de referência para a fase RuO₂ (Tabela 3.5). No entanto, a presença de óxido de rutênio na superfície do sólido Ru/TiO₂ “usado” é pouco provável, uma vez que o sólido não é exposto à presença de oxigênio no decorrer da reação. A única fonte de oxigênio disponível seria a do suporte TiO₂, o que também é pouco provável, uma vez que a redução deste óxido apenas ocorre em condições de temperatura mais elevada.

Tabela 3.6 - Energias de ligação obtidas para o catalisador 5Ru/TiO₂

Catalisador	Energia de ligação (eV)			
	Ru 3d	Cl 2p	Ti 2p	O 1s
5Ru/TiO ₂ novo	280,0 e 281,6	197,2	459,1	528,5 e 530,4
5Ru/TiO ₂ usado	280,1 e 281,5	197,9	458,4	530,0 e 532,1

Em relação às energias de ligação referentes ao Cl 2p pode-se observar que os valores obtidos (197,2 e 197,9 eV) estão muito próximos dos valores de referência para o cloro 2p no RuCl₃ (197,3 eV). Logo, após a reação, ainda se tem RuCl₃ na superfície do catalisador. Já os níveis de energia obtidos para o Ti 2p (458,4 e 459,1 eV) estão dentro da faixa de energia de referência para o suporte TiO₂ (458,6 – 459,1 eV).

3.3.3 Composição de superfície para os catalisadores bimetálicos Pd-Ru/TiO₂

O catalisador bimetálico 4Pd1Ru/TiO₂ também foi caracterizado através de análises XPS, para determinação das fases presentes na superfície antes e depois da aplicação na reação. Os espectros obtidos para este catalisador, referentes ao Pd 3d_{5/2} são apresentados na Figura 3.2.

Para o catalisador 4Pd1Ru/TiO₂ “novo” (Figura 3.2a) observa-se a presença de dois picos para energias de ligação de 335,7 e 337,2 eV, com áreas relativas de 26% e 34%, respectivamente. De acordo com a Tabela 3.3, estes níveis de energia são característicos das fases paládio metálico (Pd⁰) e PdCl₂, respectivamente. Conforme análise anterior a presença da fase cloreto de paládio se deve à natureza do sal precursor adicionado ao suporte na síntese do catalisador. Após a aplicação do catalisador na reação, verifica-se um deslocamento destes picos para níveis de energia da ordem de 334,8 e 336,5 eV, porém a área referente ao paládio metálico se eleva de 26% para 47%, enquanto há uma diminuição na área relativa ao PdCl₂ de 34% para 13%. Tal comportamento sugere uma redução do paládio durante a reação, em função da exposição ao hidrogênio presente no meio reacional, conforme observado no caso do catalisador monometálico de Pd.

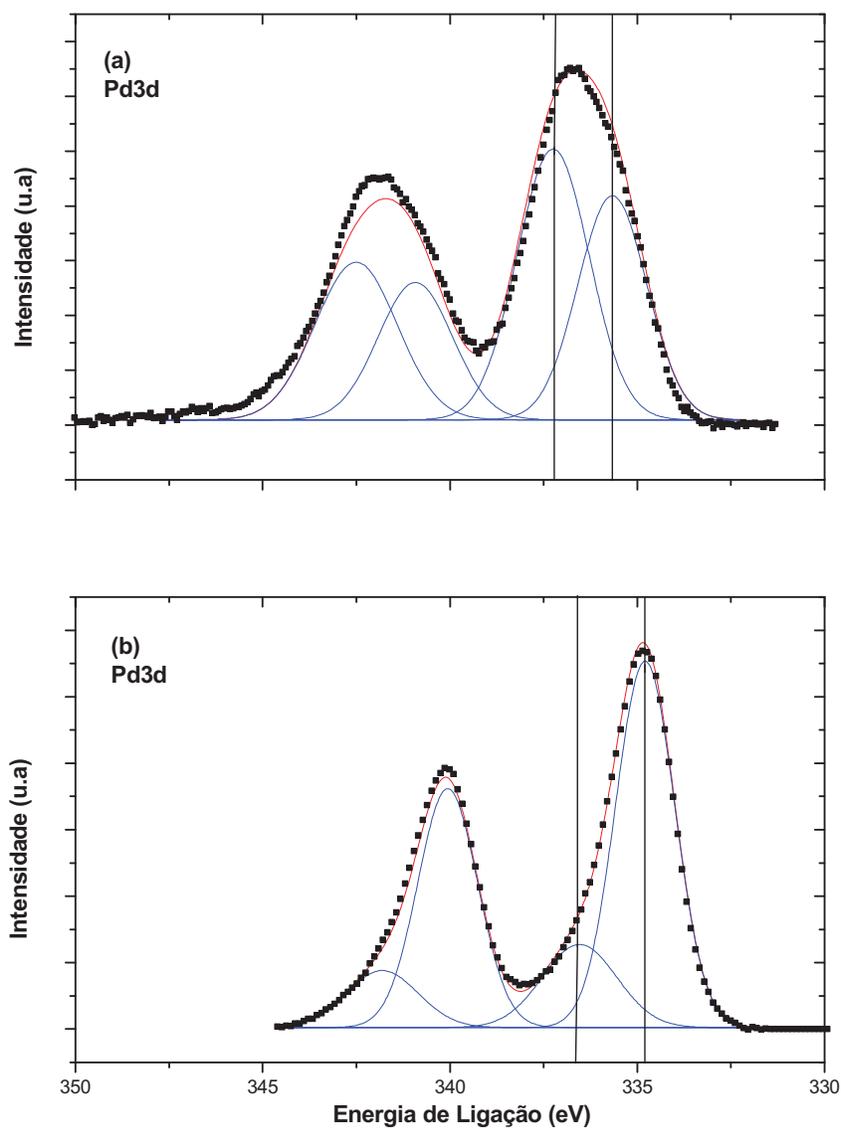


Figura 3.2 – Espectros XPS Pd 3d para o catalisador 4Pd1Ru/TiO₂ – (a) novo e (b) usado.

Os valores de energia de ligação obtidos experimentalmente para o catalisador 4Pd1Ru/TiO₂ são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Energias de ligação para o catalisador bimetálico 4Pd1Ru/TiO₂

Catalisador	Energia de ligação (eV)				
	Ru 3d	Pd 3d	Cl 2p	Ti 2p	O 1s
4Pd1Ru/TiO ₂ novo	280,0 e 282,3	335,7 e 337,2	198,8	459,0	530,8
4Pd1Ru/TiO ₂ usado	280,0 e 282,4	334,8 e 336,5	198,0	458,5	529,5

Em relação ao rutênio os espectros obtidos para o Ru 3d_{5/2} indicam a presença de dois picos com energia de ligação de 280,0 eV e 282,4 eV para o catalisador 4Pd1Ru/TiO₂ “novo”, com áreas relativas de 10 e 20%, respectivamente. Segundo dados da Tabela 3.5, estes níveis de intensidade correspondem às fases rutênio metálico e óxido de rutênio, respectivamente. No caso do catalisador 4Pd1Ru/TiO₂ “usado”, não se verifica nenhum deslocamento dos picos referentes ao rutênio. Contudo verifica-se um aumento da quantidade relativa ao rutênio metálico presente na superfície do catalisador, provavelmente decorrente da redução da fase RuCl₃ para rutênio metálico no decorrer da reação.

Quanto as energias de ligação referentes ao Cl 2p, pode-se observar que os valores obtidos (198,8 e 198,0 eV) estão muito próximos dos valores de referência para o RuCl₃ (199,0 eV) e TiCl₄ (198,2 eV). Por sua vez os níveis de energia obtidos para o Ti 2p (459,0 e 458,5 eV) estão dentro da faixa de energia de referência para o TiO₂ (458,6 – 459,1 eV).

As razões atômicas entre diferentes elementos, presentes na superfície dos catalisadores Pd-Ru/TiO₂, foram determinadas experimentalmente, a partir dos espectros obtidos para os estados de energia Pd 3d_{5/2}, Cl 2p, Ti 2p e O 1s. A Tabela 3.8 apresenta os valores obtidos para diversas razões atômicas.

Tabela 3.8 – Razões atômicas para elementos presentes nos catalisadores Pd-Ru/TiO₂

Catalisador	Razão Atômica					
	Pd/Ti	Ru/Ti	Pd/Ru	Pd/Cl	Ru/Cl	Ti/O
5Pd/TiO ₂ novo	0,06	-	-	0,76	-	0,42
5Pd/TiO ₂ usado	0,15	-	-	3,1	-	0,32
5Ru/TiO ₂ novo	-	0,50	-	-	0,34	0,39
5Ru/TiO ₂ usado	-	1,20	-	-	2,3	0,19
4Pd1Ru/TiO ₂ novo	0,18	0,29	0,63	0,58	0,92	0,35
4Pd1Ru/TiO ₂ usado	0,12	0,31	0,39	0,28	0,73	0,36

Obs. erro de cerca de 20%

Analisando-se inicialmente o sólido monometálico de Pd/TiO₂, percebe-se um considerável aumento da razão atômica Pd/Ti originado pela reação, passando de 0,06 no

catalisador “novo” para 0,15 para o catalisador “usado”. Tal resultado pode indicar que, após a reação, o paládio se encontra mais exposto na superfície do catalisador, este fato pode estar ligado à redução do teor de cloro no catalisador.

Analisando-se a seguir o catalisador monometálico de Ru/TiO₂, verifica-se que a razão atômica Ru/Ti aumenta de 0,50 no sólido “novo” para 1,20 no sólido “usado”. Como no caso do catalisador monometálico de paládio, tal resultado sugere que o rutênio se encontra mais exposto na superfície do catalisador aplicado na reação. Já o sólido bimetálico 4Pd1Ru/TiO₂ “novo” apresenta uma razão atômica inicial Pd/Ti de 0,18. Após a reação, verifica-se uma diminuição para 0,12, enquanto que a razão Ru/Ti praticamente não se altera, no caso deste catalisador bimetálico. Quanto à razão atômica Pd/Ru no catalisador bimetálico, observa-se uma considerável diminuição para o catalisador 4Pd1Ru/TiO₂ “usado”, passando de 0,63 no sólido novo para 0,39 no usado. Tal diminuição aponta para um empobrecimento da superfície em Pd, o que pode estar relacionado à semelhança do comportamento catalítico desse sólido bimetálico e do catalisador monometálico de Ru/TiO₂.

Para ambos os catalisadores monometálicos aumentos nas razões Pd/Cl e Ru/Cl após a reação sugerem uma redução do teor de cloro presente na superfície do catalisador no decorrer da reação. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos com as análises de EDX, apresentadas anteriormente na Tabela 3.2. Por fim, As razões Ti/O apresentam valores próximos aos obtidos através das análises de EDX, bem como ao valor teórico para o suporte TiO₂ (Ti/O = 0,5). No entanto, o baixo valor obtido para o catalisador 5Ru/TiO₂ “usado” (0,19) pode ser um indicativo de erro na análise.

Os resultados obtidos indicam, portanto que, nos catalisadores monometálicos, o metal ativo se encontraria mais exposto na superfície do sólido após a reação. Para o catalisador bimetálico 4Pd1Ru/TiO₂, os resultados indicam que, após a reação a superfície do sólido estaria enriquecida em rutênio.

3.3.4 Composição de superfície para os catalisadores bimetálicos PdNi/TiO₂ e RuNi/TiO₂

Análises de XPS foram realizadas para avaliar a composição química de superfície para os catalisadores bimetálicos à base de Pd ou Ru “usados”, contendo Ni como aditivo. O espectro obtido para o catalisador 2Pd3Ni/TiO₂ “usado” é apresentado na Figura 3.3.

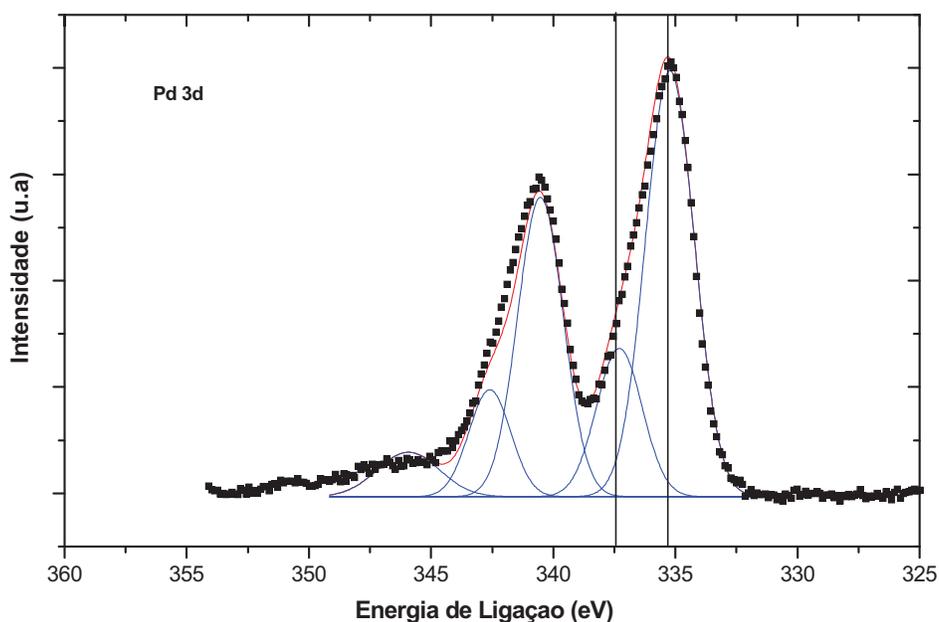


Figura 3.3 - Espectro XPS Pd 3d para o catalisador 2Pd3Ni/TiO₂ “usado”.

Para este catalisador observa-se a presença de dois picos para energias de ligação de 335,2 eV e 337,6 eV, com áreas relativas de 75% e 25%, respectivamente. De acordo com os valores de referência apresentados na Tabela 3.3, para o catalisador 2Pd3Ni/TiO₂ “usado”, os níveis de energia de ligação obtidos indicam a presença do paládio em duas fases distintas, sugerindo a redução de parte do metal durante a reação. A energia de 337,6 eV indica a presença de paládio ainda na forma do precursor PdCl₂ após a aplicação do catalisador na reação. Estes resultados indicam, portanto, que apenas parte do paládio foi reduzido durante a reação de hidrodesscloração.

Quanto ao níquel no catalisador 2Pd3Ni/TiO₂ “usado”, o espectro obtido para o Ni 2p são apresentados na Figura 3.4.

Observa-se a presença de dois picos de energia de ligação de 853,8 eV e 856,4 eV, respectivamente. Segundo a literatura, estas energias de ligação podem ser atribuídas à presença das espécies NiO e/ou Ni₂O₃ na superfície do catalisador. Estes resultados levam a supor que como no caso do sólido 5Ni/TiO₂ “usado”, o níquel estaria reduzido no meio reacional e sofreria oxidação ao ser exposto ao oxigênio atmosférico.

