

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

T E S E D E D O U T O R A D O

Hidrogenação seletiva do aldeído cinâmico a álcool cinâmico sobre catalisadores de Pt suportados em Carvão Ativo e Óxido de Titânio.

Aluno: Antonio Benedito da Silva

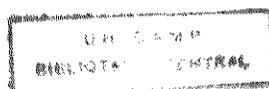
Orientador: Profa. Dra. Elizabete Jordão

Co-Orientador: Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

**Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP
como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA**

junho/1995

Campinas - São Paulo



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
	T UNICAMP
	Si 38h
V.	
IMP	27503
PREC	667/96
	X
PROCO	R \$11,00
DATA	26/04/96
N.º CPD	

CM-00086975-7

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

Si38h Silva, Antonio Benedito da
 Hidrogenação seletiva do aldeído cinâmico a álcool
 cinâmico sobre catalisadores de Pt suportados em carvão
 ativo e óxido de titânio / Antonio Benedito da Silva .--
 Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientadores: Elizabete Jordão; Mário de Jesus
 Mendes.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas
 Faculdade de Engenharia Química.

1. Catálise heterogênea. 2. Hidrogenação. 3. Aldeídos.
 I. Jordão, Elizabete. II. Mendes, Mário de Jesus. III.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. III. Título.

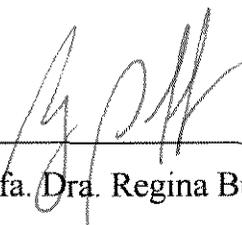
Tese defendida e aprovada, em 29 de junho de 1995, pela banca
examinadora constituída pelos professores:



Profa. Dra. Elizabeth Jordão



Prof. Dr. Fernando Galembeck



Profa. Dra. Regina Buffon



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo



Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Antonio Benedito da Silva e aprovada pela banca examinadora em 29 de junho de 1995.



Profa. Dra. Elizabeth Jordão

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Elizabete Jordão pela orientação e apoio que me foi prestado;
- Ao Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes pela valiosa ajuda;
- Ao Prof. Dr. Pierre Fouilloux pesquisador do Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques ERS F 105 CNRS, CPE Lyon, FRANCE, pela valiosa discussão dos resultados;
- Aos Prof. Dr. Fernando Galembeck, Prof. Dr. Osvaldo Luis Alves, e Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem do Instituto de Química pela autorização no uso dos equipamentos de Microscopia Eletrônica de Raios-X, Difração de Raios-X e Medida de Área Superficial;
- Aos técnicos Wagner, Helena e Neusa do Instituto de Química pelos serviços realizados;
- À amiga Arislete D. de Aquino com quem juntos superamos dificuldades;
- À CAPES/PICD pela ajuda financeira concedida;
- À Universidade Federal do Maranhão pela liberação concedida;
- Ao CEFET-MA pelo apoio recebido;
- A todos os amigos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho;
- A todos os funcionários da FEQ.

À minha mãe Benta
pela sua grandeza

RESUMO

Neste estudo foram desenvolvidos catalisadores à base de Pt suportados em Carvão e Óxido de Titânio e promovidos com Fe e Sn, com vistas à utilização na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico.

Os catalisadores com a seguinte composição (p/p): 5% Pt, 4,7%Pt-0,3%Fe and 4,16%Pt-0,84%Sn foram preparados pelo método da co-impregnação. A pré-redução dos catalisadores suportados em Carvão foi feita a 430^oC, já os suportados em Óxido de Titânio tiveram sua temperatura de pré-redução identificada pelos perfis de TPR. A redução “in situ” foi realizada a 60^oC, sob pressão de 4MPa, durante 2h, para todos os referidos catalisadores.

A caracterização físico-química dos catalisadores envolveu os seguintes métodos: Difração de Raios X (XRD), Redução à Temperatura Programada (TPR), Microscopia Eletrônica de Varredura e Área Superficial(BET).

Os testes catalíticos na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico em fase líquida, a 60^oC e pressão de hidrogênio de 4MPa, foram conduzidos usando-se como solvente uma mistura de álcool isopropílico e solução de acetato de sódio 0,1N.

Os resultados dos testes catalíticos revelaram que o emprego de Óxido de Titânio como suporte elevou significativamente a seletividade da reação a álcool cinâmico, enquanto que a adição de Fe aumentou substancialmente a atividade da referida reação.

ÍNDICE GERAL

	página
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Aspectos Fundamentais da Hidrogenação Catalítica em Fase Líquida	4
2.1.1 - Aspectos Característicos	4
2.1.1.1 - Escolha do Metal	6
2.1.1.2 - Escolha do Suporte	6
2.1.1.3 - Escolha do Solvente	7
2.1.1.4 - Aditivos	8
2.1.2 - Processo de Adsorção e Ativação do Hidrogênio	9
2.2 - Aspectos Fundamentais sobre Hidrogenação dos Aldeídos α,β -insaturados.	13
2.2.1 - Fatores que Influenciam a Atividade e Seletividade da Reação	17
2.2.1.1 - Influência do Catalisador Metálico	17
2.2.1.1.1 - Catalisadores Monometálicos	17
2.2.1.1.2 - Efeito de um Segundo Metal	22
2.2.1.1.2.1 - Aditivos à Solução na Forma de Íons Metálicos	22
2.2.1.1.2.2 - Catalisadores Bimetálicos	24
2.2.1.2 - Complexos de Metais de Transição	26
2.2.1.3 - Influência do Pré-tratamento	28
2.2.1.4 - Efeito do Suporte	29
2.2.1.5 - Efeito do solvente	30
2.2.1.5.1 - Efeito dos Solventes Neutros	30
2.2.1.5.2 - Efeito dos Solventes Ácidos	31
2.2.1.5.3 - Efeito dos Solventes Básicos	32
2.2.1.6 - Efeito dos Aditivos	33
2.2.1.6.1 - Cátions Mineraiis	33

2.2.1.6.2 - Efeito dos aditivos Orgânicos	33
2.2.1.7 - Efeito do Estanho	35
2.3 - Aspectos Cinéticos da Reação em Fase Líquida	38
2.3.1 - Cinética Intrínseca	40
2.3.1.1 - Modelo cinético Associado a dois Sítios	40
2.3.1.1.1 - Hidrogenação do Álcool Cinâmico sobre Platina	43
2.3.1.1.2 - Hidrogenação do Aldeído Cinâmico sobre Pt-Sn	48
Capítulo 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 - Introdução	51
3.2 - Preparação dos Catalisadores Suportados	53
3.2.1 - Tratamento dos Suportes	53
3.2.1.1 - Carvão Ativo	53
3.2.1.1.1 - Tratamento com Ácido Clorídrico (HCl)	53
3.2.1.1.2 - Tratamento com Hipoclorito de Sódio (NaClO)	54
3.2.1.2 - Óxido de Titânio	54
3.2.2 - Preparação dos Catalisadores Suportados em Carvão	55
3.2.2.1 - Preparação dos Catalisadores Monometálicos	55
3.2.2.2 - Preparação dos catalisadores Bimetálicos	56
3.2.2.3 - Condições de Pré-Redução dos Metais	56
3.2.2.4 - Redução com Hidrogênio	56
3.2.3 - Preparação dos Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio	57
3.2.3.1 - Preparação dos Catalisadores Monometálicos	57
3.2.3.2 - Preparação dos Catalisadores Bimetálicos	57
3.2.3.3 - Condições de Pré-Redução dos Metais	57
3.2.3.4 - Redução com Hidrogênio	58
3.3 - Caracterização dos Catalisadores	58
3.3.1 - Análise Química	59
3.3.1.1 - Determinação do teor de Cinzas no Carvão	59
3.3.1.2 - Análise dos Catalisadores Suportados em Carvão e Óxido de Titânio	60