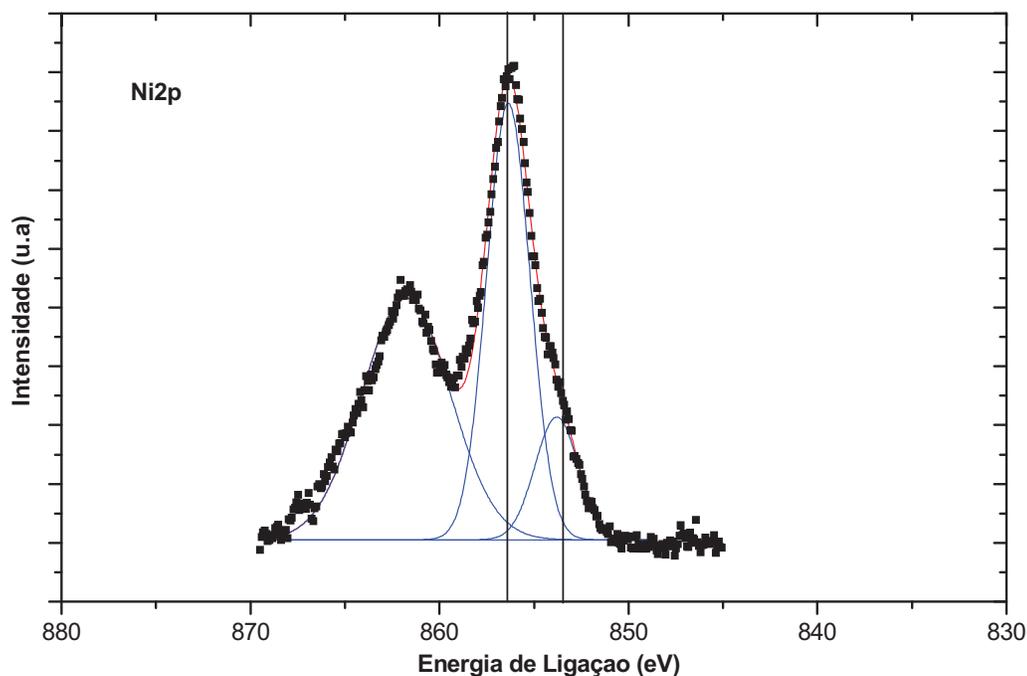


Figura 3.4 - Espectro XPS Ni 2d para o catalisador 2Pd3Ni/TiO₂ “usado”.

As energias de ligação para os catalisadores 2Pd3Ni/TiO₂ e 2Ru3Ni/TiO₂ “usados” são apresentados na Tabela 3.9.

Para o catalisador 2Ru3Ni/TiO₂ “usado”, a energia de ligação de 280,2 eV indica a presença de rutênio metálico na superfície do catalisador após a reação. O que indica que todo o rutênio se reduziria durante a reação de hidrodescloração.

Tabela 3.9 - Energias de ligação para os catalisadores bimetálicos 2Pd3Ni/TiO₂ e 2Ru3Ni/TiO₂ “usados”.

Catalisador	Energia de ligação (eV)					
	Pd 3d	Ru 3d	Ni 2p	Ti 2p	O 1s	Cl 2p
2Pd3Ni/TiO ₂ usado	335,2 e 337,6	-	853,8 e 856,4	458,9	530,3	198,7
2Ru3Ni/TiO ₂ usado	-	280,2	853,2 e 855,7	458,7	530,1	198,3

Os resultados da Tabela 3.9 para o Ti 2p indicam ainda que o Ti presente em ambos os sólidos se encontra apenas na fase TiO₂.

3.3.5 Composição de superfície para catalisadores de PdFe/TiO₂

O espectro XPS para o catalisador monometálico 5Fe/TiO₂ “novo” é apresentado na Figura 3.5.

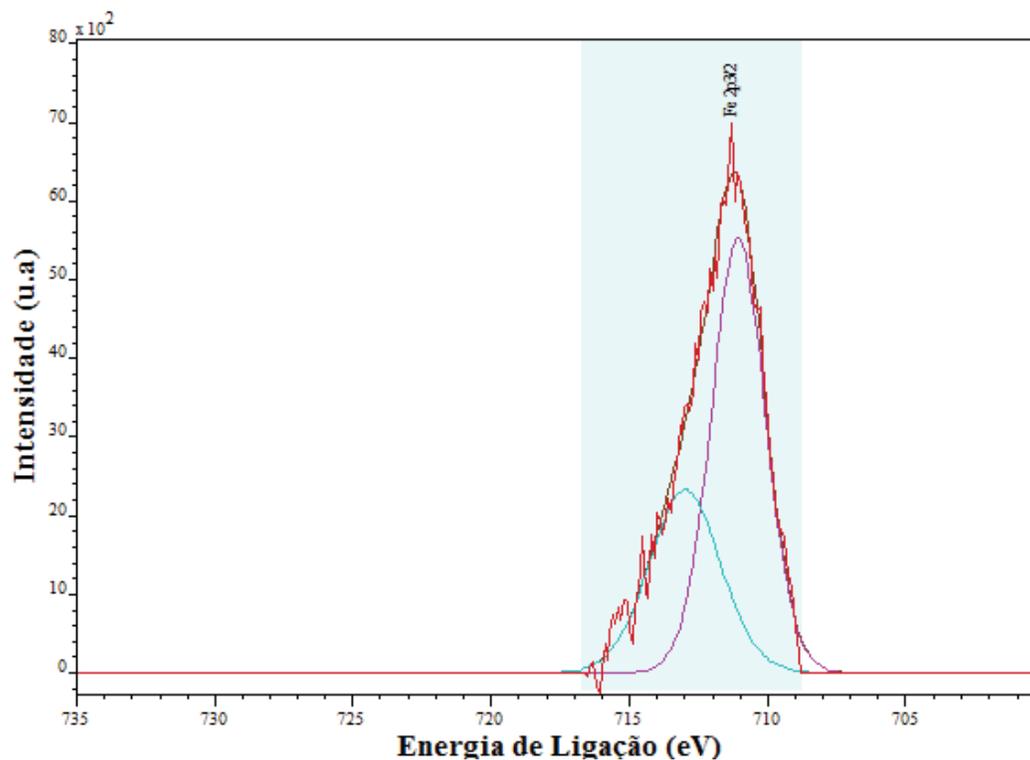


Figura 3.5 - Espectro XPS Fe 2p para o catalisador 5Fe/TiO₂ “novo”

Para o Fe 2p_{3/2}, observa-se um pico principal de energia de ligação da ordem de 711 eV que, segundo a literatura, indicaria a presença de Fe₂O₃ (referência 711 eV) na superfície do catalisador, o que seria pouco provável, no entanto, este valor está próximo ao valor de referência para o ferro na fase FeCl₃ (709,9 eV). Conforme esperado, o ferro se apresentaria na forma do precursor clorado antes da reação de hidrodesscloração.

O espectros de XPS referentes ao Pd 3d_{5/2} para o catalisador bimetálico 2Pd3Fe/TiO₂ “novo” e “usado”, são apresentados na Figura 3.6.

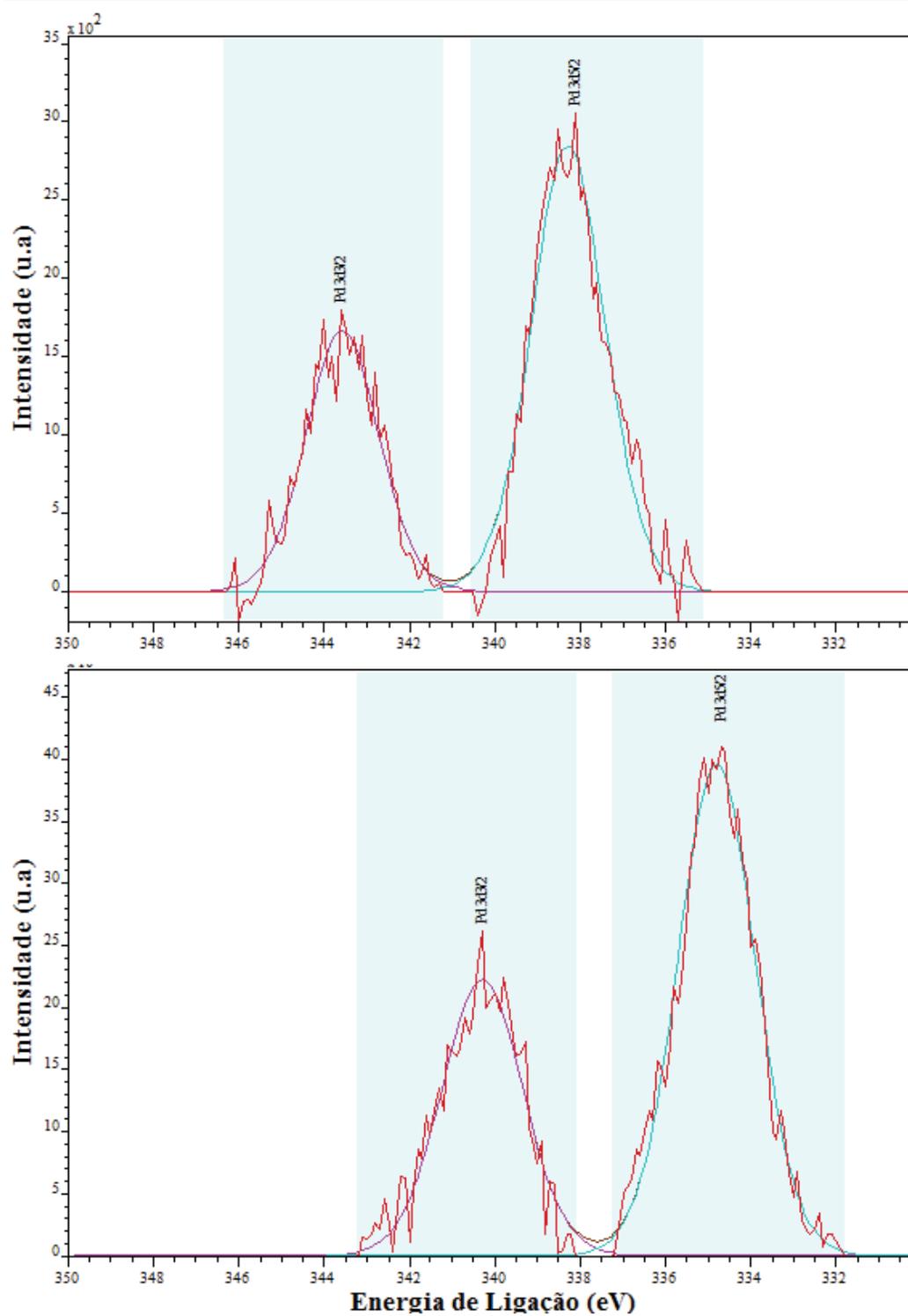


Figura 3.6 - Espectros XPS Pd 3d para o catalisador 2Pd3Fe/TiO₂

Para o catalisador 2Pd3Fe/TiO₂ “novo” observa-se um pico de energia de ligação de 338,1 eV. De acordo com estudos anteriores (ZONETTI, 2007) e com os dados de referência da Tabela 3.3, uma energia de ligação igual a 338,1 eV, obtida para o Pd 3d no catalisador de 2Pd3Fe/TiO₂ “novo”, indica que o Pd se encontra sob a forma do precursor clorado de PdCl₂. Após reação, a energia de ligação para o Pd 3d no catalisador de 2Pd3Fe/TiO₂ usado (334,7 eV) é característica do Pd⁰.

Na Figura 3.7 estão apresentados os espectros XPS para o Fe 2p presente no catalisador bimetálico 2Pd3Fe/TiO₂ “novo” e “usado”.

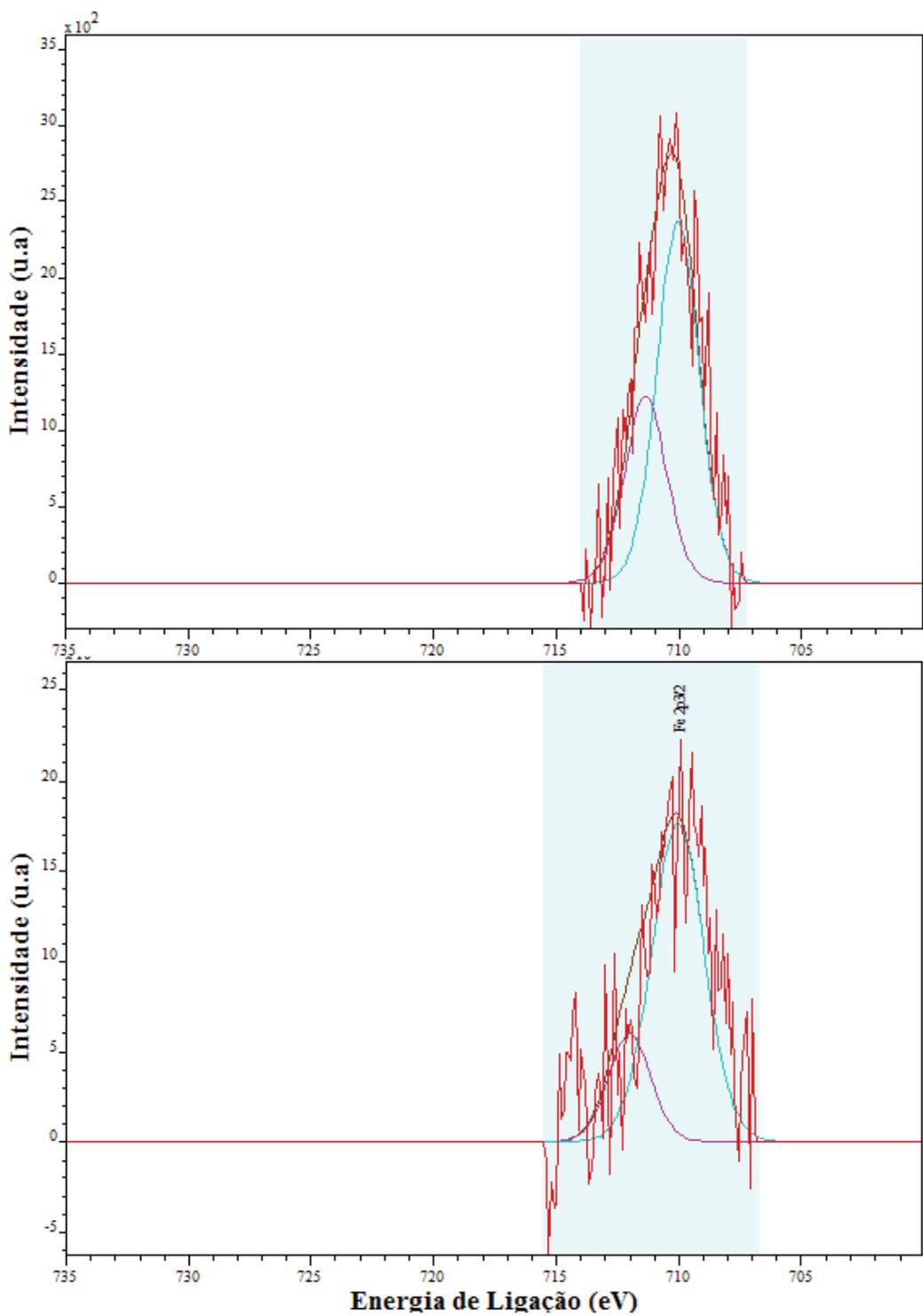


Figura 3.7 - Espectro XPS Fe 2p para o catalisador 2Pd₃Fe/TiO₂

Comparando-se os espectros obtidos observa-se para o catalisador “novo” um pico na energia de ligação referente a 710,8 eV enquanto no caso do catalisador “usado” este pico sofre um pequeno deslocamento para 710 eV. Comparando-se estes valores na com os de referência da literatura, conclui-se que a energia de ligação de 710,8 eV para o Fe 2p estaria próximo ao valor de referência para o precursor FeCl₃ (709,9 eV).

Por outro lado, a energia de ligação de 710,0 eV obtida para o Fe 2p indica a possibilidade da presença de uma fase FeO, que possui energia de ligação de referência de 710 eV, coexistindo com a fase FeCl₃. A possível presença da fase FeO no catalisador bimetálico de 2Pd3Fe/TiO₂ “usado”, reforça a suposição de que pode haver redução da fase FeCl₃ durante a reação produzindo Fe⁰ e que este ao ser exposto ao oxigênio atmosférico sofreria oxidação, dando origem à fase FeO.

A Tabela 3.10 apresenta as energias de ligação obtidas no presente estudo através dos espectros das amostras analisadas.

Tabela 3.10 - Energia de ligação para o catalisador bimetálico 2Pd3Fe/TiO₂

Catalisador	Energia de ligação (eV)		
	Pd 3d	Fe 2p	Ti 2p
2Pd3Fe/TiO ₂ novo	338,1	710,8	458,8
2Pd3Fe/TiO ₂ usado	334,7	710,0	458,3

Para Ti 2p as energias de ligação obtidas estão próximos aos valores de referência para o Ti na forma do suporte TiO₂.

Pelo exposto, os resultados de XPS levam a crer que, ao longo da reação de hidrodesscloração, o paládio e o ferro seriam reduzidos no catalisador 2Pd3Fe/TiO₂. Tal suposição está de acordo com a hipótese da existência de sítios ativos do tipo Pd^{δ+}-Pd⁰ (GOLUBINA et. al., 2006).

As razões atômicas entre os diferentes elementos químicos presentes nos catalisadores são apresentadas na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Razões atômicas dos elementos presentes nos catalisadores PdFe/TiO₂

Catalisador	Razões atômicas		
	Pd/Ti	Fe/Ti	Pd/Fe
5Fe/TiO ₂ “novo”	-	0,20	-
2Pd3Fe/TiO ₂ “novo”	0,16	0,27	0,64
2Pd3Fe/TiO ₂ “usado”	0,28	0,18	1,53

Obs. erro de cerca de 20%

Em relação ao catalisador bimetálico 2Pd3Fe/TiO₂, verifica-se um sensível aumento nas razões Pd/Ti e Pd/Fe quando da aplicação do sólido na reação de hidrodescloração. Estes resultados indicam que após a reação, o paládio se encontraria mais exposto na superfície do sólido, conforme citado anteriormente, este fato pode estar ligado à redução do teor de cloro na superfície do catalisador após a reação.

3.3.6 Composição de superfície para catalisadores de Ni/TiO₂

Os resultados obtidos para a análise de XPS para o catalisador monometálico à base de níquel são apresentados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 - Energia de ligação e razão Ni/Ti obtida para o catalisador monometálico 5Ni/TiO₂

Catalisador	Energia de ligação (eV)		Razão atômica
	Ni 2p	Ti 2p	Ni/Ti
5Ni/TiO ₂ novo	856,1 e 862,1	459,6	0,26
5Ni/TiO ₂ usado	861,2 e 861,4	458,4	0,31

Os resultados da Tabela 3.12 indicam que no catalisador 5Ni/TiO₂ “novo” o Ni se apresenta em duas fases diferentes na superfície do sólido: a energia de ligação de 856,1 eV indica a presença do NiCl₂, precursor empregado na preparação, enquanto que a energia de 862,1 eV corresponde a fase NiO, esta última em quantidade muito menor em relação à primeira. Uma vez que catalisador de Ni/TiO₂ não passou por nenhum tratamento térmico

oxidativo, é plausível a presença predominante do precursor NiCl_2 na superfície desse catalisador. Para o catalisador $5\text{Ni}/\text{TiO}_2$ “usado” os resultados da Tabela 3.12 indicam que o níquel pode estar presente nas fases NiO e/ou Ni_2O_3 , o espectro XPS para este sólido é apresentado na Figura 3.8. A presença destes óxidos pode ser explicada considerando que o níquel se reduziria no meio reacional, sendo oxidado quando da exposição do catalisador usado ao oxigênio atmosférico. Para o catalisador novo e usado observa-se a presença do Ti apenas na forma do TiO_2 .

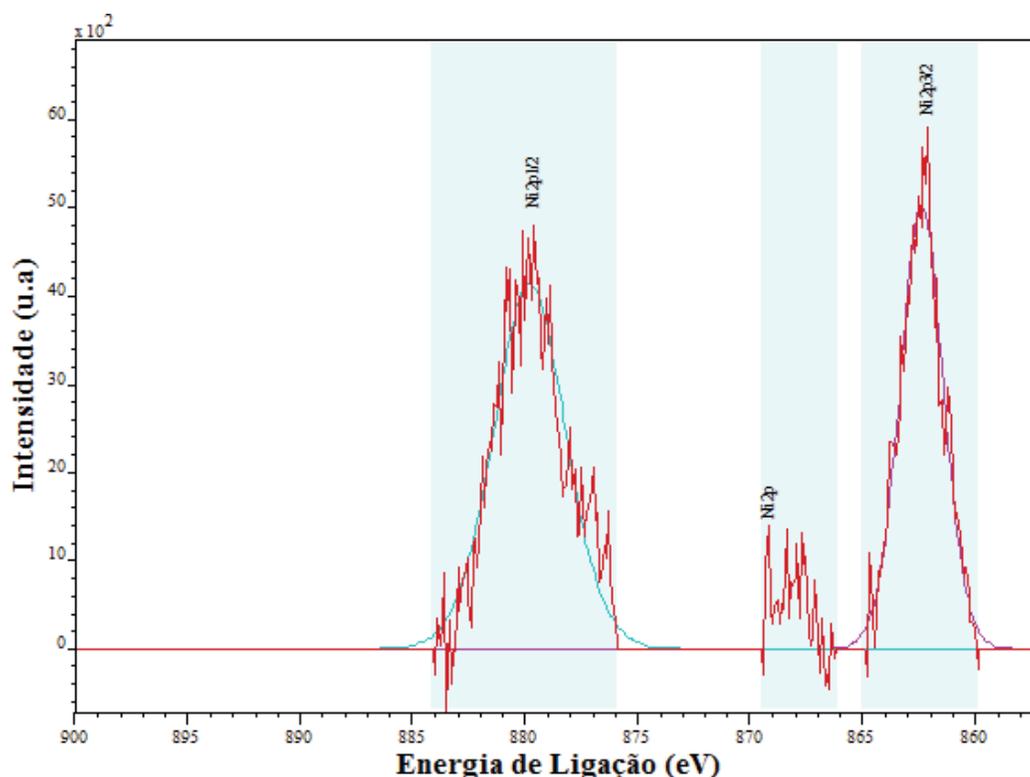


Figura 3.8 - Espectro XPS Ni 2p para o catalisador $5\text{Ni}/\text{TiO}_2$ “usado”

A análise dos resultados apresentados na Tabela 3.12 indicam que, para o catalisador monometálico de níquel, a razão Ni/Ti se manteve praticamente constante durante a aplicação do catalisador na reação. Este fato indica que não houve perda de metal para o meio reacional durante a reação.

3.4 ESTUDO DA DISPERSÃO E DO TAMANHO DE PARTÍCULA METÁLICA

3.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão

O estudo dos catalisadores através da microscopia eletrônica de transmissão teve como principal objetivo estimar o tamanho médio de partícula metálica dispersa sobre o suporte.

As imagens obtidas para os catalisadores monometálicos 5Ru/TiO₂ e 5Pd/TiO₂ “usados” são apresentadas nas Figura 3.9 e 3.10.

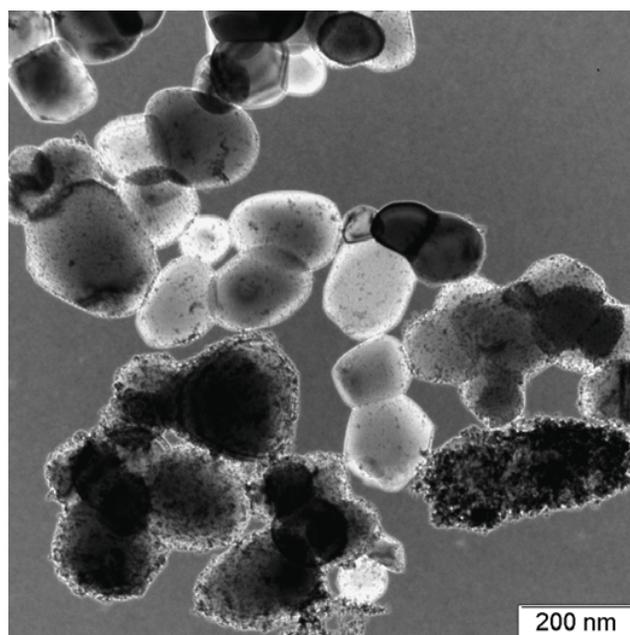


Figura 3.9 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador 5Ru/TiO₂ “usado”

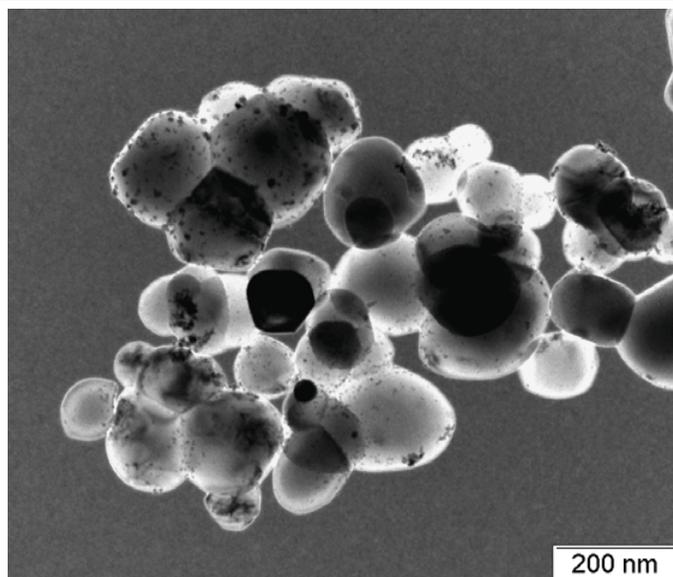


Figura 3.10 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador $5\text{Pd}/\text{TiO}_2$ “usado”

Para o catalisador $5\text{Ru}/\text{TiO}_2$ (Figura 3.9), observa-se pequenas partículas isoladas, no entanto, percebe-se a existência de aglomerados constituídos por diversas partículas unidas entre si. No caso do catalisador Pd/TiO_2 (Figura 3.10), observa-se uma grande população de pequenas partículas, distribuídas de maneira relativamente uniforme sobre a superfície do suporte.

Comparando-se os catalisadores bimetálicos $\text{Ru-Ni}/\text{TiO}_2$ e $\text{Pd-Ni}/\text{TiO}_2$ “usados”, verifica-se uma maior homogeneidade na distribuição das partículas sobre a superfície do suporte para o catalisador $2\text{Pd}_3\text{Ni}/\text{TiO}_2$ (Figura 3.12), enquanto o sólido $2\text{Ru}_3\text{Ni}/\text{TiO}_2$ (Figura 3.11) apresenta grandes aglomerados de partículas metálicas, o que leva a crer que o paládio tende a promover uma maior homogeneidade de distribuição das partículas de metal precursor sobre o suporte, enquanto o rutênio favorece a aglomeração. Tal comportamento referente ao rutênio também foi observado por SOARES NETO, 1998.

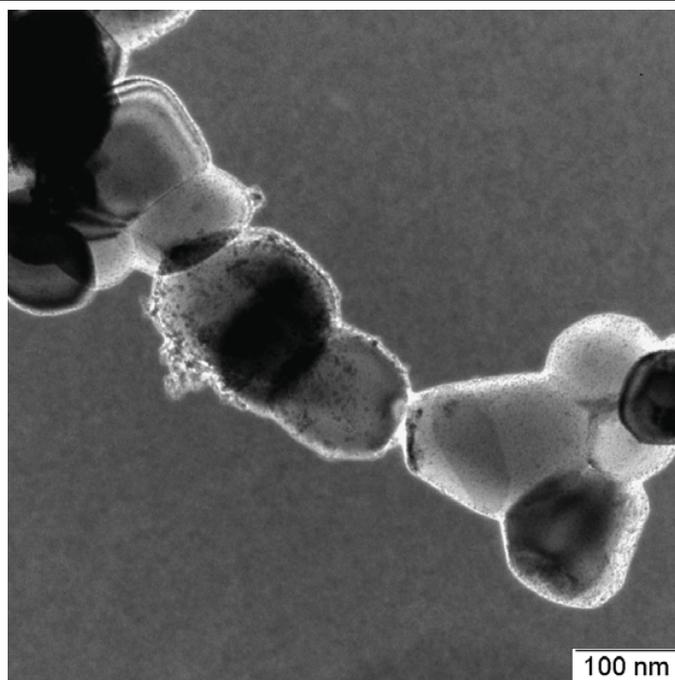


Figura 3.11 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador $2\text{Ru}_3\text{Ni}/\text{TiO}_2$ “usado”

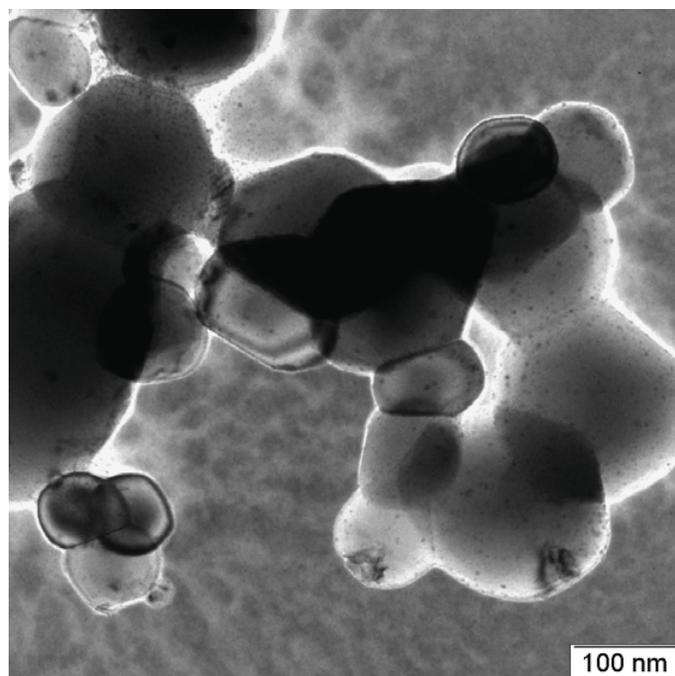


Figura 3.12 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador $2\text{Pd}_3\text{Ni}/\text{TiO}_2$ “usado”

O catalisador $2\text{Ru}_3\text{Ni}/\text{TiO}_2$ “usado” foi submetido à análise de microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de avaliar a homogeneidade de distribuição do metal ativo sobre o suporte catalítico empregado. A Figura 3.13 apresenta a micrografia para o sólido $2\text{Ru}_3\text{Ni}/\text{TiO}_2$ “usado”.

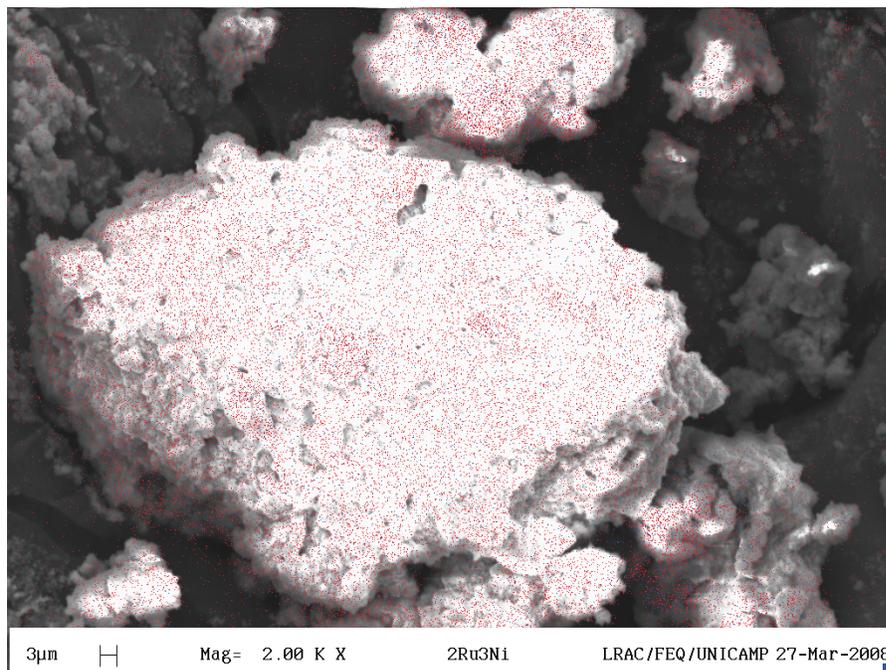


Figura 3.13 – Micrografia obtida para o catalisador $2\text{Ru}_3\text{Ni}/\text{TiO}_2$ “usado”

A análise da Figura 3.13 mostra uma homogeneidade da distribuição dos metais sobre o suporte catalítico, permite concluir, portanto, que o método de preparação dos catalisadores produziu sólidos com boa dispersão. Tal característica é altamente desejável em catalisadores, particularmente naqueles aplicados à hidrodessulfuração catalítica.