3.3.2 -Análise Físico-Química	60
3.3.2.1. - Determinação da Área Superficial Específica (Método B.E.T.)	60
3.3.2.2 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	61
3.3.2.3 - Análise por Difração de Raios-X (XRD)	62
3.3.2.4.- Redução em Temperatura Programada (TPR)	63
3.4 - Testes Catalíticos	67
3.4.1 - Introdução	67
3.4.2 - Aparelhagem e Modo Operatório	67
3.4.3 - Modo Operatório	69
3.4.4 - Modelo do sistema Reacional	70
3.4.5 - Expressões Usadas na Apresentação dos Resultados	73
Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1 - Análise das Cinzas do Suporte C-10	76
4.2 - Área Superficial Específica (B.E.T.)	76
4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura	78
4.4 - Difração de Raios-X (XRD)	84
4.4.1 - Difratoogramas dos Catalisadores Suportados em Carvão	84
4.4.1.1 - Difratoograma do suporte	85
4.4.1.2 - Difratoograma dos Metais Suportados	86
4.4.2 - Difratoograma dos Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio	88
4.4.2.1 - Difratoograma do Suporte	88
4.4.2.2 - Difratoograma dos Metais Suportados	89
4.5 - Redução em Temperatura Programada (TPR)	90
4.5.1 - TPR dos Precursores Suportados em Carvão	90
4.5.2 - TPR dos Precursores Suportados em Óxido de Titânio	92
4.6 - Resultados dos Testes Catalíticos	95
4.6.1 - Otimização das Condições Experimentais	95
4.6.1.1 - Influência da Velocidade de Agitação na Velocidade Inicial	95

4.6.1.2 - Influência da Massa do Catalisador	96
4.6.1.3 - Determinação da Constante Cinética e da Constante de Transferência de Massa Gás-Líquido	98
4.6.1.4 - Influência da Temperatura na Velocidade Inicial da Reação	100
4.6.2 - Hidrogenação do Aldeído Cinâmico	101
4.6.2.1 - Efeito do Suporte nos Catalisadores de Pt Monometálicos	101
4.6.2.2 - Efeito dos Catalisadores Bimetálicos sobre Carvão	105
4.6.2.3 - Efeito dos Catalisadores Bimetálicos sobre TiO ₂	107
4.6.2.4 - Efeito do Suporte no Catalisador Pt-Fe	109
4.6.2.5 - Efeito do Suporte no Catalisador Pt-Sn	109
4.6.2.6 - Efeito da Temperatura de Redução no Catalisador Pt-Fe/TiO ₂	109
4.6.2.7 - Verificação da Ordem de Reação	110
4.6.3 - Atividade e Seletividade como Critério de Comparação entre os Catalisadores	111
4.6.3.1 - A Atividade	111
4.6.3.2 - A Seletividade	112
Capítulo 5 - CONCLUSÕES	114
Capítulo 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
Anexos	124

INTRODUÇÃO

Após SABATIER (1902) ter verificado que alguns catalisadores metálicos são capazes de ativar a hidrogenação das ligações dupla e tripla de compostos orgânicos em fase gasosa sob pressão atmosférica, IPATIEFF (1906) publicou seu primeiro trabalho sobre hidrogenação catalítica de compostos orgânicos sob alta pressão em fase líquida, usando Fe como catalisador e temperatura não superior a 450°C.

Dai então, deu-se início a técnica de hidrogenação em fase líquida, ocasionando várias descobertas e aplicações industriais importantes, uma vez que os processos de hidrogenação ocupam um lugar de destaque na produção de especialidades químicas, devido à diversidade e importância dos produtos obtidos.

Dentre os exemplos envolvidos nesta área, podemos citar a hidrogenação dos aldeídos insaturados, a hidrogenação de açúcares, a hidrodesscloração regioseletiva de compostos aromáticos policlorados; etc.

Este trabalho concentra-se na hidrogenação de um membro (aldeído cinâmico) da família dos aldeídos α,β -insaturados. Em diferentes compostos carbonílicos, incluindo os aldeídos α,β -insaturados, a dupla ligação carbono-carbono e a dupla ligação carbono-oxigênio estão separadas justamente por uma ligação simples carbono-carbono; isto é, as duplas são conjugadas. Devido à conjugação α,β , tais compostos possuem não somente as propriedades dos grupos funcionais individuais, mas outras propriedades associadas à conjugação.

A hidrogenação seletiva dos aldeídos α,β -insaturados leva à produção de moléculas com funções químicas muito específicas que são destinadas a: i)- indústria de flavorizantes; ii)- indústria de bebidas; iii)- produtos medicinais e farmacêuticos; iv)- perfumes; v)- detergentes; vi)- cosméticos; vii)- indústria de polímeros foto-sensíveis; viii)- revestimento químico resistente, etc.

vegetais; outros são preparados por hidrogenação dos aldeídos correspondentes. Neste último caso, a reação é classicamente realizada por meio de um redutor químico, como por exemplo o isopropilato de alumínio (reação de MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY) e hidretos metálicos. Por outro lado, estes reativos químicos são produtos dispendiosos e dificilmente recicláveis.

A hidrogenação direta dos aldeídos α,β -insaturados a seus álcoois correspondentes por catálise heterogênea é uma via alternativa mais econômica. Para tanto, é preciso dispor de catalisadores ativos à baixa temperatura, tendo em vista que os produtos são relativamente instáveis e seletivos, de modo que se possa hidrogenar a função carbonila sem contudo atingir o restante da molécula.

A principal dificuldade está no fato de que nos aldeídos α,β -etilênicos os efeitos eletrônicos devidos às duplas conjugadas modificam as reatividades das funções $C = C$ e $C = O$, consideradas isoladamente. Acontece que, sob condições de reação suaves (Pd, Pt e Ni), a dupla ligação etilênica hidrogena-se mais facilmente do que a ligação carbonílica. Por isto torna-se imperioso desenvolver sistemas catalíticos seletivos, quando se pretende produzir álcoois α,β -insaturados.

Objetivos: Em face do exposto, neste trabalho temos como meta principal estudar o efeito de um suporte básico (TiO_2) em catalisadores do tipo Pt-Fe e Pt-Sn na hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico. Para efeitos de comparação será empregado ainda o Carvão Ativo como suporte.

Para tanto foram adotadas as composições indicadas por GOUPIL e colaboradores (1987) para o catalisador Pt-Fe e ainda por POLTARZEWSKI e colaboradores (1986) para o catalisador Pt-Sn, que estão em um nível de máxima atividade e de boa seletividade.

Atendendo aos níveis percentuais atômicos citados pelos autores acima, as composições metálicas em peso de cada catalisador foram respectivamente: 5%Pt, 5%Fe, 5%Sn, 4,7%Pt-0,3%Fe e 4,16%Pt-0,84%Sn.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Aspectos Fundamentais da Hidrogenação Catalítica em Fase Líquida

2.1.1 - Aspectos Característicos

A hidrogenação catalítica em fase líquida é um processo bimolecular que envolve a reação do hidrogênio e do adsorbato insaturado que foram adsorvidos na superfície do catalisador. O papel e o estado reativo do hidrogênio é assunto de várias teorias, mas ele pode reagir através de um estado atômico ou molecular fisicamente adsorvido. O processo de quimissorção da molécula do substrato na superfície do catalisador envolve a interação química entre o substrato e os sítios ativos da superfície. Por isto, o processo de adsorção torna o sistema heterogêneo suscetível de um grande número de variáveis; algumas são prontamente e outras dificilmente controláveis.

Com relação ao catalisador, um dos maiores problemas é a reprodutibilidade de dados causada pela superfície do catalisador. Sendo assim, a irreprodutibilidade deve está associada a um certo número de fatores:

- i) Variações no grau de limpeza e estado de redução da superfície,
- ii) Variação no grau de exposição de certos planos cristalográficos,
- iii) Variação no grau de defeitos da superfície,
- iv) Variação na distribuição do tamanho das partículas.

A redução de grupos funcionais insaturados pode ser realizada através de redutores químicos tais como:

- i) Metal (Zn ou Fe) em meio ácido ou básico.
- ii) Sulfeto de sódio e polissulfetos.
- iii) Hidretos metálicos complexo (boreto de sódio e hidreto duplo de lítio e alumínio).