Os diâmetros médios das partículas metálicas dos catalisadores monometálicos $5\text{Ru}/\text{TiO}_2$ e $5\text{Pd}/\text{TiO}_2$ foram estimadas entre 2 e 3 nm, enquanto para os catalisadores bimetálicos estes valores se elevam para 5 ou 6 nm. Conforme citado na revisão bibliográfica realizada neste trabalho, um tamanho elevado de partícula metálica é desejável para catalisadores aplicados à hidrodessulfuração, uma vez que partículas metálicas maiores tendem a exibir uma maior resistência à desativação catalítica devido ao ataque por HCl. Portanto, pode haver uma vantagem na utilização de catalisadores bimetálicos para

reações de hidrodessorção, no que se refere à manutenção da atividade ao longo da reação.

3.5 ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES ATIVAS

A análise dos perfis de RTP (redução à temperatura programada) obtidos para alguns sistemas catalíticos avaliados permitiu obter informações sobre a formação das fases ativas dos catalisadores. A Figura 3.14 apresenta o perfil de redução para os catalisadores $5\text{Ru}/\text{TiO}_2$, $5\text{Ni}/\text{TiO}_2$ e $2\text{Ru}_3\text{Ni}/\text{TiO}_2$.

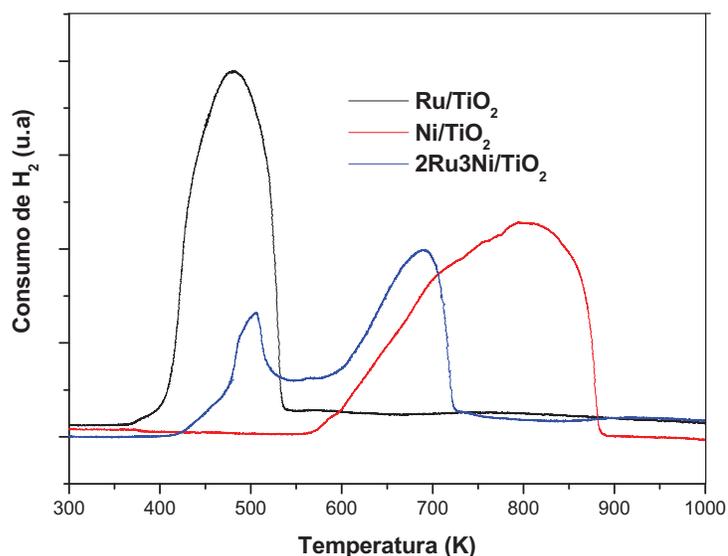


Figura 3.14 – Perfil de RTP para os catalisadores $5\text{Ru}/\text{TiO}_2$, $5\text{Ni}/\text{TiO}_2$ e $2\text{Ru}_3\text{Ni}/\text{TiO}_2$.

Observando-se inicialmente o perfil de RTP para o catalisador monometálico de rutênio na Figura 3.14, verifica-se a presença de um pico principal de consumo de hidrogênio, com máximo em torno de 470 K. Esse pico foi atribuído à redução do precursor cloreto de rutênio (ZONETTI et.al., 2006).

Em relação ao catalisador monometálico $5\text{Ni}/\text{TiO}_2$, o perfil RTP apresenta um pico largo de consumo de hidrogênio, cujo máximo está em torno de 800 K, com um ombro em torno de 650 K. Tal conjunto de picos é atribuído à redução do precursor NiCl_2 (cloreto de níquel), o que está de acordo com o observado por YAN et.al., 2003.

O perfil RTP para o catalisador bimetálico $2\text{Ru}_3\text{Ni}/\text{TiO}_2$, apresenta dois picos principais de consumo de hidrogênio: um situado a 500 K, que corresponderia à redução do

RuCl_3 , e o outro a aproximadamente 670 K, provavelmente relativo à redução do NiCl_2 . Verifica-se, portanto, que a redução do rutênio se torna mais difícil na presença do níquel, uma vez que esta redução ocorre a uma temperatura mais elevada em relação ao caso do catalisador monometálico de Ru/TiO_2 (470 K). Este efeito pode estar ligado ao bloqueio físico do RuCl_3 provocado pela presença do NiCl_2 no catalisador bimetálico. No entanto, o rutênio facilita a redução do níquel, provavelmente através da ativação catalítica do hidrogênio. Tais resultados permitem supor que o método de co-impregnação empregado para a preparação dos catalisadores bimetálicos, conduziu à formação de uma fase mista Ru-Ni, relativamente homogênea. Em condições reacionais, o hidrogênio presente no meio pode reduzir ambos os metais, levando a uma interação bimetálica Ru-Ni.

3.6 DESEMPENHOS CATALÍTICOS NA HIDRODESCLORAÇÃO DO PENTAFLUOROFENOL

Os desempenhos dos catalisadores estudados foram avaliados através da reação de hidrodesscoloração do pentafluorofenol em fase líquida. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Desempenhos catalíticos na hidrodesscoloração do pentafluorofenol

Tipos	Sólidos	Sal Precursor	$(-r_0)$ $\left(\frac{\mu\text{mol PCF}}{\text{gcat.min}}\right)$	$X_{\text{PCF}}(\%)$	$R_F(\%)$	$R_C(\%)$
Suportes	TiO ₂	-----	3	10	10	0
	Al ₂ O ₃	-----	0	0	0	0
Monometálicos de Ni e Fe	5Ni/TiO ₂	NiCl ₂ .6H ₂ O	980	74	62	12
	5Fe/TiO ₂	FeCl ₃ .6H ₂ O	73	38	38	0
	5Fe/Al ₂ O ₃	FeCl ₃ .6H ₂ O	130	48	48	0
Monometálicos de Ru	5Ru/TiO ₂	RuCl ₃ .xH ₂ O	1.076	100	0	100
	5Ru/TiO ₂ (A)	RuCl ₃ .xH ₂ O	70	25	5	20
	5Ru/Al ₂ O ₃	RuCl ₃ .xH ₂ O	890	100	0	100
Monometálicos de Pd	1Pd/TiO ₂	PdCl ₂	680	62	49	13
	3Pd/TiO ₂	PdCl ₂	620	89	89	0
	5Pd/TiO ₂	PdCl ₂	700	93	93	0
	5Pd/TiO ₂ (R)	PdCl ₂	700	35	28	7
	5Pd/TiO ₂ (P)	H ₂ PdCl ₄	350	64	33	31
	5Pd/Al ₂ O ₃	PdCl ₂	840	100	43	57
Bimetálico de Ru-Pd	1Ru4Pd/TiO ₂	RuCl ₃ .xH ₂ O H ₂ PdCl ₄	150	100	0	100
Bimetálicos de Ru-Ni	3Ru2Ni/TiO ₂	RuCl ₃ .xH ₂ O NiCl ₂ .6H ₂ O	765	100	0	100
	2Ru3Ni/TiO ₂	RuCl ₃ .xH ₂ O NiCl ₂ .6H ₂ O	345	100	0	100
	1Ru4Ni/TiO ₂	RuCl ₃ .xH ₂ O NiCl ₂ .6H ₂ O	454	100	0	100
Bimetálicos de Pd-Ni	3Pd2Ni/TiO ₂	H ₂ PdCl ₄ NiCl ₂ .6H ₂ O	540	98	73	25
	2Pd3Ni/TiO ₂	H ₂ PdCl ₄ NiCl ₂ .6H ₂ O	205	100	57	43
	2Pd3Ni/TiO ₂	PdCl ₂ NiCl ₂ .6H ₂ O	366	100	63	37
Bimetálico de Pd-Fe	2Pd3Fe/TiO ₂	PdCl ₂ FeCl ₃ .6H ₂ O	690	85	85	0

$(-r_0)$ → taxa inicial de hidrodesscoloração do pentafluorofenol

X_{PCF} → conversão de pentafluorofenol após 3 horas de reação

R_F → rendimento de fenol após 3 horas de reação

R_C → rendimento de ciclohexanol após 3 horas de reação

A= Meio reacional ácido (sem NaOH)

P=Precursor H₂PdCl₄

R=Ativado

3.6.1 Taxa de reação dos suportes empregados

Com o intuito de avaliar a taxa de reação nos suportes, foram realizados testes catalíticos em branco.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3.13, verifica-se que a titânia apresenta uma taxa de reação relativamente pequena, da ordem de 3 $\mu\text{molPCF/gcat.min}$, mostrando-se seletiva somente à formação de fenol. Por sua vez a alumina não apresenta nenhuma atividade catalítica própria, para as condições reacionais avaliadas. De acordo com a literatura (VAIDYA, 2004), a pequena taxa de reação apresentada pela titânia pode estar relacionada à forma cristalina utilizada, uma vez que a fase anatase possui propriedades catalíticas superiores às fases rutilo e brookita, devido ao arranjo cristalino dos sólidos. No que se refere à α -alumina, esta possui como característica física principal uma reduzida área superficial, assim como a titânia utilizada. O Al_2O_3 é um forte ácido de Lewis, o que, segundo a literatura (PADMASRI et. al., 2004), favorece o ataque por HCl e a deposição de resíduo de carbono sobre a superfície do sólido. O comportamento observado confirma o descrito na literatura quanto à maior estabilidade da TiO_2 no meio reacional frente à alumina (DA SILVA, 2004).

3.6.2 Desempenho dos catalisadores monometálicos

No caso dos catalisadores monometálicos estudados, os resultados da Tabela 3.13 revelam que o catalisador 5Ni/ TiO_2 apresenta atividade inicial relativamente elevada. Além disso, conduz à uma expressiva conversão final (74%), sendo seletivo ao fenol (62%) com pequena formação de cicloexanol (12%). Já o catalisador 5Fe/ TiO_2 apresenta uma baixa atividade catalítica, além de uma reduzida conversão final (38%), apresentando-se totalmente seletivo à formação de fenol.

Dentre todos os catalisadores monometálicos avaliados, o sólido 5Ru/ TiO_2 apresenta a maior atividade catalítica, acompanhada por uma conversão total de pentaclorofenol, sendo exclusivamente seletivo ao cicloexanol. Por sua vez, o catalisador 5Pd/ TiO_2 preparado com o precursor PdCl_2 , apresenta uma atividade catalítica inicial menor que a do sólido 5Ni/ TiO_2 , porém com maior conversão final (93%) e mostrando-se exclusivamente seletivo ao fenol, conforme observado por ZONETTI (2007).

A Figura 3.16 apresenta a evolução da composição do meio reacional em função do tempo de reação para o catalisador 5Pd/ TiO_2 . Conforme se pode observar, não há formação de cicloexanol em nenhum momento da reação. Em relação ao catalisador

5Ru/TiO₂ (Figura 3.15), verifica-se uma elevada atividade catalítica e a total conversão do pentaclorofenol em apenas 60 minutos de reação. Tal resultado está de acordo com a literatura, onde se afirma que o paládio preserva as insaturações da molécula de pentaclorofenol, enquanto o rutênio promove a total hidrogenação.

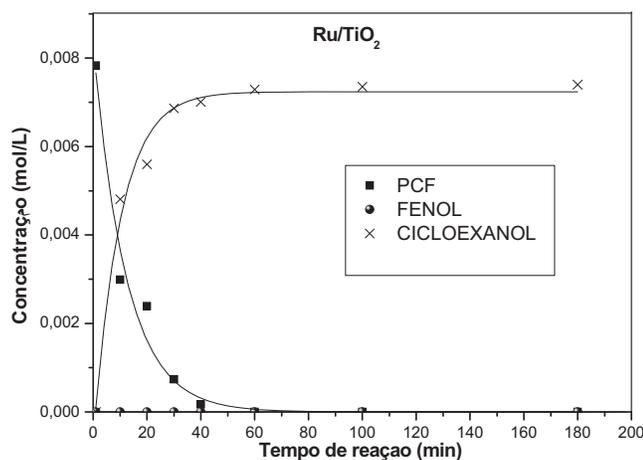


Figura 3.15 – Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador 5Ru/TiO₂

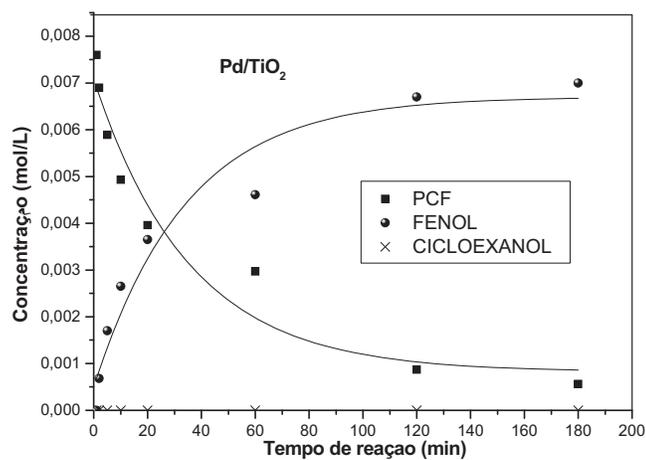


Figura 3.16 – Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador 5Pd/TiO₂

3.6.2.1 Efeitos da natureza do precursor de paládio

Com o objetivo de estudar o efeito do precursor metálico no desempenho dos catalisadores de paládio, foram avaliados dois precursores distintos, o H_2PdCl_4 e o PdCl_2 .

Para o catalisador $5\text{Pd}/\text{TiO}_2$, observa-se um grande efeito do precursor metálico utilizado na síntese desse catalisador. Quando o precursor utilizado é o H_2PdCl_4 , os resultados da Tabela 3.13 mostram que o catalisador $5\text{Pd}/\text{TiO}_2(\text{P})$ apresenta metade da atividade catalítica que o sólido $5\text{Pd}/\text{TiO}_2$ preparado com PdCl_2 . Além disso, observa-se a diminuição da seletividade de fenol, com aparecimento de cicloexanol e diminuição significativa da conversão final.

Tal fato pode estar ligado ao maior teor de cloro no precursor H_2PdCl_4 e/ou ao fato de que a síntese do catalisador $5\text{Pd}/\text{TiO}_2(\text{P})$ é realizada através da adição de uma solução desse precursor em ácido clorídrico. Conforme literatura (DA SILVA, 2004), uma maior quantidade de cloro na superfície do sólido final induz à desativação do catalisador, assim como a exposição do metal ao meio agressivo contendo HCl .

3.6.2.2 Efeitos do teor de paládio

A quantidade de metal no catalisador também mostra influência sobre o desempenho catalítico dos catalisadores monometálicos de paládio. De acordo com os resultados da Tabela 3.13, ao aumentar a quantidade de metal no catalisador Pd/TiO_2 observa-se que a atividade catalítica inicial pouco se altera, no entanto tem-se um aumento da conversão final de pentaclorofenol bem como do rendimento de fenol (Figura 3.17). Contudo, quando se aumenta a quantidade de metal ativo de 3% para 5%, o ganho em conversão e rendimento não é tão significativo. Tal fato leva a crer que existe um limite econômico para a adição de paládio ao catalisador de Pd/TiO_2 , a partir do qual o ganho em desempenho catalítico não compensaria o aumento do custo de adição do metal nobre. Para baixos teores do metal ativo (menores que 3% em massa), observa-se uma diminuição na seletividade de fenol do catalisador Pd/TiO_2 . Este comportamento pode estar relacionado ao maior tamanho de partícula metálica formado durante a reação, quando se utiliza maiores quantidades de metal no catalisador, uma vez que partículas metálicas maiores apresentam maior resistência à desativação por HCl (DA SILVA, 2004).