A hidrogenação usando catalisadores heterogêneos tem sido a principal alternativa de redução. Esta alternativa oferece várias vantagens sobre a redução química:

- i) O baixo custo do hidrogênio comparado com os outros agentes redutores;
- ii) Os produtos podem ser facilmente separados no final da reação com perda mínima durante a recuperação;
- iii) A redução química leva à formação de sub-produtos (sedimento do metal) com problemas no ato da remoção;
- iv) A hidrogenação catalítica pode ser mais seletiva.

A hidrogenação catalítica da ligação dupla é uma das mais freqüentes reações encontradas na Química Fina. As moléculas de interesse são aquelas que possuem vários grupos funcionais. A hidrogenação dessas moléculas pode proporcionar uma gama enorme de produtos, sendo apenas um desejado. A escolha cuidadosa das variáveis do sistema que influenciam a atividade e a seletividade das reações de hidrogenação tais como: catalisador (componente ativo e vida útil), suporte, aditivos, solvente, temperatura, pressão do gás hidrogênio, velocidade de agitação, etc, devem ser feitas para maximizar a obtenção do produto desejado. Como os grupos insaturados diferem na sua reatividade, torna-se necessário achar condições que diferenciem suas reações.

A hidrogenação em fase líquida é considerada por CERVENY & RUZICKA (1983) um processo complexo (sistema trifásico), no qual o catalisador sólido é suspenso em um líquido como partículas discretas e que tem pelo menos um reagente gasoso. A composição da fase líquida é constituída normalmente do reagente, dos produtos da reação e do solvente.

Devido a esta complexidade, KIPERMAN (1986) lembra que certas características específicas das reações de hidrogenação em fase líquida devem ser consideradas durante o estudo cinético, e cita ainda os efeitos que podem tornar complicados os dados cinéticos e difíceis de serem interpretados. A cinética de reações em fase líquida é estudada quase que exclusivamente em sistemas fechados; entretanto, pode também ser realizada em sistemas abertos. Neste caso, a concentração de hidrogênio deve exceder aquela correspondente

à sua solubilidade na fase líquida. Nestas circunstâncias, as pequenas bolhas de hidrogênio devem penetrar as finas camadas limites do líquido que cercam as partículas do catalisador. No caso da velocidade de dissolução do gás ser bastante alta, isto implicará que a concentração de hidrogênio na solução, no decorrer da reação, depende somente da sua solubilidade nas condições dadas, de modo que a velocidade da reação não exceda a velocidade de dissolução. Sendo a concentração de hidrogênio normalmente baixa, e na presença de excesso de solvente sob temperatura e pressão constantes, ela permanecerá inalterada por todo processo. Mas na ausência de solvente, a concentração de hidrogênio depende somente de sua solubilidade com relação aos reagentes.

2.1.1.1 - Escolha do Metal

Os metais de transição do grupo VIII B da tabela periódica formam a classe mais ativa de catalisadores para reações de hidrogenação de compostos orgânicos. Os metais periodicamente usados são níquel, paládio e platina, ao passo que o ródio e o rutênio, embora exibam alta atividade catalítica, ficam restritos a poucas reações. A atividade catalítica dos metais nobres, em geral, é de 100 a 1000 vezes maior do que a dos metais comuns em muitas reações. A redução de um dado grupo funcional pode ser realizada em baixa temperatura usando um catalisador de metal nobre apropriado.

2.1.1.2 - Escolha do Suporte

Os catalisadores empregados na prática industrial normalmente contém metal na forma de pequenos cristais dispersos em um suporte de elevada área superficial. O suporte tem como função principal aumentar a área superficial do metal ativo.

Na reação em fase líquida, o catalisador é empregado na forma de partículas finas com 5-50 micra de diâmetro. A difusão dentro dos poros pode afetar a seletividade no sistema de modo que o produto desejado sofra reação

para dar produtos não almejados. Neste caso, suportes não porosos são mais adequados para tais sistemas, como por exemplo, carbonato de cálcio e sulfato de bário. O carbonato de cálcio pode ser usado onde for possível, desde que possa ser dissolvido em ácido para recuperação do metal. Contudo quando compostos ácidos estão presentes no meio reacional, é preferível o uso do sulfato de bário.

2.1.1.3 - Escolha do Solvente

Uma reação química, quando ocorre em solução, é influenciada de várias maneiras pelos solventes que ativam as espécies reagentes, cujo principal efeito é mostrado pela mudança de suas atividades (IWAMOTO & colaboradores (1971).

Os solventes devem ser empregados nas reações de hidrogenação em fase líquida por:

- i) Dissolver reagentes e produtos sólidos;
- ii) Absorver a exotermicidade da reação;
- iii) Reprimir velocidades de reações em reações altamente exotérmicas;
- iv) Manter a superfície do catalisador livre de impurezas e depósitos de carbonatos.

Além destas razões, os solventes exercem um efeito pronunciado na velocidade e seletividade da reação; assim sua escolha é um fator de otimização das condições do processo. Várias razões têm sido propostas para explicar o efeito do solvente (RAJADHYAKSHA & KARWA,1986):

- i) Solubilidade do hidrogênio no meio reacional;
- ii) Adsorção competitiva do solvente nos sítios ativos do catalisador;
- iii) Aglomeração dos catalisadores em alguns solventes;
- iv) Interação intermolecular entre as moléculas do reagente e do solvente.

RAJADHYAKSHA & KARWA (1986) mostram ainda algumas dificuldades com relação aos efeitos acima:

- ii) É difícil distinguir entre a adsorção no metal nobre e no suporte;
- iii) As propriedades aglomerantes dos catalisadores suportados em carvão é na verdade diferente em diferentes solventes, mas é difícil prever o estado de aglomeração sob agitação, que não é considerada em baixa concentração de catalisadores;
- iv) A solubilidade é prontamente medida;
- v) O efeito de interação molecular deve estar correlacionado com várias propriedades dos reagentes e do solvente.

Dados sobre os efeitos do solvente nas reações de hidrogenação em fase líquida são encontrados nos estudos feitos por diversos pesquisadores: WONG & ECKERT (1969), IWAMOTO e colaboradores (1971), ECKERT e colaboradores (1974) e LEMCOFF(1977). Eles mostraram que a velocidade de hidrogenação está correlacionada com os parâmetros de solubilidade e as constantes dielétricas do solvente.

2.1.1.4 - Aditivos

A capacidade de certos sistemas catalíticos de hidrogenar preferencialmente o grupo carbonila em vez da ligação dupla carbono-carbono nos aldeídos α,β -insaturados, em reações de hidrogenação em fase líquida, tem sido possível através da adição de pequenas quantidades de certos sais metálicos. Estas pequenas quantidades de várias substâncias que exercem efeito pronunciado no curso das reações de hidrogenação são denominadas aditivos.

Os aditivos podem influenciar a velocidade e a seletividade das reações de hidrogenação em fase líquida de várias maneiras (RAJADHYAKSHA & KARWA, 1989):

- i) Os aditivos podem bloquear seletivamente os sítios na superfície do catalisador que são responsáveis pelas reações indesejáveis;
- ii). A energia de adsorção do aditivo ocupa uma posição intermediária entre aquela dos reagentes e produtos, sendo desta forma facilmente deslocada da

superfície do catalisador pelos reagentes e prevenindo a adsorção dos produtos, evitando assim sua posterior reação;

iii) Por adsorção o aditivo pode modificar as propriedades eletrônicas do catalisador;

iv) O aditivo pode atuar como um espaçador na superfície do catalisador por adsorção irreversível, e com isto pode prevenir reações intermoleculares das espécies reagentes;

v) O aditivo pode eliminar venenos do catalisador ou produtos secundários nocivos.

2.1.2 - Processo de Adsorção e Ativação do Hidrogênio

Um dos maiores avanços da catálise heterogênea nos últimos anos tem sido o acúmulo de dados sobre a cinética de etapas elementares sobre superfície bem definida. Por isto, a interação do hidrogênio com metais é assunto extensivamente estudado, tanto do ponto de vista fundamental como tecnológico. Em catálise, a adsorção é quase sempre uma quimissorção, a qual resulta da ligação química entre as moléculas do adsorbato e as moléculas do adsorvente (superfície sólida).