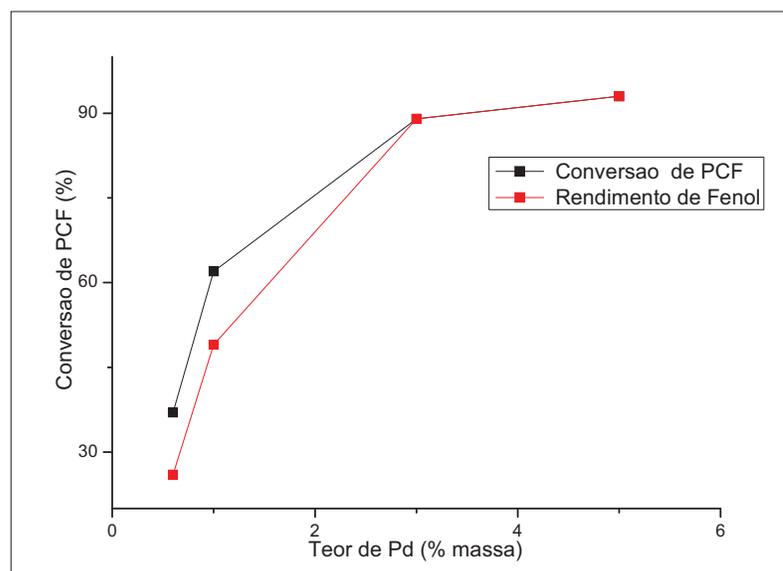


Figura 3.17 – Efeitos do teor de metal sobre o desempenho catalítico do catalisador Pd/TiO₂ *

*O ponto correspondente ao catalisador 0,6% de Pd/TiO₂ foi obtido por ZONETTI (2007), que trabalhou sob as mesmas condições experimentais.

3.6.2.3 Efeitos da natureza do suporte

Os resultados da Tabela 3.13 também permitem inferir os efeitos da natureza do suporte sobre o comportamento dos catalisadores avaliados. Para o catalisador monometálico de ferro, observa-se um significativo aumento da atividade catalítica inicial quando se utiliza a alumina como suporte, em relação à titânia. No entanto, para o catalisador monometálico de rutênio verifica-se um comportamento contrário, ou seja, menor atividade catalítica inicial com Ru/Al₂O₃ em relação a Ru/TiO₂. Já para o catalisador monometálico de paládio, a adoção de alumina como suporte catalítico conduz a um aumento da atividade catalítica, assim como observado para o catalisador monometálico de ferro, porém o catalisador Pd/Al₂O₃ se mostrou pouco seletivo ao fenol (43%), com relação ao sólido Pd/TiO₂ (93%).

Estes resultados sugerem a existência de uma interação entre o metal ativo e o suporte dos catalisadores aplicados à hidrodesscloração do pentaclorofenol que é dependente da natureza do metal e do suporte. Para o ferro a substituição da titânia pela alumina como suporte foi acompanhado de uma elevação na conversão de pentaclorofenol e a total

seletividade ao fenol foi mantida. O mesmo não se observa para o caso do paládio uma vez que a utilização da alumina como suporte promoveu a conversão total do reagente, mas reduziu de forma significativa a seletividade em relação ao fenol. Como as características físicas dos suportes utilizados foram similares, o comportamento observado deve estar relacionado às diferentes propriedades químicas dos suportes. Segundo LÓPEZ et. al., (2008), a desativação de catalisadores suportados em alumina está relacionada com o ataque do óxido por HCl, que levaria a um aumento na acidez da superfície catalítica, uma vez que cloretos de alumínio são fortes ácidos de Lewis, o que poderia favorecer a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador, levando à desativação ou modificação de sítios ativos, o que poderia explicar o comportamento observado.

3.6.2.4 Efeito da presença de HCl no meio reacional

Um teste catalítico foi realizado modificando-se o meio reacional através da retirada da base (NaOH) do mesmo, com o intuito de observar os efeitos do ácido clorídrico sobre o desempenho catalítico. Optou-se por conduzir esse teste com o catalisador 5Ru/TiO₂, uma vez que este sólido apresentou a maior atividade catalítica dentre todos os catalisadores testados. Os resultados obtidos nesse teste são apresentados na Figura 3.18.

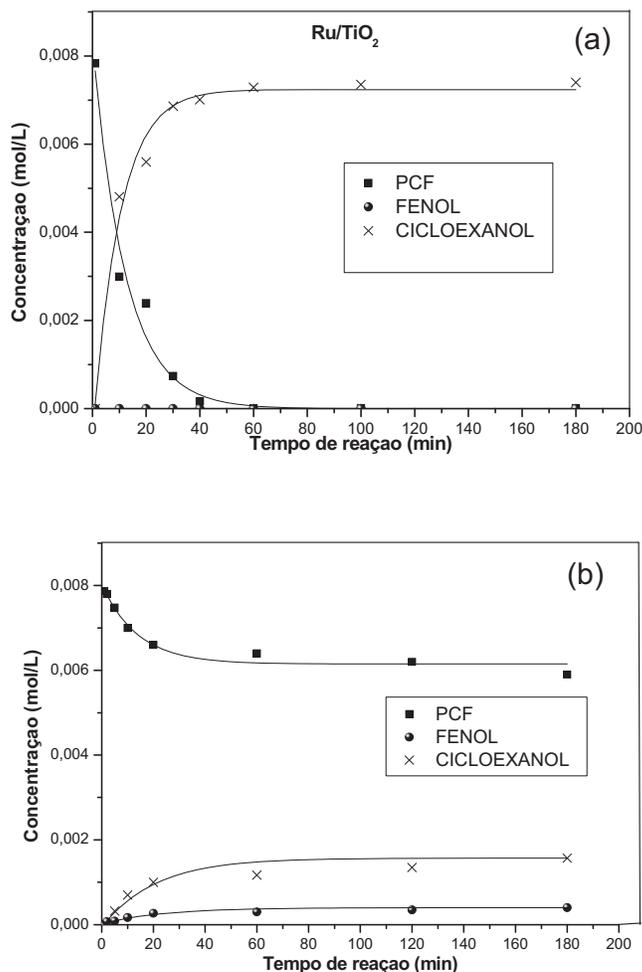


Figura 3.18 – Efeito da presença do NaOH ao meio reacional para o catalisador 5Ru/TiO₂:
(a)-com adição de NaOH, (b)- sem NaOH

Com relação ao teste padrão conduzido sem a presença de NaOH no meio reacional (Figura 3.18b), observa-se uma drástica diminuição da atividade catalítica inicial, bem como da conversão final e do rendimento de ciclohexanol. De acordo com a literatura (KIM et.al., 2006), a presença de HCl no meio reacional desativa o catalisador, o que pode ser claramente constatado através do resultado obtido. Tal desativação, conforme descrito na revisão da literatura realizada para o presente estudo está ligada à deterioração dos sítios ativos pelo ácido halogenado, além disso, pode haver deposição de cloro sobre os sítios ativos do catalisador.

3.6.2.5 Efeitos da temperatura de pré-ativação para catalisadores de Pd

ZONETTI (2007) estudou o efeito da ativação sobre o desempenho de catalisadores monometálicos de paládio empregados na hidrodesscloração do pentaclorofenol. A autora conclui que a redução sob H_2 conduzida a temperaturas moderadas (573 K), é prejudicial ao desempenho do catalisador, diminuindo a atividade catalítica inicial, bem como a conversão final de pentaclorofenol. Nesse contexto, um teste com o catalisador 5Pd/TiO₂ foi realizado, tendo-se reduzido o mesmo à temperatura ambiente, antes de aplicar este sólido na reação de hidrodesscloração. Os resultados indicaram não haver influência da redução sobre a atividade catalítica inicial. Porém, verificou-se que há uma diminuição expressiva da conversão final de pentaclorofenol e do rendimento de fenol. Tal comportamento reforça a hipótese de que, para reações de hidrodesscloração, os sítios ativos se formariam durante a reação e, portanto, a ativação prévia prejudicaria este processo.

Alguns autores (GOLUBINA et al.(2006)) sugerem que os sítios ativos para reações de hidrodesscloração dependem de um equilíbrio entre o metal reduzido e o íon metálico na superfície do catalisador. Desta forma, a pré-ativação seria prejudicial ao desempenho catalítico, uma vez que todo o metal já estaria reduzido antes da reação. Contudo, os resultados obtidos indicam haver um efeito da temperatura de redução para os catalisadores de paládio, uma vez que a diminuição da temperatura de redução provocou menores danos às propriedades catalíticas do sólido, em relação aos efeitos observados por ZONETTI (2007).

3.6.3 Desempenho dos catalisadores bimetálicos

3.6.3.1 Catalisador bimetálico à base de metais nobres Pd-Ru

De acordo com os resultados da Tabela 3.13, a associação Pd-Ru, promovida no catalisador 4Pd1Ru/TiO₂, conduz a uma expressiva redução da atividade catalítica inicial em relação ao observado para os catalisadores monometálicos 5Pd/TiO₂ e 5Ru/TiO₂. Contudo, a seletividade e a conversão finais desse catalisador são iguais às obtidas com o sólido monometálico de Ru.

A evolução da composição do meio reacional, obtida para o catalisador 4Pd1Ru/TiO₂, é apresentada na Figura 3.19.

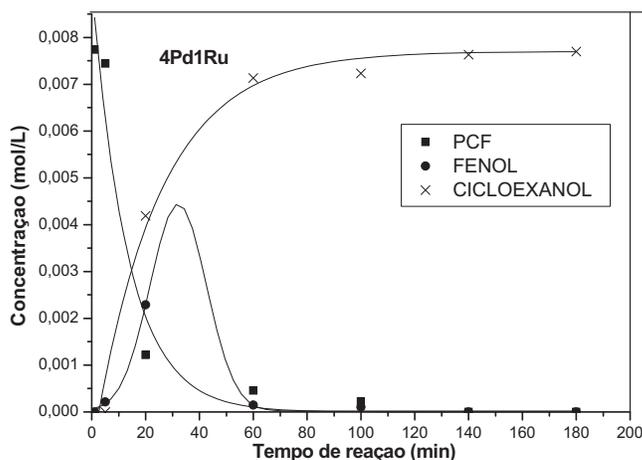


Figura 3.19 - Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador 4Pd1Ru/TiO₂

Os resultados indicam que o catalisador de Ru-Pd não é exclusivamente seletivo ao cicloexanol ao longo da reação, como o observado com o sólido monometálico 5Ru/TiO₂ (Figura 3.15). Neste caso, verifica-se a formação de fenol no início da reação o qual é posteriormente convertido à cicloexanol. Este comportamento observado para sistemas catalíticos Ru-Pd também foi descrito por ZONETTI (2007), para maiores teores de rutênio. Portanto a adição de pequena quantidade de rutênio ao catalisador de Pd/TiO₂ é suficiente para torná-lo altamente seletivo ao cicloexanol. Tal fato pode estar ligado aos resultados obtidos com as análises de composição superficial dos catalisadores (Tabela 3.8), que indicam um enriquecimento da superfície catalítica com o rutênio em detrimento da quantidade de paládio na superfície do suporte.

3.6.3.2 Efeitos da adição de Ni ao catalisador de Ru/TiO₂

Os resultados da Tabela 3.13 indicam que a adição de níquel aos catalisadores de rutênio provoca inicialmente uma diminuição da atividade catalítica inicial, que passa por um mínimo para 3% de Ni, e tende a aumentar novamente, conforme ilustrado na Figura 3.20.

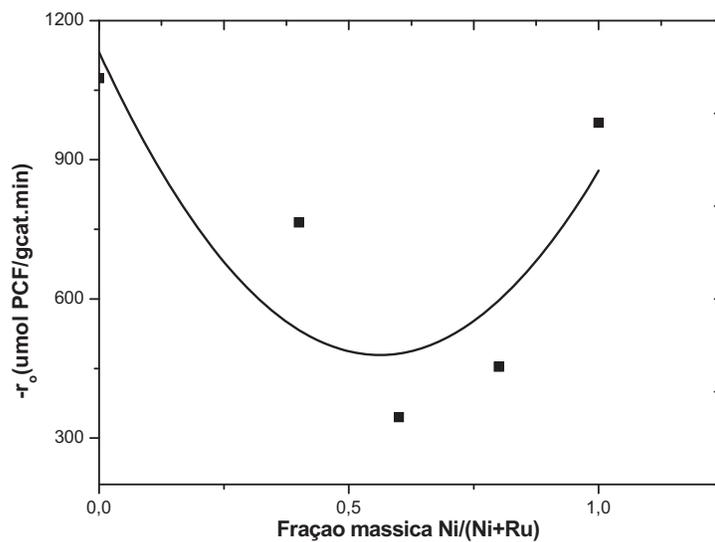


Figura 3.20 – Efeito do teor de Ni sobre a atividade do catalisador Ru-Ni/TiO₂

Contudo a conversão e a seletividade de cicloexanol finais são mantidas em 100% ainda com a adição de 4% de níquel ao catalisador. A Figura 3.21 apresenta a distribuição dos componentes do meio reacional ao longo do tempo para os catalisadores bimetálicos de rutênio e níquel.

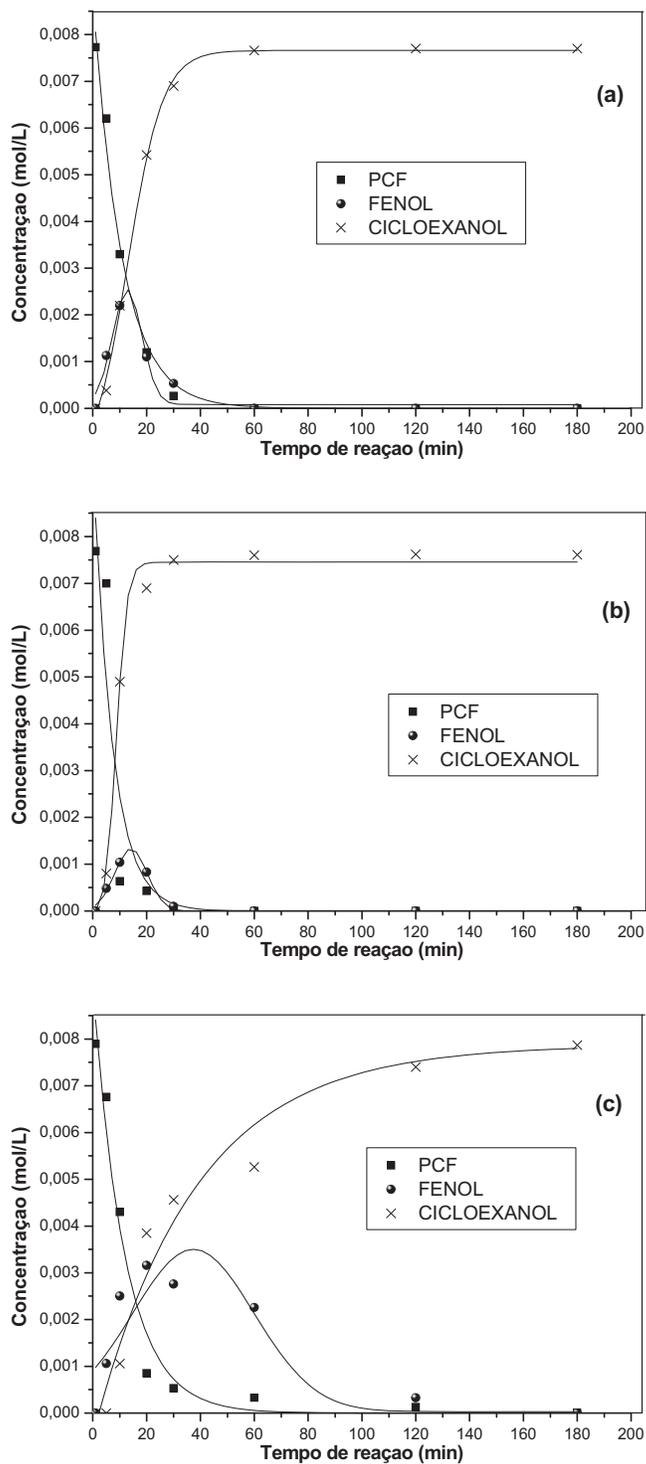


Figura 3.21 - Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador Ru-Ni:
 (a) 3Ru₂Ni/TiO₂, (b) 2Ru₃Ni/TiO₂, (c) 1Ru₄Ni/TiO₂.