NØRSKOV e colaboradores (1981) mencionam que a adsorção do hidrogênio na superfície dos metais é revelada de várias formas: associativa, dissociativa, ativada, não-ativada. Eles consideram que o processo de adsorção do hidrogênio na superfície de metais pode ser sumarizado em:

i) A molécula de hidrogênio é direcionada para uma região da superfície de menor barreira onde existe um estado de molecularidade quimissorvido com comprimento de ligação ligeiramente superior ao da molécula de H_2 livre;

ii) A molécula ao se acomodar neste estado é quase livre para se mover ao longo da superfície, isto é, tem uma fraca energia de ativação para migração;

iii) A dissociação da molécula em dois átomos de hidrogênio separados ocorre na ligação energeticamente mais favorável.

Desse modo, a quimissorção dissociativa do hidrogênio molecular, a subsequente capacidade de permeação do hidrogênio atômico na massa metálica e a consequente capacidade de armazenar hidrogênio apresentada por alguns metais são de fundamental importância tanto em catálise heterogênea quanto na resistência de materiais devido à fragilidade que provoca.

O modo preciso como o hidrogênio é quimissorvido é tema de considerável discussão. SIEGEL (1966) cita estudos baseados em espectroscopia do infravermelho onde se mostrou que a adsorção do hidrogênio em catalisadores suportados (Pt/SiO₂) se dá através de duas formas: uma fracamente adsorvida, ligada a um átomo de platina, enquanto que na outra o hidrogênio estaria ligado a dois átomos da rede cristalina. Para representar o fenômeno de adsorção no sítio ativo (*), usa-se a seguinte reação:



O paládio ocupa uma posição peculiar na tabela periódica. Por isso é o único metal do grupo VIII que em baixas pressões de hidrogênio forma duas variedades de hidretos: α -PdH, contendo menor quantidade de hidrogênio móvel e β -PdH, apresentando maior conteúdo de hidrogênio. Tratando-se do paládio, o hidrogênio dissolvido no mesmo não é envolvido no mecanismo da reação quando a pressão é bastante elevada (GEUS, 1988).

SOKOL'SKII (1964) relata que, no decorrer do processo de quimissorção, a atomização da molécula de hidrogênio ocorre favoravelmente quando o comprimento da ligação H-H é de 3,6 Å, mas também pode ocorrer em 4,08 Å.

Em estudo feito por SOKOL'SKII (1964) sobre a hidrogenação do ácido cinâmico sobre Ni/SiO₂ = 10 /90 (reduzido em alta temperatura) foi obtido um catalisador de atividade muito baixa. Este catalisador quando promovido pelos metais Pt, Pd, Rh, Os, Ru e Re apresentou melhores atividades que o anterior, as quais eram uma função dos parâmetros da rede

cristalina. O autor verificou ainda que o ródio é o elemento que possui maior aumento na atividade específica. Observou também que no paládio, a velocidade de hidrogenação depende substancialmente do grau de saturação do catalisador com hidrogênio, do pH do meio e essencialmente da possibilidade de ativação do hidrogênio.

Nestas circunstâncias a faixa de variação do parâmetro de rede cristalina "a" do metal ideal para a ativação do hidrogênio é de 3,6 a 3,9 Å..

Os metais do sistema hexagonal (Ru, Re e Os) mostraram ser pouco ativos, mesmo possuindo parâmetros favoráveis à ativação de ligações insaturadas, como é o caso da adsorção de uma molécula de etileno, que apresenta um mínimo de tensão nas ligações atômicas quando a distância dos átomos no catalisador é de 2,73 Å, aproximando-se do parâmetro "b" na Tabela - 2.01.

Tabela-2.01: Parâmetros da rede cristalina para alguns metais (SOKOL'SKII, 1964).

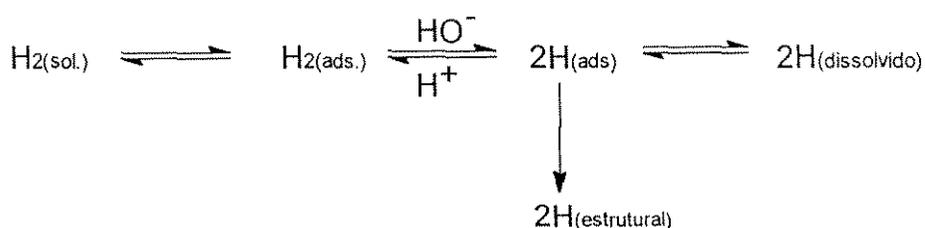
Sistema	Elemento	Parâmetros, Å	
		a	b
I - Cúbico de face centrada	Pt	3,903	2,77
	Pd	3,873	2,74
	Rh	3,80	2,65
	Cu	3,608	2,55
	Ni	3,502	2,48
II - Hexagonal	Re	4,45	2,75
	Ru	4,93	2,66
	Os	4,31	2,73
III - Cúbico de corpo centrado	Mo	-	2,72
	Cr	4,41	2,71

Como se pode observar, os parâmetros dos elementos pertencentes ao sistema I, aproximam-se do valor ideal (3,6 Å) para dissociação do hidrogênio.

BOND (1987) evidencia que a capacidade de ativação do hidrogênio por metais de transição está relacionada aos elétrons-d não-emparelhados que têm a função de ligar a molécula do adsorvente à superfície em um estado precursor pré-adsorvido de onde passa ao estado final fortemente adsorvido. O cobre, com a camada $3d^{10}$, é pouco ativo, entretanto, o paládio com a camada $4d^{10}$ é bastante ativo porque um elétron desta camada sobe para o subnível 5s.

Já em 1991 porém, BOND mostrou dúvidas se há uma relação entre a atividade das reações que envolvem H_2 , catalisadas por metais de transição, e a presença de orbitais-d incompletos.

Os fenômenos que ocorrem na superfície metálica são bastante complexos, especialmente em fase líquida com a presença dos íons H^+ e OH^- . O seguinte mecanismo de equilíbrio foi proposto por SOKOL'SKII (1964):



O autor menciona que as diferentes formas de hidrogênio adsorvido são fixadas pelas condições experimentais, podendo variar ao longo da reação e desse modo influenciar a atividade do catalisador.

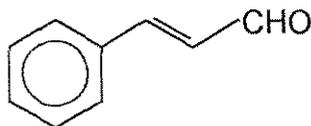
2.2 - Aspectos Fundamentais sobre a Hidrogenação dos Aldeídos

α,β -Insaturados

Os álcoois α,β -insaturados formam uma importante classe de compostos orgânicos de uso na química fina. Por isto, a hidrogenação seletiva dos compostos carbonílicos α,β -insaturados a seus álcoois correspondentes é de uma enorme relevância industrial.

Encontrar um sistema catalítico seletivo para estas reações é uma tarefa complexa, visto que muitos catalisadores reduzem preferencialmente a ligação dupla C = C (olefínica) em vez da ligação C = O (carbonílica), apresentando com isto uma baixa seletividade a álcoois insaturados. Este fato tem sido atribuído: i) Aos diferentes valores da energia de ligação da dupla olefínica (616 kJ/mol) e da dupla carbonílica (716 kJ/mol), (PAULING,1967); ii.) À orientação geométrica da molécula do aldeído α,β -insaturado quando adsorvida na superfície do catalisador, (COQ,1993).

Os mecanismos envolvidos nas reações de hidrogenação dos compostos carbonílicos α,β -insaturados dependem do tipo do grupamento R (alcoíla ou arila) que está ligado ao grupo α,β -insaturado. Sendo R um grupo fenil (C_6H_5) temos a estrutura do aldeído cinâmico, apresentada abaixo.



CHUVYLKIN e colaboradores (1986), a partir da análise de um conjunto de dados da literatura, além de outros resultados teóricos e experimentais próprios obtidos da hidrogenação do citral, do aldeído cinâmico e do 2-metil-4-fenil propenal sobre diversos catalisadores (Rh, Ni, Pt, Pd,

Ni/Cr₂O₃ e Ni/SiO₂), chegaram às seguintes observações sobre o mecanismo da hidrogenação dos compostos carbonílicos α,β -insaturados:

i) A adsorção de compostos carbonílicos α,β -insaturados na superfície do catalisador depende da geometria de sua deposição e das formas de adsorção tipo complexos Π -dienila, que são formados ao longo da estrutura superficial levando em conta a coordenação do grupo carbonílico;

ii) O sistema doador-receptor e a redistribuição dativa de elétrons fazem com que o adsorbato possa adquirir carga positiva, negativa, ou então tornar-se similar a um triplete em estado molecular excitado;

iii) A hidrogenação da ligação etilênica e da ligação carbonílica de um grupo conjugado pode ocorrer por meio das sucessivas adições das diferentes formas do hidrogênio (H^\bullet , H^+ e H^-);

iv) A direção da hidrogenação é determinada pela atividade competitiva entre as posições $C=O$, $C_\alpha=C_\beta$ e entre O e C_β .

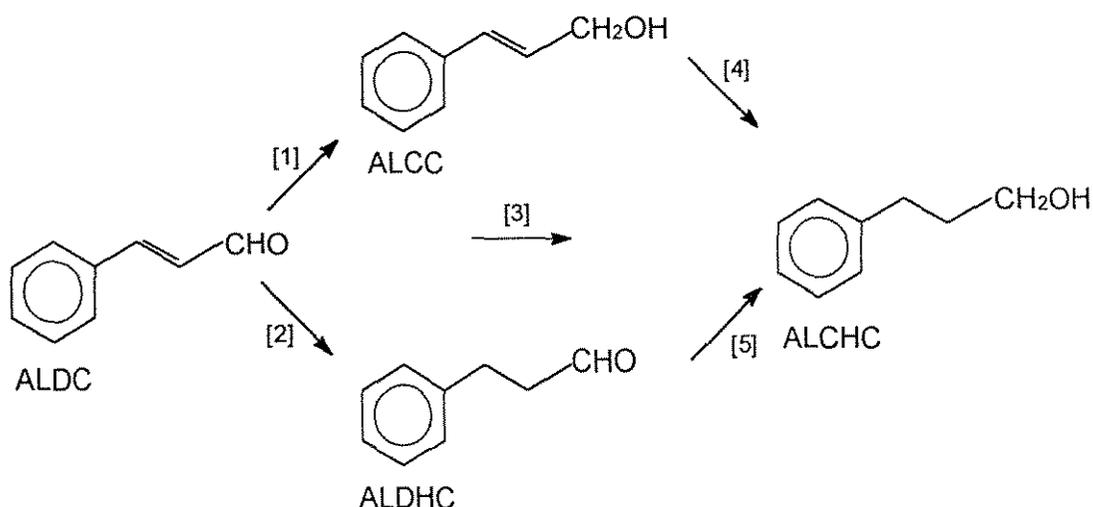
Assim, de acordo com os autores, a hidrogenação dos compostos carbonílicos α,β -insaturados deveria obedecer a um dos seguintes mecanismos:

MECANISMO-I: A molécula do adsorbato é adsorvida na superfície do catalisador de modo positivamente carregada (+) e o primeiro passo da hidrogenação é a adição do hidreto H^- . Esse ataque pode ocorrer em qualquer uma das posições das ligações duplas conjugadas segundo o item (iv) anterior.

MECANISMO-II: A molécula do adsorbato é adsorvida na superfície do catalisador de modo negativamente carregada (-), e o estágio inicial da hidrogenação é executado pelo próton H^+ , nas mesmas posições estabelecidas no mecanismo-I.

MECANISMO-III: Existe uma molécula do adsorbato excitada na forma de triplete sobre a superfície do catalisador, e o primeiro estágio de hidrogenação inclui o ataque por meio de um átomo de H^\bullet , de um próton (H^+) e de um hidreto (H^-) nas posições já estabelecidas anteriormente.

A hidrogenação seletiva dos aldeídos α,β -insaturados a álcoois α,β -insaturados compreende um grupo de reações para as quais a reação de hidrogenação do aldeído cinâmico pode ser tomada como modelo:



A hidrogenação do aldeído cinâmico em fase líquida leva à formação de álcool cinâmico [1] e de aldeído hidrocínâmico [2] através de reações competitivas, os quais são hidrogenados a álcool hidrocínâmico por reações sucessivas [4] e [5]. Por outro lado, a adição simultânea de duas moléculas de hidrogênio (probabilidade remota) ao aldeído cinâmico produziria diretamente o álcool saturado [3]. A hidrogenólise dos álcoois a hidrocarbonetos, bem como a hidrogenação do núcleo aromático, não são consideradas, tendo em vista que estas reações dependem de condições muito mais severas do que aquelas nas quais se tem feito a hidrogenação das duas ligações duplas.

Representaremos ainda a molécula neutra de aldeído cinâmico por (ALDC), a positivamente carregada por (+), a negativamente carregada por (-) e um triplete por (*).

A hidrogenação do ALDC poderá então ocorrer, no estágio inicial, pela adição de H^\bullet , H^+ e H^- nas posições α/β ; O/β e $\text{C} = \text{O}$. Admite-se que o máximo enfraquecimento da ligação $\text{C}_\beta = \text{C}_\alpha$ e o mínimo da ligação $\text{C} = \text{O}$

deverem ocorrer com a formação do ânion $ALDC^-$ na superfície do catalisador. Espera-se, nesse caso, maior seletividade para a hidrogenação na posição olefínica. Entretanto, quando na superfície do catalisador forma-se a estrutura $ALDC^*$, triplete excitado, a ligação dupla $C = O$ fica mais fortemente ativada do que as outras, implicando uma maior população de spins sobre os átomos da carbonila, favorecendo sua hidrogenação a álcool cinâmico.

CHUVYLYKIN e colaboradores (1986) referem-se ainda à formação de compostos do tipo Π -dienila, com a participação da dupla conjugada na superfície de todos os metais, e que são caracterizados pela ativação das duplas $C = O$ e $C_\beta = C_\alpha$ e fortalecendo a ligação simples $C_\alpha - C$ e favorecendo a formação de álcool hidrocínâmico.

Deve-se ressaltar que a intensidade da quimissorção do hidrogênio pela superfície do catalisador depende da natureza dos sítios metálicos nela distribuídos que possuem orbitais d completos ou parcialmente preenchidos. O hidrogênio na forma de próton é mais fortemente adsorvido nas superfícies contendo metais com orbitais d parcialmente preenchidos. Já o hidrogênio na forma de hidreto é mais fortemente adsorvido nas superfícies quando há orbitais d completos.

Os grupos alcoílas, doadores de elétrons, presentes na cadeia carbônica dos compostos carbonílicos α,β -insaturados, favorecem o ataque do H^- no carbono da carbonila. Todo o processo de hidrogenação depende da probabilidade do hidrogênio estar em uma ligação do sistema conjugado. A probabilidade do hidrogênio pertencer a qualquer ligação no complexo intermediário é a mesma. Esta igualdade somente é quebrada pela presença das espécies de hidrogênio carregadas (H^+ , H^-) que tomam parte na reação.

YOUNG & SHEPPARD (1967) mostraram através de estudos de Infravermelho da adsorção de acetona e aldeídos saturados sobre SiO_2 e Ni/SiO_2 , que ocorre a interação entre os grupos hidroxilas da superfície da SiO_2 e os grupos carboxílicos do adsorbato, através de pontes de hidrogênio. Os autores verificaram ainda que, ao aquecer o aldeído acético a $120^\circ C$, formava-se uma nova espécie, identificada como aldeído crofílico.