Para todos os catalisadores de Ru-Ni/TiO₂, observa-se a formação de fenol no início da reação, particularmente para o catalisador bimetálico com maior teor de níquel (Figura 3.21). O fenol formado inicialmente é posteriormente hidrogenado à cicloexanol, que é o único produto ao final das três horas de reação. Assim como o observado para o sistema Ru-Pd a presença de pequena quantidade de rutênio no catalisador é suficiente para tornar o mesmo altamente seletivo ao cicloexanol.

3.6.3.3 Efeitos da adição de Ni aos catalisadores de Pd/TiO₂

Nos catalisadores de paládio, a adição do níquel apresenta um efeito semelhante ao observado para a adição de Ni aos catalisadores de Ru/TiO₂, no que se refere à atividade catalítica inicial. Conforme se pode observar na Figura 3.22, a atividade passa por um mínimo, para 3% de níquel no catalisador de 2Pd3Ni/TiO₂(PdCl₂), voltando a aumentar para 100% de níquel no catalisador (sólido 5Ni/TiO₂).

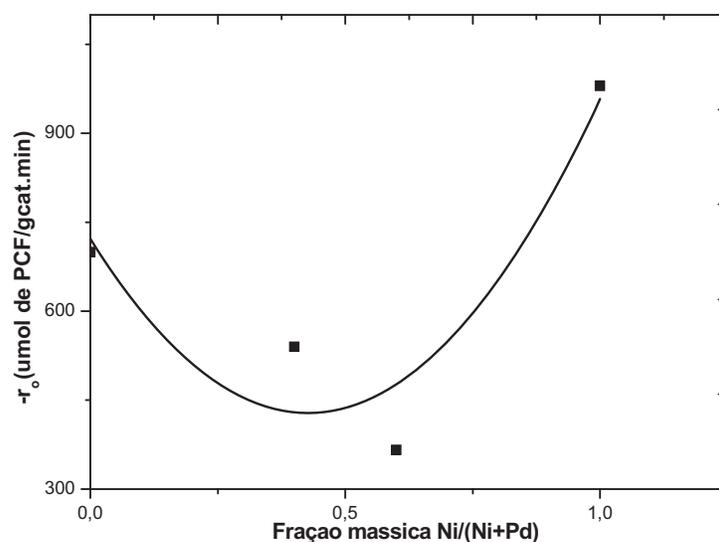


Figura 3.22 - Efeito do teor de Ni sobre a atividade do catalisador Pd-Ni/TiO₂

Por outro lado a adição de níquel ao catalisador de Pd/TiO₂ eleva ligeiramente a conversão final do catalisador, apesar de diminuir o rendimento de fenol com formação significativa de cicloexanol em relação ao catalisador monometálico de paládio.

A Figura 3.23 apresenta a evolução da composição do meio reacional ao longo da reação, para os catalisadores bimetálicos Pd-Ni/TiO₂. Observa-se que quando o precursor

metálico é o H_2PdCl_4 o fenol formado ao longo da reação não é hidrogenado a cicloexanol, permanecendo numa concentração constante, por outro lado quando o precursor é o PdCl_2 há a formação de fenol que posteriormente é hidrogenado a cicloexanol, assim como o observado para o sistema Ru-Ni. No caso do catalisador bimetálico $2\text{Pd}3\text{Ni}/\text{TiO}_2$ percebe-se um efeito significativo da natureza do sal precursor sobre as propriedades catalíticas. Para o precursor H_2PdCl_4 tem-se uma menor atividade catalítica inicial que com o precursor PdCl_2 , como observado para o catalisador de Pd/TiO_2 . Por outro lado, a natureza do sal precursor tem pouco efeito sobre a conversão final e seletividade do catalisador $2\text{Pd}3\text{Ni}/\text{TiO}_2$.

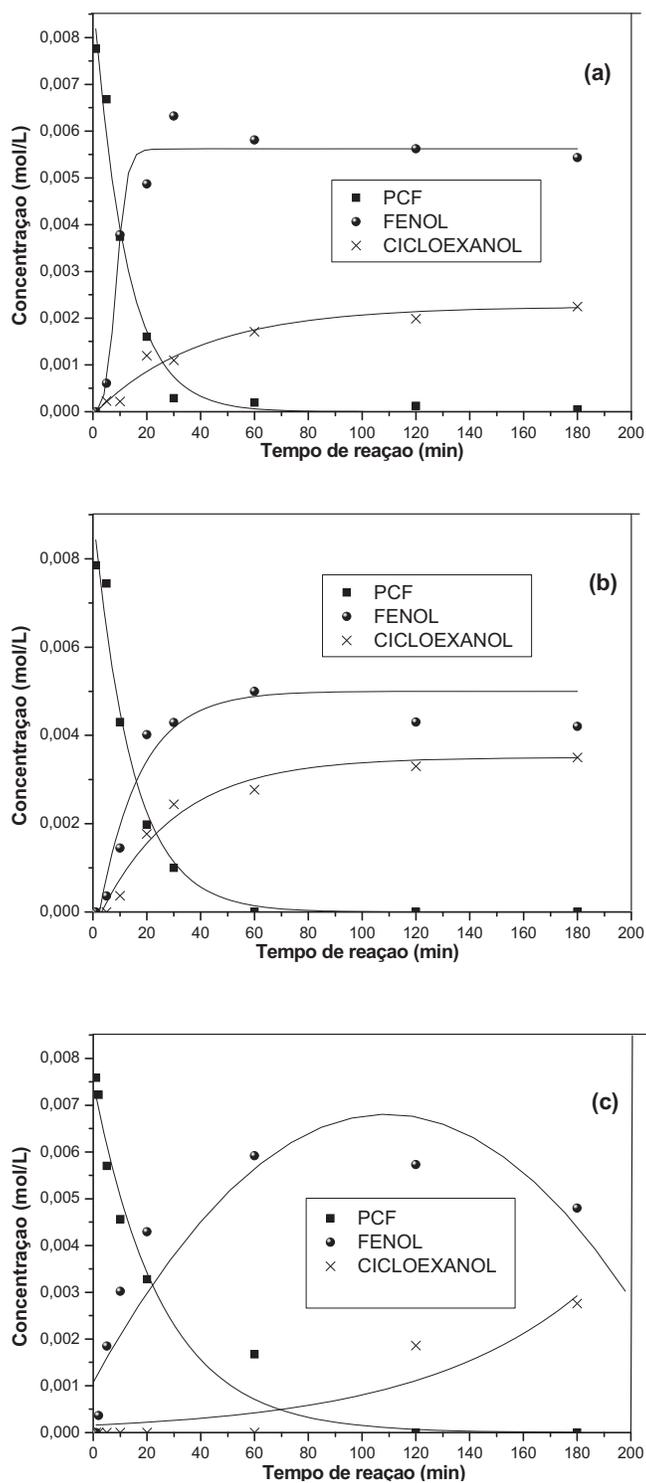


Figura 3.23 - Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador Pd-Ni:

(a) 3Pd2Ni/TiO₂, (b) 2Pd3Ni/TiO₂, (c) 2Pd3Ni/TiO₂ (PdCl₂)

3.6.3.4 Efeitos da adição de Fe ao catalisador de Pd/TiO₂

O ferro foi avaliado como aditivo ao catalisador de paládio, para efeito de comparação com o níquel. Os resultados da Tabela 3.13 mostram que a adição de ferro ao catalisador de paládio produz alterações pouco significativas na atividade catalítica inicial, na conversão final de pentaclorofenol e no rendimento de fenol do catalisador, com relação ao sistema 5Pd/TiO₂. Comparando-se o catalisador 2Pd3Fe/TiO₂ com o catalisador 3Pd/TiO₂, observa-se que a atividade catalítica inicial desses sólidos, expressa por unidade de massa total de catalisador, são muito próximas (690 e 620 μmol de PCF/gcat.min, respectivamente). No entanto, quando se compara a atividade catalítica por massa de paládio presente no sólido, o valor da atividade catalítica do sólido bimetálico 2Pd3Fe/TiO₂ é aproximadamente o dobro do valor obtido para o catalisador monometálico 3Pd/TiO₂, cabe ressaltar ainda que a conversão final e o rendimento de fenol são muito próximos. A Figura 3.24 apresenta a evolução da composição do meio reacional ao longo da reação, para o catalisador bimetálico 2Pd3Fe/TiO₂.

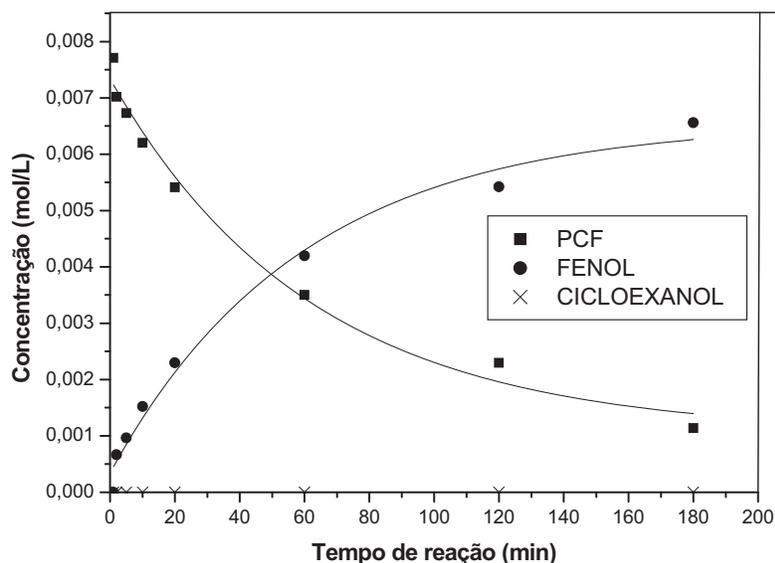


Figura 3.24 – Composição do meio reacional ao longo da reação para o catalisador 2Pd3Fe/TiO₂

Para efeito de comparação, a Figura 3.25 apresenta o resultado de uma estimativa para a conversão e o rendimento de fenol que seriam obtidos para um catalisador monometálico contendo 2% de Pd (2Pd/TiO₂). De acordo com essa estimativa, um

catalisador monometálico 2Pd/TiO₂ apresentaria uma conversão final de cerca de 80% e um rendimento de fenol de aproximadamente 75%. Assim sendo, o catalisador 2Pd3Fe/TiO₂ apresentaria conversão maior (85%) e um rendimento de fenol mais elevado (85%), sendo exclusivamente seletivo ao fenol (Figura 3.24). Desta forma, fica evidente o efeito positivo da adição de ferro ao catalisador de paládio, tanto no que se refere à conversão quanto à seletividade de fenol.

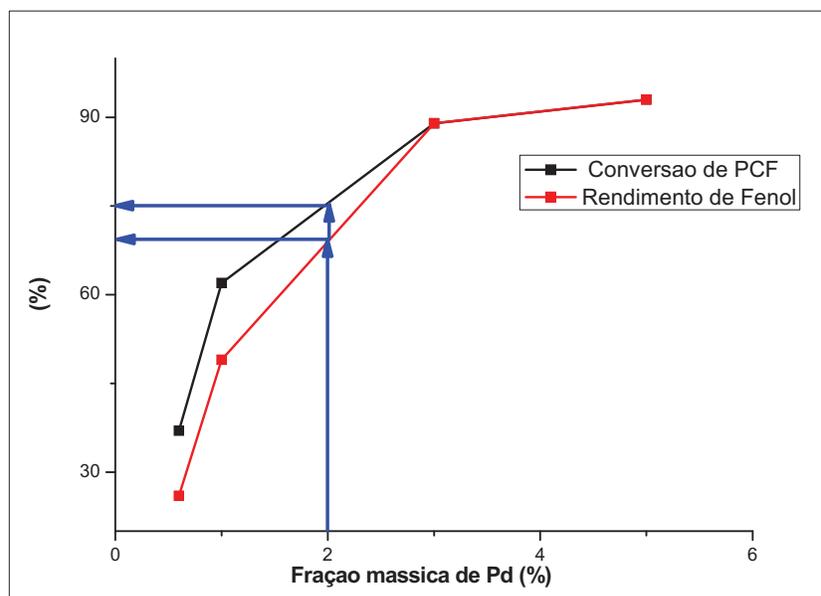


Figura 3.25 – Estimativa do desempenho para um catalisador de 2Pd/TiO₂*

*O ponto correspondente ao catalisador 0,6% de Pd/TiO₂ foi obtido por ZONETTI (2007), que trabalhou sob as mesmas condições experimentais.

GOLUBINA et al.(2006) apresentaram evidências dos efeitos positivos da adição de ferro à catalisadores de paládio aplicados à hidrodescloração de hexaclorobenzeno em fase líquida. Segundo os autores, a adição de Fe ao catalisador de Pd aumenta a atividade catalítica e produz uma maior conversão do substrato. Tal comportamento, segundo os autores, estaria ligado a um menor tamanho de partícula metálica quando da adição de ferro ao catalisador, o que sabidamente tende a elevar a atividade catalítica.

Os resultados obtidos revelam que o ferro é um interessante substituto para o paládio, tendo em vista seu custo reduzido frente ao metal nobre, possibilitando uma redução de cerca de 1/3 da quantidade do metal nobre no catalisador.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo permitiram observar efeitos marcantes da adição de Ni e Fe aos catalisadores à base de Pd e Ru, empregados na hidrodesscloração do pentaclorofenol em fase líquida. Além disso, pode-se avaliar também a influência da natureza dos suportes TiO_2 e Al_2O_3 e do tipo de sal precursor para o Pd (PdCl_2 e H_2PdCl_4).

Enquanto o suporte Al_2O_3 é completamente inativo para a reação de interesse, o sólido TiO_2 apresenta uma baixa atividade catalítica, levando à formação de pequenas quantidades de fenol. Para o catalisador monometálico de Fe, o suporte Al_2O_3 conduz a uma maior atividade que o suporte TiO_2 , juntamente com um ligeiro aumento da seletividade de fenol. Já para o catalisador monometálico de Ru, observa-se um efeito contrário, ou seja, uma maior atividade com o suporte TiO_2 . Por sua vez, o catalisador monometálico de Pd apresenta uma maior atividade quando suportado em Al_2O_3 , mas perde a elevada seletividade de fenol observada com Pd/ TiO_2 .

Os resultados das análises de XPS e de MEV-EDX revelam que não há perdas significativas de metal durante a reação com os catalisadores monometálicos de Ni/ TiO_2 , Pd/ TiO_2 e Ru/ TiO_2 . As imagens obtidas com MET mostram uma tendência de aglomeração das partículas de rutênio ao longo da reação, contrariamente ao observado para o catalisador de Pd/ TiO_2 .

Dentre os catalisadores monometálicos estudados, o catalisador de Ni/ TiO_2 se mostra muito mais ativo que o catalisador de Fe/ TiO_2 , sendo ambos seletivos para a obtenção de fenol. Já no caso dos metais nobres, o sistema de Ru/ TiO_2 é um pouco mais ativo do que o catalisador de Ni/ TiO_2 , mostrando-se totalmente seletivo para a produção de cicloexanol. Por outro lado, o catalisador de Pd/ TiO_2 , altamente seletivo para a produção de fenol, é menos ativo que os catalisadores de Ni/ TiO_2 e Ru/ TiO_2 . Tem-se, portanto, a seguinte ordem para a atividade catalítica inicial: Ru/ $\text{TiO}_2 \approx$ Ni/ $\text{TiO}_2 >$ Pd/ $\text{TiO}_2 \gg$ Fe/ TiO_2 .

O aumento do teor do metal no catalisador monometálico de Pd/ TiO_2 , desde 1 % até 5 % em massa de Pd, aumenta a conversão do pentaclorofenol, bem como o rendimento de fenol. A redução prévia sob H_2 desse catalisador de Pd/ TiO_2 diminui a conversão de pentaclorofenol, assim como a seletividade de fenol.