BLYHOLDER & ALLEN (1969) verificaram também que o aldeído acético pode interagir com a superfície de diversos metais (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu) para formar compostos alcoxicos e acilicos, que são produtos resultantes da interação do metal com o oxigênio ou com o carbono da carbonila. Quando a interação ocorre com o oxigênio da superfície, os compostos formados podem ser do tipo carboxilatos (VOZDVIZHENSKII e colaboradores, 1987).

2.2.1 - Fatores que Influenciam a Atividade e Seletividade da Reação

2.2.1.1 - Influência do Catalisador Metálico

2.2.1.1.1 - Catalisadores Monometálicos

Vários catalisadores monometálicos têm sido usados para estudar a hidrogenação seletiva dos aldeídos α,β -insaturados.

CAMPELO e colaboradores (1982), em estudos da hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados, usaram vários catalisadores de níquel suportados em AlPO_4 , $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{AlPO}_4\text{-SiO}_2$ contendo 5, 10 e 20% de Ni, verificaram que a diminuição da atividade para hidrogenação da ligação dupla olefínica obedece à seguinte ordem: $\text{Ni/AlPO}_4\text{-SiO}_2 > \text{Ni/AlPO}_4 > \text{Ni/AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os autores observaram ainda que a atividade na hidrogenação estava associada ao efeito de interação metal-suporte e que o comportamento catalítico do metal pode depender da estabilidade das espécies Π -dienílicas. Estes catalisadores possuem ainda sítios ácidos e básicos que fazem parte do processo catalítico.

Conforme enfatizado por GOUPIL (1986) o ósmio sobre carvão, a 100°C e 50 bar, reduz o aldeído cinâmico, conduzindo lenta e preferencialmente à formação do álcool cinâmico (seletividade de 95%). Em presença de Ir/C, obtém-se álcool cinâmico em condições de temperatura e pressão ambiente com seletividade de 100%. Por outro lado, o Paládio é inativo junto à carbonila, mas segundo as condições operacionais hidrogena

seletivamente a dupla carbono-carbono formando aldeído saturado ou ainda todo sistema a álcool saturado quando são acrescentados promotores.

WISMEIJER e colaboradores (1986) investigaram a hidrogenação de um aldeído α,β -etilênico em presença dos catalisadores Ru/TiO₂ e Ru/SiO₂ preparados com diferentes precursores [RuCl₃, Ru(CH₃COO)₃ e Ru₃(CO)₁₂] e ativados em diferentes temperaturas (327, 427, 500, 600 e 825°C). Eles constataram que o Ru/TiO₂ foi mais ativo, alcançando a seletividade máxima de 83% a álcool insaturado quando ativado a 500°C, enquanto que o segundo tornou-se mais seletivo em temperatura de ativação muito mais elevada, 600°C, com diminuição na sua atividade. Este fenômeno estaria associado à ocorrência de espalhamento de hidrogênio nos catalisadores suportados em TiO₂ e a ausência de cloro contaminante nos catalisadores ativados em alta temperatura. Para justificar o melhor desempenho do catalisador Ru/TiO₂, consideraram que:

- i) O catalisador Ru/TiO₂ possui sítios específicos para a hidrogenação da carbonila;
- ii) A interação forte metal-suporte induz efeitos eletrônicos, que são responsáveis pelo aumento da velocidade de hidrogenação da carbonila;
- iii) O aldeído α,β -insaturado é adsorvido pelo TiO₂ e reage com hidrogênio espalhado sobre o Ru.

GOUPIL (1986) usou um método de adição de uma quantidade suplementar de produtos da reação e realizou medidas da velocidade inicial de hidrogenação do aldeído cinâmico sobre o catalisador Pt/C. A quantidade usada foi suficientemente pequena para não causar modificação no estado do catalisador. A autora verificou que a adição de aldeído hidrocínâmico diminuiu a velocidade de hidrogenação do aldeído cinâmico por um fator 5 e provocou uma melhora na seletividade a álcool cinâmico em torno de 90%. O álcool cinâmico apresentou um efeito mais fraco, reduzindo a velocidade de reação em 20%. O álcool hidrocínâmico não apresentou nenhuma influência sobre a velocidade da reação e pouca sobre a seletividade.

Trabalhando com vários catalisadores (Ir, Pt, Rh e Pd) suportados em grafite e carbono, GIROIR-FENDLER e colaboradores (1988) constataram que os fatores que afetam a seletividade na reação de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados a álcoois α,β -insaturados são:

i) A natureza do metal ($0 = \text{Pd} < \text{Rh} < \text{Ru} < \text{Pt} < \text{Ir}$);

ii) A natureza do suporte (a seletividade a álcool α,β -etilênico em catalisadores Pt e Ru é drasticamente aumentada sobre grafite, devido à transferência de carga do suporte para o metal, fazendo com que seja diminuída a probabilidade de hidrogenação da ligação dupla ($\text{C} = \text{C}$).

Os autores verificaram, além disso, que as moléculas de aldeído hidrocínâmico produzidas na reação permanecem adsorvidas na superfície do metal. Estas moléculas podem produzir um efeito estereométrico, forçando desta forma uma aproximação da molécula de aldeído cinâmico perpendicularmente à superfície do metal e adsorção via grupo $\text{C} = \text{O}$ na extremidade da molécula, ou ainda, podem produzir um efeito ligante, proporcionando um aumento de carga sobre a platina, que pode desta forma diminuir a probabilidade em ativar a ligação dupla $\text{C} = \text{C}$. Estas hipóteses podem então explicar a alta seletividade a álcool cinâmico verificada.

No experimento realizado por VANNICE & SEN (1989) sobre a hidrogenação do crotonaldeído em fase gasosa, os autores verificaram que, enquanto os catalisadores Pt/SiO_2 e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram seletividade não significativa a álcool crotilico, o catalisador Pt/TiO_2 , quando reduzido a alta temperatura, mostrou seletividade de 37% em relação ao álcool crotilico. Segundo os autores, esta melhoria seria fruto da criação de sítios especiais na interface metal-suporte, que envolve cátions ou buracos deixados pelo oxigênio, os quais polarizam a carbonila tornando-a assim propícia a ser hidrogenada. Foi mostrado ainda pelos autores que:

i) Somente os catalisadores Pt/TiO_2 mostraram seletividade em hidrogenar mais a ligação $\text{C} = \text{O}$ do que $\text{C} = \text{C}$;

ii) A seletividade em hidrogenar a ligação $\text{C} = \text{O}$ é mais elevada para os catalisadores Pt/TiO_2 preparados a partir de precursores contendo cloretos;

- iii) A isomerização do álcool crofílico em aldeído butílico em presença de hidrogênio é 3 vezes mais rápida nos catalisadores Pt/SiO₂ do que nos catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/TiO₂;
- iv) Em todos os catalisadores, a velocidade inicial de hidrogenação do álcool crofílico é muito maior que sua velocidade de isomerização;
- v) Certos catalisadores sofreram desativação significativa no curso da reação enquanto outros mostraram boa estabilidade.

NITTA e colaboradores (1989) realizaram a hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados, sob condições suaves, utilizando catalisadores a base de cobalto suportado em sílica, preparados pela redução da crisolita, [Co₃(OH)₄Si₂O₅], e ainda a partir da precipitação do carbonato básico de cobalto. Obtiveram ótima seletividade a álcoois α,β -insaturados e constataram que a mesma é função do tamanho dos cristais de cobalto no catalisador. Verificaram ainda que a reação é sensível a estrutura, e que no caso da hidrogenação do aldeído cinâmico existe efeito estérico ao redor da ligação C=C, tornando o grupo C=O mais fortemente adsorvido. Desta forma, isto favoreceu a hidrogenação da ligação C=O.