A natureza do sal precursor tem forte influência sobre o desempenho catalítico do catalisador monometálico de Pd/ TiO_2 . O sal de PdCl_2 conduz a um catalisador mais ativo

que o precursor H_2PdCl_4 , o qual diminui a elevada seletividade de fenol do catalisador Pd/TiO₂, tendo-se uma formação considerável de cicloexanol, este resultado foi confirmado para o catalisador 2Pd3Ni/TiO₂.

No caso dos catalisadores bimetálicos, verifica-se que a adição de pequena quantidade de Ru ao catalisador de Pd é suficiente para tornar o sólido totalmente seletivo à cicloexanol. Por outro lado, a adição de Ni aos sólidos de Ru/TiO₂ e Pd/TiO₂ provoca um aumento no tamanho de partícula metálica, o que pode aumentar a resistência dos catalisadores à desativação. Em particular, a adição de Ni ao catalisador de Ru/TiO₂ dificulta a redução do metal nobre, enquanto que este, por sua vez, facilita a redução do metal básico.

Na hidrodesscloração do pentaclorofenol, a adição de Ni ao catalisador de Ru/TiO₂ diminui a atividade catalítica inicial com relação aos sólidos monometálicos de Ni/TiO₂ e Ru/TiO₂. No entanto, a elevada seletividade de cicloexanol é mantida, possibilitando, portanto, uma diminuição do custo do catalisador sem perda de seletividade.

Já a adição de uma pequena quantidade de Ni ao catalisador de Pd/TiO₂ (catalisador 3% Pd e 2% Ni) promove um aumento da atividade catalítica, da conversão final de pentaclorofenol e do rendimento de fenol. No entanto, teores mais elevados deste metal básico (2% Pd e 3% Ni) diminuem significativamente a atividade catalítica e o rendimento de fenol. Os resultados de XPS indicam que nos catalisadores bimetálicos de Pd-Ni/TiO₂ apenas parte do Pd se encontra reduzido após a reação de hidrodesscloração. Por outro lado, a presença de óxidos de Ni na superfície do catalisador de Pd-Ni/ TiO₂ usado (após empregado na reação) sugere que uma parte do Ni pode ser reduzida durante a reação, sendo oxidada quando da exposição do catalisador ao ar atmosférico.

Por sua vez, a adição de Fe ao catalisador de paládio Pd/TiO₂ praticamente não altera a atividade catalítica inicial observada para os catalisadores monometálicos de Pd. No entanto, promove um aumento efetivo da atividade em relação à quantidade de massa de Pd no sólido de Pd-Fe/TiO₂, preservando a elevada conversão e a seletividade de fenol. Assim, é possível uma redução de 33 % da quantidade de metal nobre no catalisador, sem prejuízo do desempenho catalítico. Os resultados de XPS indicam que apenas parte do Pd é reduzido no catalisador de Pd-Fe/TiO₂ durante a reação. A presença de FeO na superfície do catalisador de Pd-Fe/TiO₂ usado (após empregado na reação) sugere que uma parte do Fe pode ser reduzida durante a hidrodesscloração, sendo oxidada pela exposição ao ar atmosférico.

Pelo exposto, pode-se concluir que o ferro é um aditivo mais promissor aos catalisadores de Pd do que o níquel, para a reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol em fase líquida, quando se deseja maximizar o fenol. Além de uma elevada conversão e seletividade de fenol a atividade catalítica do catalisador bimetalico Pd-Fe é apenas ligeiramente menor em relação ao catalisador monometálico de Pd.

A utilização do PdCl₂ como sal precursor para a preparação dos catalisadores de paládio se mostra vantajosa em relação ao H₂PdCl₄, quando o fenol é o produto desejado.

Em relação aos suportes estudados ambos apresentam características favoráveis à reação de hidrodesscloração, no entanto, a utilização da TiO₂ se mostra mais vantajosa em função da maior estabilidade e manutenção da alta seletividade de fenol para o catalisador de Pd.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade das pesquisas sobre a hidrodesscloração do pentaclorofenol em fase líquida, sugere-se a realização de um estudo sobre os outros métodos de preparação dos catalisadores empregados a reação, visando uma maior resistência catalítica ao ataque do HCl formado no meio reacional.

Considerando os bons resultados obtidos neste trabalho para o catalisador $2Pd3Fe/TiO_2$, propõe-se avaliar, de forma mais aprofundada, os efeitos da relação Pd/Fe sobre o desempenho catalítico.

Novos estudos podem objetivar também a avaliação de outros metais (nobres e básicos) em catalisadores monometálicos ou como aditivos aos catalisadores de Ru e Pd. No sentido de ampliar a escala do processo de tratamento de resíduos organoclorados, via hidrodesscloração catalítica em fase líquida, outra opção interessante seria avaliar o desempenho catalítico em reator contínuo, para uma melhor compreensão da estabilidade dos catalisadores frente às condições do processo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCOCK, R.E., JONES, K.C., *Pentachlorophenol (PCP) and Chloranil as PCDD/F sources to sewage sludge and sludge amended soils in the UK*. *Chemosphere*, 35(10) (1997) 2317.

ALONSO, F., BELETSKAYA, I. P., YUS, M. Metal-Mediated Reductive Hydrodehalogenation of Organic Halides. *Chem. Rev.*, v.102, n.11, p.4009-4091, Nov. 2002;

AMEND, L.J. e LEDERMAN, P.B. , *Critical evaluation of PCB remediation technologies*. *Environ. Prog.*, v.11(3), p. 173, 1992.

ANJU, Y., MOCHIDA, I., YAMAMOTO, H., KATO, A., SEIYAMA, T. *The Dehalogenation of Haloalkanes on SiO₂-Supported Metals*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v.45, n.8, p.2319-2323, 1972;

ANWER, M. K., SHERMAN, D.B., RONEY, J. G. e SPATOLA, A. F., *Applications of ammonium formate catalytic transfer hydrogenation. 6. Analysis of catalyst, donor quantity and solvent effects upon the efficacy of dechlorination*. *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 1284.

ARAMENDÍA, M. A., BORÁU, V., GARCÍA, I. M., JIMÉNEZ, C. F., MARINAS, J. M., URBANO, F. J. *Influence of the reaction conditions and catalytic properties on the liquid-phase hydrodebromination of bromobenzene over palladium-supported catalysts: activity and deactivation*. *Appl. Catal. B: Environ.*, v.20, n.2, p.101-110, Feb. 1999;

ARAMENDÍA, M. A., BORÁU, V., GARCÍA, I. M., JIMÉNEZ, C., LAFONT, F., MARINAS, A., MARINAS, J. M., URBANO, F. J. *Liquid-phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene Over Palladium-supported Catalysts: Influence of HCl Formation and NaOH Addition*. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v.184, n.1-2, p.237-245, Jun. 2002;

ARAMENDÍA, M. A., BORÁU, V., GARCÍA, I. M., JIMÉNEZ, C., LAFONT, F., MARINAS, J. M. e URBANO, F. J., *Influence of the reaction conditions and catalytic properties on the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts: activity and deactivation*. *J. Catal.*, 187 (1999) 392.

AUGUSTINE, R. L. *Heterogeneous Catalysts for the Synthetic Chemist*. New York: Marcel Dekker, 1996. p.153-169;

- BABU, N.S., LINGAIAH, N., PASHA, N., KUMAR, J.V., PRASAD, P.S.S., *Influence of particle size and nature of Pd species on the hydrodechlorination of chloroaromatics: Studies on Pd/TiO₂ catalysts in chlorobenzene conversion*. Catalysis Today, p. (2008)
- BALKO, E. N., PRZYBYLSKI, E., von TRENTINI, F. *Exhaustive Liquid-phase Catalytic Hydrodehalogenation of Chlorobenzenes*. Appl. Catal. B: Environ., v.2, n.1, p.1-8, Mar. 1993;
- BANSAL, R. C., DONNET, J. B., STOECKLI, F. *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker, 1988. 482p.;
- BERRY, F. J., SMART, L. E., SAI PRASAD, P. S., LINGAIAH, N., KANTARAO, P. *Microwave Heating during Catalyst Preparation: Influence on the Hydrodechlorination Activity of Alumina-supported Palladium-iron Bimetallic Catalysts*. Appl. Catal. A: Gen., v.204, n.2, p.191-201, Dec. 2000;
- BRADY, B. O., KAO, C. P. C., DOOLEY, K. M., KNOPF, F. C. e GAMBRELL, R.P., *Supercritical extraction of toxic organics from soils*. Ind. Eng. Chem. Res., 26(2) (1987) 261.
- CAMPBELL, J. S., KEMBALL, C. *Catalytic Fission of Carbon-halogen Bond*. Trans. Far. Soc., v.59, p.2583-2593, 1963;
- CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2004, 185 p
- CESTEROS, Y., SALAGRE, P., MEDINA, F., SUEIRAS, J. E. *TPD Study About the Surface Modification of Some Ni/Spinel Catalysts in the Hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene. Influence on Hydrogenation Ability*. Catal. Lett., v.67, n.2-4, p.147-153, 2000;
- CHANG, C., REO, C. M., LUND, C. R. F. *The Effect of a Membrane Reactor upon Catalyst Deactivation during Hydrodechlorination of Dichloromethane*. Appl. Catal. B: Environ., v.20, n.4, p.309-317, Apr. 1999;
- CHARY, K.; RAO, P.V.R.; VISHWANATHAN, V. – *Synthesis and high performance of ceria supported nickel catalysts for hydrodechlorination reaction*. Catalysis communications (7) 974-978, 2006.

- CHEN, N., RIOUX, R. M., RIBEIRO, F. H. *Investigation of Reactions Steps for the Hydrodechlorination of Chlorine-containing Organic Compounds on Pd Catalysts*. J. Catal., v.211, n.1, p.192-197, Oct. 2002;
- CHOI, H. C., CHOI, S. H., YANG, O. B., LEE, J. S., LEE, K. H. e KIM, Y. G., *Hydrodechlorination of carbon tetrachloride over Pt/MgO*. J. Catal., 161 (1996) 790.
- COQ, B., COGNION, J. M., FIGUÉRAS, F. e TOURNIGANT, D., *Conversion under hydrogen of dichlorodifluoromethane over supported palladium catalyst*. J. Catal., 141 (1993) 21.
- COQ, B., FERRAT, G., FIGUÉRAS, F. *Conversion of Chlorobenzene Over Palladium and Rhodium Catalysts of Widely Varying Dispersion*. J. Catal., v.101, n.2, p.434-445, Oct. 1986;
- COQ, B., HUB, S., FIGUÉRAS, F., TOURNIGANT, D. *Conversion under Hydrogen of Dichlorodifluoromethane over Bimetallic Palladium Catalysts*. Appl. Catal. A: Gen., v.101, n.1, p.41-50, Jul. 1993;
- COSTNER, P., LUSCOMBE, D., SIMPSON, M. *Technical criteria for the destruction of stockpiled persistent organic pollutants*. Greenpeace International Science Unit, 1998. ISBN: 90-73361-47-8.
- CROSBY, D. G. *Environmental Chemistry of Pentachlorophenol*. Pure Appl. Chem., v.53, n.5, p.1051-1080, May 1981;
- DA SILVA, J.W, BRUNS, R.E., COBO, A.J. – *Study of the reaction conditions for the Hydrodechlorination of pentachlorophenol on palladium catalysts*. Chemical Engineering Journal v. 131 p. 59-64 (2007)
- DA SILVA, J.W. Campinas (SP) : Faculdade de Engenharia Química, *Influência dos Aditivos Fe, Sn e Zn em Catalisadores à Base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial do Benzeno*, UNICAMP. Dissertação de Mestrado, 2000.
- DA SILVA, J.W. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, *Tratamento de resíduos organoclorados tóxicos: Avaliação das condições experimentais para a hidrodesscloração do pentaclorofenol com catalisadores de paládio*, UNICAMP. Tese de Doutorado, 2004.

- ESTELLÉ, J., RUZ, J., CESTEROS, Y., FERNÁNDEZ, R., SALAGRE, P., MEDINA, F. e SUEIRAS, J., *Surface structure of bulk nickel catalysts, active in the gas-phase hydrodechlorination reaction of aromatics*. J. Chem. Soc. Far. Trans., 92(15) (1996) 2811.
- FELIS, V., de BELLEFON, C., FOUILLOUX, P. e SCHWEICH, D., *Detoxification of Water Containing Parachlorophenol*. ECCE2, p. 1- 6 (1999) .
- FELIS, V., de BELLEFON, C., FOUILLOUX, P. e SCHWEICH, D., *Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water deppolution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions*. Appl. Catal. B: Environ., 20 (1999) 91.
- FELIS, V., de BELLEFON, C., FOUILLOUX, P. e SCHWEICH, D., *Three-Step Catalytic Detoxification Process of Wastewater Containing Chlorinated Aromatic Compounds : Experimental Results and Modeling Issues*. Industrial & Engineering Chemistry Research, p. 4213 – 4219 v. 38 (1999) .
- FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 352p.;
- FORNI, P., PRATI, L., ROSSI, M. *Catalytic Dehydrohalogenation of Polychlorinated Biphenyls. Part II: Studies on a Continuous Process*. Appl. Catal. B: Environ., v.14, n.1-2, p.49-53, Dec. 1997;
- FRIMMEL, J. e ZDRAZIL, M., *Comparative study of activity and selectivity of transition metal sulfides in parallel hydrodechlorination of dichlorobenzene and hydrodesulphurization of methylthiophene*. J. Catal., 167 (1997) 286.
- GOLUBINA, E. V., LOKTEVA, E. S., LUNIN, V. V., TELEGINA, N. S., STAKHEEV, A. Yu., TUNDO, P. *The role of Fe addition on the activity of Pd-containing catalysts in multiphase Hydrodechlorination*. Appl. Catal. A: Gen., v.342, p.32-41, Jan. 2006;
- GOLUBINA, E. V., LOKTEVA, E. S., LUNIN, V. V., TURAKULOVA, A. O., SIMAGINA, V. I., STOYANOVA, I. V. *Modification of the Supported Palladium Catalysts Surface during Hydrodechlorination of Carbon Tetrachloride*. Appl. Catal. A: Gen., v.241, n.1-2, p.123-132, Feb. 2003;

- GOTO, M., HAYASHI, N., GOTO, S. *Adsorption and Desorption of Phenol on Anion-exchange Resin and Activated Carbon*. Environ. Sci. Technol., v.20, n.5, p.463-467, May 1986;
- GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2. ed. Oxford: Butterworth & Heineman, 1997. p.1144-1172;
- HASHIMOTO, Y., UEMICHI, Y., AYAME, A. – *Low-temperature hydrodechlorination mechanism of chlorobenzenes over platinum-supported and palladium-supported alumina catalysts*. Applied Catalysis A : General v. (287) p. 89-97 (2005).
- HAVERHOEK, S., KONING, J., VAN STAVEREN, N.A., DE RUYTER M.A., *Advanced treatment of effluents from an agrochemical formulation plant*. Wat.Sci.Tech., 35(19) (1997) 155.
- HITCHMAN, M. L., SPACKMAN, R.A., ROSS, N. C. e AGRA, C., *Disposal methods for chlorinated aromatic waste*. Chem. Soc. Rev., 24(6) (1995) 423.
- HOKE, J. B., GRAMICCIONI, G. A., BALBO, E. N. *Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols*. Appl. Catal. B: Environ., v.1, n.4, p.285-296, Dec. 1992;
- IMMARAPORN, B., YE, P., GELLMAN, A. J. *Chlorofluorocarbon Dechlorination on Pd (111): Effect of Chlorine Stoichiometry*. J. Catal., v.223, n.1, p.98-103, Apr. 2004;
- JORENS, P.G., SCHEPENS, P.J.C – *Human pentachlorophenol poisoning*. Human Exp Toxicol, 1993, 479-495.
- KAHKONEN, M. A., SUOMINEN, K. P., MANNINEN, P. K.G., SALKINOJA-SALONEN, M. S. *100 years of Sediment Accumulation History of Organic Halogens and Heavy Metals in Recipient and nonrecipient Lakes of Pulping Industry in Finland*. Environ. Sci. Technol., v.32, n.12, p.1741-1746, Jun. 1998;
- KALNES, T. N. e JAMES, R. B., *Catalytic hydrogenation and recycle of organic waste streams*. Environ. Prog., 7 (1988) 185.
- KAWABATA, T.; ATAKE, I.; OHISHI, Y.; SHISHIDO, T.; TIAN, Y.; TAKAKI, K.; TAKEHIRA, K. – *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of aryl chlorides over Pd-Al-MCM-41 catalyst*. Ap. Catalysis (B) (66) 151-160, 2006