Ao estudar a influência dos sais precursores (acetato de cobalto, cloreto de cobalto e nitrato de cobalto), dos suportes, da quantidade de Na₂CO₃ e de outras variáveis de precipitação nas propriedades catalíticas dos catalisadores de cobalto sobre vários suportes (TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ e C), empregados na hidrogenação do aldeído cinâmico e do crotonaldeído, NITTA e colaboradores (1990) verificaram que:

i) O catalisador preparado a partir do cloreto de cobalto e excesso de carbonato de sódio exibe alta seletividade a álcool insaturado independentemente do suporte;

ii) O cloreto residual no precursor catalítico favorece a formação de cristais de Co de tamanho homogêneo durante a redução com H₂, devido à facilidade de redução das espécies de cobalto causada pela interação metal-suporte, resultando assim em alta seletividade a álcool cinâmico.

Na hidrogenação do aldeído cinâmico sobre catalisadores de Ru/C foi verificado por GALVAGNO e colaboradores (1991) que a seletividade a álcool cinâmico aumenta com o tamanho das partículas de Ru, alcançando um valor em torno de 60% para as amostras menos dispersas. Eles relataram ainda que a grande quantidade de moléculas de aldeído hidrocínâmico, que se formaram no início da reação permaneceram adsorvidas na superfície do catalisador, modificando o comportamento do metal através de:

i) Efeito ligante, que aumenta a densidade de carga do metal, diminuindo assim a probabilidade de ativação da ligação olefínica;

ii) Efeito esteriométrico, que favoreceu uma aproximação da molécula ao adsorvente através da carbonila.

BLACKMOND e colaboradores (1991) investigaram a hidrogenação do aldeído cinâmico e do 3-metil-crotonaldeído sobre catalisadores de Pt, Ru e Rh suportados em carvão e em zeólitas do tipo NaY e KY, e verificaram que a estrutura das zeólitas acarretava uma alta seletividade a álcool cinâmico (67% para o catalisador Ru/KY). Com relação ao 3-metil-crotonaldeído, a mobilidade e a orientação da molécula não foram inibidas pela estrutura porosa da zeólita, mas a sua seletividade foi aumentada quando da substituição dos íons Na^+ por K^+ . Esta modificação favoreceu uma maior interação entre a função carbonila e os cátions mais básicos da zeólita.

Em resumo, a literatura mostra que a hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados tem principalmente sido estudada sobre os metais do grupo VIII. Alguns destes metais conduzem seletivamente a aldeídos saturados, isto é, redução da dupla olefínica (Ni, Rh e Pd), enquanto que outros são seletivos a álcoois insaturados, ou seja, redução da dupla carbonílica (Co, Os, Ir e Pt). A hidrogenação seletiva da função $\text{C}=\text{O}$ mostrou ser sensível a vários fatores como: o tamanho das partículas que compõem o catalisador metálico, a natureza do precursor metálico, a natureza do suporte, etc. Mostrou-se ainda que o suporte grafite atua como um doador de elétrons para os “clusters” de platina localizados no mesmo.

2.2.1.1.2 - Efeito de um Segundo Metal

Com o propósito de tornar mais claro o efeito do segundo metal, tomamos a iniciativa de fazer distinção entre o promotor adicionado na forma iônica ao meio reacional e aqueles catalisadores preparados "ex situ".

2.2.1.1.2.1 - Aditivos à Solução na Forma de Íons Metálicos

Quando a hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados é realizada por meio de um metal, a preferência é a formação de aldeído saturado, devido à baixa energia da ligação dupla olefínica em relação à ligação dupla da carbonila. A introdução de um aditivo causa uma drástica mudança na distribuição dos produtos, tendo em vista o aparecimento de novos sítios ativos associados ao referido aditivo. Com isto, tem sido possível hidrogenar com mais frequência a carbonila.

A primeira tentativa em hidrogenar seletivamente o aldeído cinâmico foi feita por TULEY e ADAMS (1925), sobre o catalisador óxido de platina não suportado, que se mostrou não seletivo. A adição de íons metálicos na forma de cloreto de ferro (II) e acetato de zinco causou melhoria na seletividade a álcool cinâmico.

Estudos feito por GALVAGNO e colaboradores (1989) forneceram alguma luz sobre o mecanismo da ação dos promotores iônicos na hidrogenação do aldeído cinâmico. A Tabela-2.02 mostra a velocidade de hidrogenação do aldeído cinâmico e a seletividade a álcool cinâmico, sem e com adição dos vários cloretos metálicos ao leito de lama de catalisador Pt/Nylon, em presença do solvente etanol a 70°C.

Os autores verificaram que a velocidade da reação aumenta com a adição de pequenas quantidades de cloreto metálico, dentro de certo limite e, de acordo com os efeitos causados no comportamento da platina, classificaram os aditivos em três grupos:

i) NaCl, CaCl₂ e AlCl₃ não modificaram significativamente a atividade e a seletividade catalítica da platina;

ii) CoCl₂ e SeCl₄ conduziram a um aumento na seletividade a álcool insaturado, mas a atividade permaneceu baixa,

iii) SnCl₄, GeCl₄ e FeCl₃ proporcionaram aumento na atividade e na seletividade.

Tabela-2.02: Efeito dos cloretos metálicos na hidrogenação do aldeído cinâmico (GALVAGNO,1989).

Aditivo	$k \cdot 10^3 [(s^{-1}g^{-1}(Pt))]$	Seletividade (%)
sem	0,080	10
NaCl	0,080	10
CaCl ₂	0,170	10
AlCl ₃	0,180	10
CoCl ₂	0,840	25
SeCl ₄	0,262	64
FeCl ₃	2,400	74
SnCl ₄	10,000	75
GeCl ₄	17,800	94

Dentre os aditivos o mais ativo e seletivo foi o GeCl₄: houve diminuição na quantidade relativa de aldeído hidrocínâmico formada e um correspondente aumento na concentração de álcool cinâmico. Neste caso, os grandes aumentos tanto na velocidade quanto na seletividade foi atribuído à polarização da ligação C = O produzida pela ação dos cátions que atuam como sítios receptores de elétrons.

Por outro lado, GALLEZOT (1994) cita estudos sobre a hidrogenação do aldeído cinâmico nos quais foram adicionadas diferentes quantidades de FeCl₂ a um leito lama de Pt/C em álcool isopropílico sob pressão de 6 MPa de hidrogênio. A velocidade e a seletividade iniciais alcançaram valor máximo para a relação Fe/Pt = 0,2. Por ser a platina mais eletronegativa que o ferro,

este provocaria uma transferência de elétrons para a platina, tornando-a rica em elétrons. Pode ocorrer, então, que a hidrogenação do grupo $C = O$ seja favorecida por esta transferência que aumentaria o caráter H^- do hidrogênio quimissorvido sobre a Pt, levando ao ataque nucleofílico pelo hidreto ao carbono positivamente carregado da ligação $C = O$ polarizada, segundo esquema mostrado na Figura-2.01.

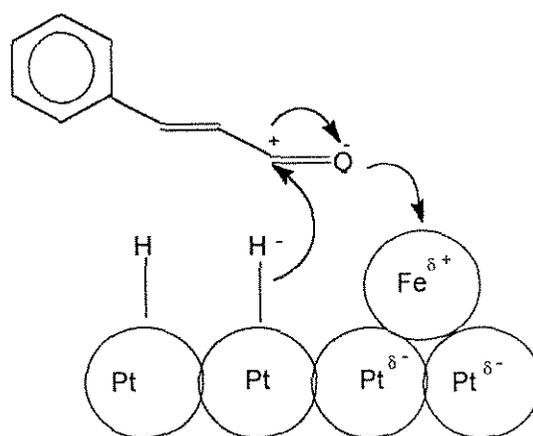


Figura-2.01.:Esquema representativo de ativação da ligação $C = O$ por átomos de ferro na superfície da platina (GALLEZOT,1995).

2.2.1.1.2.2 - Catalisadores Bimetálicos

Os catalisadores bimetálicos são preparados "ex situ" por várias técnicas tais como co-impregnação, co-troca iônica e ainda por via organometálica.

NAGASE e colaboradores (1983) usaram um catalisador Raney Ag-Zn (razão em peso 1:1) que exibiu altas atividade e seletividade (90%) a álcool alílico na hidrogenação da acroleína. Verificaram, ainda, que a adição de pequenas quantidades de Fe^{3+} elevou a seletividade para 95%.