- KEANE, M. A., PINA, G., TAVOULARIS, G. *The Catalytic Hydrodechlorination of mono-, di-, and trichlorobenzenes Over Supported Nickel*. Appl. Catal. B: Environ., v.48, n.4, p.275-286, Apr. 2004;
- KIM, D. I. e ALLEN, D. T., *Catalytic hydroprocessing of chlorinated olefins*. Ind. Eng. Chem. Res., 36 (1997) 3019.
- KIM, P.; KIM, H.; JOO, J.B.; KIM, W.; SONG, I.K., YI, J. – *Effect of nickel precursor on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalysts in the hydrodechlorination of 1,1,2 – trichloroethane*. Journal of molecular catalysis (256) 178-183, 2006.
- KIM, S. Y., CHOI, H. C., YANGA, O. B., LEE, K. H., LEE, J. S., KIM, Y. G. *Hydrodechlorination of Tetrachloromethane Over Supported Pt Catalysts*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., v.21, p.2169-2170, 1995;
- KOROS, R. M., NOWAK, E. J. A Diagnostic Test of the Kinetic Regime in a Packed Bed Reactor. Chem. Eng. Sci., v.22, n.3, p.470, Mar. 1967;
- KOVENKLIOGLU, S., CAO, Z., SHAH, D., FARRAUTO, R. J. e BALKO, E. N., *Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastewater*. AIChE J., 38(7) (1992) 1003.
- KRISHNANKUTTY, J. L., VANNICE, M. A. *The Effect of Pd Precursor and Pretreatment on the Adsorption and Absorption Behavior of Supported Pd Catalysts*. Appl. Catal. A: Gen., v.173, n.2, p.137-144, Oct. 1998;
- LÁSLÓ, K., TOMBÁ CZ, E., KEREPESI, P. *Surface Chemistry of Nanoporous Carbon and the Effect of pH on Adsorption from Aqueous Phenol and 2,3,4-Trichlorophenol Solutions*. Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspec., v.230, n.1-3, p.13-22, Dec. 2004;
- LI, D.; ICHIKUNI, N.; SHIMAZU, S.; UEMATSU, T.- *Hydrogenation of CO₂ over sprayed Ru/TiO₂ fine particles an strong metal-support interaction*. Applied Catalysis A : General, v. 180, pg. 227-235, 1999.
- LÓPEZ, E.; SALVADOR, O.; DÍEZ, F.V. – *Deactivation of a Pd/Al₂O₃ catalyst used in hydrodechlorination reactions: Influence of the nature of organochlorinated compound and hydrogen chloride*. Ap. Catalysis (B) (62) 57-65, 2006.

- MALINOWSKI, A., JUSZCZYK, W., PIELASZEK, J., BONAROWSKA, M., WOJCIECHOWSKA, M., ZARPINSKI, Z. *Magnesium Fluoride as a Catalytic Support in Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12)*. Chem. Commun., v.8, p.685-686, Apr. 1999;
- MARS, P., van KREVELEN, D.W. Chem. Eng. Sci. Special Suppl., v.3, p.41, 1954;
- MARTINO, M., ROSAL, R., SASTRE, H. e DíEZ, F. V., *Hydrodechlorination of dichloromethane, trichloromethane, trichloroethylene and tetrachloroethylene over a sulfided Ni/Mo- γ -alumina catalyst*. Appl. Catal. B: Environ., 20 (1999) 301.
- MATATOV-MEYTAL, Y., SHEINTUCH, M. *Hydrotreating Process for Catalytic Abatement of Water Pollutants*. Catal. Today, v.75, n.1-4, p.63-67, Jul. 2002;
- MATOS, J., LAINE, J., HERRMAN, J. M. *Effect of the Type of Activated Carbons on the Photocatalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutants by UV-irradiated Titania*. J. Catal., v.200, n.1, p.10-20, May 2001;
- MEARS, D. E. *Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., v.10, n.4, p.541-547, Oct. 1971;
- MENINI, C., PARK, C., SHIN, E., TAVOULARIS, G., KEANE, M. A. *Catalytic Hydrodehalogenation as a Detoxification Methodology*. Catal. Today, v.62, n.4, p.355-366, Dec. 2000;
- MOON, D. J., CHUNG, M. J., PARK, K. Y., HONG, S. I. *Deactivation of Pd Catalysts in the Hydrodechlorination of Chloropentafluoroethane*. Appl. Catal. A: Gen., v.168, n.1, p.159-170, Mar.1998;
- MORRISSON, R. T., BOYD, R. N. *Organic Chemistry*. 6. ed. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall International, 1992. p.893-900;
- MOURA, A.G. Campinas(SP): Faculdade de Engenharia Química, *Influência do titânio em catalisadores à base de Rutênio para a Hidrogenação parcial do Benzeno*, UNICAMP. Dissertação de Mestrado, 1998.
- MURTHY, K. V., PATTERSON, P. M., JACOBS, G., DAVIS, B. H., KEANE, M. A. *An Exploration of Activity Loss during Hydrodechlorination and Hydrodebromination Over Ni/SiO₂*. J. Catal., v.223, n.1, p.74-85, Abr. 2004;

- OCAL, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A. *Conversion of CCl₂F₂ (CFC-12) in the Presence and Absence of H₂ on Sol-gel Derived Pd/Al₂O₃ Catalysts*. Appl. Catal. B: Environ., v.21, n.4, p.279-289, Aug. 1999;
- ORDÓÑEZ, S., SASTRE, H., DÍEZ, F.V. – *Hydrodechlorination of tetrachloroethene over Pd/Al₂O₃: influence of process conditions on catalyst performance and stability*. Applied Catalysis B: Environmental v.(40) p. 119 – 130 (2003).
- PADMASRI, A.H., VENUGOPAL, A., KUMAR, V.S., SHASHIKALA, V. NAGARAJA, B.M., SEETHARAMULU, P., SREEDHAR, B., RAJU, D.B., RAO, K.P., RAO, K.S.R, - *Role of hydrotalcite precursors as supports for Pd catalysts in hydrodechlorination of CCl₂F₂*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (223) p. 329-337 (2004)
- RENOUPREZ, A., FAUDON, J. F., MASSARDIER, J., ROUSSET, R. R., DELICHERE, P., BERGERET, G. *Properties of Supported Pd–Ni Catalysts Prepared by Coexchange and Organometallic Chemistry*. J. Catal., v.170. n.1, p.181-190, Aug. 1997;
- REYES, P., ROJAS, H., FIERRO, J. L. G. *Kinetic Study of Liquid-phase Hydrogenation of Citral Over Ir/TiO₂ Catalysts*. Appl. Catal. A: Gen., v.248, n.1-2, p.59-65, Aug. 2003;
- RHODERICK, G.C., DORKO, W. D. *Standards development of global warming gas species: Methane, nitrous oxide, trichlorofluoromethane, and dichlorodifluoromethane*. Environ. Sci. Tech., v.38, n.9, p.2685-2692, May 2004;
- ROBERTS, G. W. *The Influence of Mass and Heat Transfer on the Performance of Heterogeneous Catalysts in Gas/Liquid/Solid Systems*. In: Catalysis in Organic Synthesis.
- RODRÍGUEZ, J. G., LAFUENTE, A. *A New Advanced Method for Heterogeneous Catalysed Dechlorination of 1,2,3-, 1,2,4-, and 1,3,5-trichlorobenzenes in Hydrocarbon Solvent*. Tetrah. Lett., v.43, n.52, p.9645-9647, Dec. 2002;
- SAJIKI, H., KUME, A., HATTORI, K., HIROTA, K. *Mild and General procedure for Pd/C-catalysed Hydrodechlorination of Aromatics Chlorides*. Tetrah. Lett., v.43, n.40, p.7247-7250, Sep. 2002;
- SCHINKENDORF, W., McFEE, F., DEVARAKONDA, M., NENNINGER, L., FADULLON, F., DONALDSON, T., DICKERSON, K. *Alternatives to Incineration: Technical Area States Report*. In: Mixed Waste Integrated Program of the U. S. Department of Energy. Washington, D. C.: USDOE - Office of Technology Development, 1995;

- SCHREIER, C. G., REINHARD, M. *Hydrodehalogenation of Chlorinated Ethylenes using Palladium and Hydrogen for the Treatment of Contaminated Water*. *Chemosphere*, v.31, n.6, p.3475-3487, Sep. 1995;
- SCHUT, C., REINHARD, M. *Hydrodechlorination and Hydrogenation of Aromatic Compounds Over Palladium on Alumina in Hydrogen-saturated Water*. *Appl. Catal. B: Environ.*, v.18, n.3-4, p.215-221, Oct. 1998;
- SHIN, E. e KEANE, M. A., *Detoxification of dichlorophenols by catalytic hydrodechlorination using a nickel/silica catalyst*. *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 1109.
- SHIN, E., KEANE, M. A. *Gas Phase Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols using a Supported Nickel Catalyst*. *Appl. Catal. B: Environ.*, v.18, n.3-4, p.241-250, Oct. 1998;
- SHINDLER, Y., MATATOV-MEYDAL, Y., SHEINTUCH, M. *Wet Hydrodechlorination of p-Chlorophenol Using Pd Supported on an Activated Carbon Cloth.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* v.40, n.15, p.3301-3308, Jul. 2001;
- SIMAGINA, V., LIKHOLOBOV, V., BERGERET, G., GIMENEZ, M. T., RENOUPREZ, A. *Catalytic Hydrodechlorination of Hexachlorobenzene on Carbon Supported Pd-Ni Bimetallic Catalysts*. *Appl. Catal. B: Environ.*, v.40, n.4, p.293-304, Feb. 2003;
- SIMAGINA, V.I., LIKHOLOBOV, V., BERGERET, G., GIMENEZ, M.T., RENOUPREZ, A. *Catalytic Hydrodechlorination of Hydrochlorobenzene on Carbon supported Pd-Ni bimetallic catalysts*. *Appl. Catal. B: Env.*, v.40, p.293-304, June. 2003;
- SIMAKOVA, I. L., SEMIKOLENOV, V. A. *Study of the Principles of Liquid-phase Hydrodechlorination of Organochlorine Compounds on a Pd/C Catalyst*. *Kinet. Catal.*, v.32, n.4, p.892-895, Jul/Aug. 1991;
- SOARES NETO, T.G. Campinas (SP) : Faculdade de Engenharia Química, *Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para a decomposição de Hidrazina*, UNICAMP. Tese de Doutorado, 1998.
- STREAT, M., PATRICK, J. W., CAMPORRO PEREZ, M. J. *Sorption of Phenol and p-Chlorophenol from Water Using Conventional and Novel Activated Carbons*. *Wat. Res.*, v.29, n.2, p.467-472, Feb. 1995;

TAVOULARIS, G., KEANE, M. A. *Gas Phase Catalytic Dechlorination and Hydrodechlorination of Aliphatic and Aromatic Systems*. J. Mol. Catal. A: Chem., v.142, n.2, p187-199, Jun. 1999;

UKISU, Y. – *Highly enhanced hydrogen-transfer hydrodechlorination and hydrogenation reactions in alkaline 2-propanol/methanol over supported palladium catalysts*. Applied Catalysis A: General (349) p. 229- 232 (2008)

UKISU, Y., KAMEOKA, S., MIYADERA, T., *Catalytic Dechlorination of Aromatic Chlorides With Noble-metal Catalysts under Mild Conditions: Approach to Practical Use*. Appl. Catal. B: Environ., v.27, n.2, p.97-104, Jul. 2000;

URBANO, F. J., MARINAS, J. M. *Hydrogenolysis of Organohalogen Compounds Over Palladium Supported Catalysts*. J. Mol. Catal. A:Chem., v.173, n.1-2, p.329-345, Sep. 2001;

VAIDYA, P. D., MAHAJANI, V. V. *Studies in Hydrotreatment as a Unit Process to Destroy 4-Chlorophenol in Aqueous Stream Over Ru-Pd/TiO₂ Catalyst*. Appl. Catal. B: Environ., v.51, n.1, p.21-31, Jul. 2004;

VERSCHUEREN, K. *Handbook of Environmental Data*. 3. ed. New York: van Nostrand Reinhold, 1996. 2051p.;

VOGEL, A.I. *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, 1979. 347p.

WEISS, A. H., KRIEGER, K. A. *Hydrodechlorination Kinetics and Reaction Mechanisms*. J. Catal., v.6, n.2, p.167-185, Oct. 1966;

WIERSMA, A., van de SANDT, E. J. A. X., den HOLLANDER, M. A., van BEKKUN, H., MAKKEE, M., MOULIJN, J. A. *Comparison of the performance of activated carbon-supported noble metal catalysts in the hydrogenolysis of CCl₂F₂*. J. Catal., v.177, n.1, p.29-39, Jul. 1998;

WU, Z., ZHANG, M., ZHAO, Z., LI, W., TAO, K. *Synthesis of a Pd on Ni-B nanoparticle catalyst by the replacement reaction method for hydrodechlorination*. J. Catal., v. 256, p. 323-330

YAN, Q.G.; WENG, W.Z.; WAN, H.L.; TOGHIANI, H.; TOGHIANI, R.K.; PITTMAN, C.U. Jr. – *Activation of methane to syngas over a Ni/TiO₂ catalyst*. Applied Catalysis A: General, v. 239, pg. 43-58, 2003.

YUAN, G., KEANE, M. A. *Catalyst Deactivation During the Liquid Phase Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol Over Supported Pd: Influence of the Support*. Catal. Today, v.88, n.1-2, p.27-36, Dec. 2003;

YUAN, G., KEANE, M. A. *Liquid Phase Catalytic Hydrodechlorination of Chlorophenols at 273 K*. Catal. Commun., v.4, n.4, p.195-201, Apr. 2003;

YUAN, G., KEANE, M. A. *Role of base Addition in the Liquid-phase Hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C*. J. Catal., v.225, n.2, p.510-522, Jul. 2004;

YUAN, G., KEANE, M.A. *Liquid Phase Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol Over Carbon Supported Palladium: An Evaluation of Transport Limitations*. Chem. Eng. Sci., v.58, n.2, p.257-267, Jan. 2003;

YUAN, G., LOUIS, C., DELANNOY, L., KEANE, M.A. – *Silica and titania supported Ni-Au: Application in Catalytic Hydrodechlorination*. Journal of Catalysis (247) p. 256-268 (2007)

ZHANG, W. X., WANG, C. B., LIEN, H. L. *Treatment of Chlorinated Organic Contaminants with Nanoscale Bimetallic Particles*. Catal. Today, v.40, n.4, p.387-395, May 1998;

ZHANG, Y. P., LIAO, S. J., XU, Y. *Highly Active Polymer Anchored Palladium Catalyst for the Hydrodehalogenation of Organic Halides under Mild Conditions*. Tetrah. Lett., v.35, n.26, p.4599-4602, Jun. 1994;

ZONETTI, P.C. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, *Influência das condições de preparação sobre o desempenho de catalisadores Pd/TiO₂ para a hidrodesscloração do pentaclorofenol*, UNICAMP. Tese de Doutorado, 2007.

ZONETTI, P.C.; RAMOS, I.R.; RUIZ, A.G.; COBO, A.J.G. – *Estudo da preparação de catalisadores de Pd/TiO₂ para hidrodesscloração do pentaclorofenol*. XX SICAT, pg. 1-8, 2006.

ZONETTI, P.C.; RAMOS, I.R.; RUIZ, A.G.; COBO, A.J.G. – *Hidrodescloração do pentaclorofenol com catalisadores de paládio e rutênio suportados em titânia*. VII ERcat, 2006.