Por sua vez, na hidrogenação do crotonaldeído, NOLLER & LIN (1984) evidenciaram efeitos na seletividade e na atividade causados pela composição

e temperatura de redução dos catalisadores Ni-Cu/Al₂O₃. Para uma temperatura de redução de 200°C, a atividade aumentou com o teor de Cu, mas quando a temperatura de redução subiu para 430°C ocorreu o efeito inverso com relação ao Cu. Este fato foi explicado pela ocorrência a 430°C do fenômeno de “spillover”. Nesta temperatura é possível que o catalisador tenha sido sinterizado, e a diminuição na sua atividade não foi compensada pelo efeito “spillover”. É necessário chamar atenção que, para estes sistemas, a alta seletividade é função da relação NiO/CuO e da temperatura de redução.

As propriedades catalíticas da Pt são drasticamente modificadas pela interação entre o metal e o suporte quando este último é um polímero. O uso de Sn como componente catalítico nos catalisadores Pt/Nylon foi estudado por POLTARZEWSKI e colaboradores (1986), nas reações de hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados. A presença de Sn favoreceu a hidrogenação da ligação C = O para formação de álcool insaturado. Nestes sistemas, a atividade e a seletividade do catalisador são função do teor de estanho (até 20%).

Segundo GALVAGNO e colaboradores (1986), o Ge no catalisador Pt-Ge/Nylon desempenhou papel semelhante ao do Sn no catalisador Pt-Sn/Nylon na hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados. A seletividade de 95% a álcool cinâmico apresentada pelo catalisador Pt-Ge, segundo os autores, deve-se à alta eletronegatividade do Ge. A atividade máxima foi alcançada para um teor de 3% Ge (Ge/Ge+Pt).

Variações nos teores de Fe dos catalisadores Pt-Fe/C influenciaram a atividade e a seletividade a álcool cinâmico na hidrogenação do aldeído cinâmico, conforme foi mostrado no trabalho de GOUPIL e colaboradores (1987). O efeito do Fe foi particularmente acentuado na seletividade da reação quando sua participação em termos percentuais foi de 50% e, na atividade, foi ainda mais atuante com 20% de Fe.

O catalisador é normalmente reduzido sob atmosfera de hidrogênio. Contudo, NARASIMHAN e colaboradores (1988) usaram um método diferente para redução dos catalisadores Ru-Sn, que consistiu no uso de hidreto de bromo; por conseguinte o bromo foi incorporado ao catalisador.

Com relação à hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados, os catalisadores Ru-Sn-B foram 65% seletivos a álcoois insaturados. Os autores ainda sugerem que há dois tipos de sítios responsáveis pela hidrogenação seletiva do grupo carbonila:

- i) O Sn poderia estar presente na forma de Sn^{2+} , que interagiria com o Ru polarizando a ligação dupla da carbonila, que sofre ataque do hidreto formado junto a um átomo de Ru adjacente;
- ii.) O Sn^0 poderia formar uma liga com o Ru e aumentar a densidade eletrônica no Ru⁰. Isto facilitaria a ativação do hidrogênio em mais de uma forma e favorece o ataque na ligação C = O.

Em suma, pode-se dizer que a hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados em álcoois insaturados mostrou-se sensível à presença de aditivos sobre o catalisador. Fe, Sn e Ge são alguns dos aditivos que adicionados a catalisadores metálicos suportados, melhoraram a atividade e seletividade para esta reação. A dificuldade em interpretar precisamente a influência dos aditivos reside no fato de que os sistemas catalíticos não são bem definidos e caracterizados.

2.2.1.2 - Complexos de Metais de Transição

Outras alternativas usadas para hidrogenar aldeídos α,β -insaturados a seus álcoois correspondentes são os complexos de certos metais de transição. Nestes sistemas, a fonte de hidrogênio em alguns casos é o solvente que, no caso de um álcool, é convertido em cetona.

JAMES & MORRIS (1978) usaram como catalisador o complexo dimetilsulfóxido-dicloro-hidreto de irídio $[\text{HIrCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_3]$: em solução aquosa de álcool isopropílico, sob atmosfera de nitrogênio, aldeído cinâmico, 4-fenil-2-butenona e aldeído crotilico foram convertidos seletivamente aos álcoois insaturados correspondentes. O tempo de reação para cada substrato foi limitado para 90% de conversão. O aldeído cinâmico foi 87% seletivo a álcool cinâmico, sem formação de álcool saturado. O composto 4-fenil-2-

butenona mostrou-se 100% seletivo a 4-fenil-2-butenol; já a do aldeído crofílico foi 94% seletiva a álcool crofílico.

Dados sobre a hidrogenação das cetonas α,β -insaturadas com o sistema catalítico $[\text{Ir}(1,5\text{-ciclooctadieno})\text{Cl}]_2/\text{P}(\text{o-CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_5)_3$ encontram-se em estudos realizados por VISINTIN e colaboradores (1984). Eles verificaram que a hidrogenação ocorreu por transferência seletiva de hidrogênio para a carbonila e a produção de álcool insaturado é máxima em razões elevadas de P/Ir.

BROUCKOVÁ e colaboradores (1985) verificaram que a hidrogenação do aldeído cinâmico em presença de $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ tem como produto principal o álcool hidrocínâmico; mas, se estes complexos são heterogeneizados sobre suportes inorgânicos, a atividade catalítica é aumentada por um fator de 10. Verificaram que, comparado aos complexos de ródio, os catalisadores de rutênio tipo $\text{RuX}_2(\text{CO})\text{PPh}_3)_3$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CO}$) foram mais ativos hidrogenando, de preferência, o grupo carbonila. Isto ocorreu quando estes catalisadores foram heterogeneizados tendo como co-solvente a água (72% de seletividade a álcool cinâmico).

Após terem reduzido as cetonas α,β -insaturadas com o catalisador $[\text{Ir}(1,5\text{-ciclooctadieno})\text{Cl}]_2/\text{P}(\text{o-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, VISINTIN e colaboradores (1985) usaram o mesmo sistema catalítico para hidrogenar aldeído cinâmico e aldeído crofílico. Os resultados mostram que os aldeídos foram reduzidos aos respectivos álcoois insaturados com alta seletividade e que a seletividade e atividade aumentaram em função do aumento da relação P/Ir. Eles verificaram ainda que a seletividade está estreitamente relacionada com a presença do grupo metóxido na posição orto; com isto, não se pode obter resultados similares para os grupos $\text{P}(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_3$ e $\text{P}(\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5)_3$.

Os sistemas catalíticos $[\text{Ir}(1,5\text{-ciclooctadieno})\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ ou CH_3O^-), na presença de excesso de fosfina terciária, foram usados por FARNETTI e colaboradores (1987) para hidrogenar o aldeído cinâmico a álcool insaturado. Eles constataram que, quando o solvente é álcool isopropílico, as fosfinas com

ângulo de cone maior do que 140° conduzem a uma seletividade a álcool insaturado de 100% mas, quando é utilizado tolueno como solvente, a formação de álcool insaturado foi independente do ângulo de cone do ligante utilizado (seletividade de 99%).

GROSSELIN & MERCIER (1990), para hidrogenar aldeídos α,β -insaturados, usaram um sistema bifásico, onde o catalisador (Ru-meta-trissulfonato de trifenilfosfina) foi dissolvido num solvente imiscível com o substrato. Com este sistema catalítico, sob pressão de 2 MPa de hidrogênio e temperatura de 35°C , a hidrogenação do aldeído cinâmico, do crotonaldeído, do 3-metil-2-butenal e do citral mostraram seletividades a álcool insaturado de 98%, 99%, 97% e 98%, respectivamente.

2.2.1.3 - Influência do Pré-Tratamento do Catalisador

Um dos fatores primordiais na hidrogenação em fase líquida é o pré-tratamento do catalisador.

Segundo SOKOLSKII e colaboradores (1974), durante o pré-tratamento diferentes formas de moléculas ativas são geradas, dependendo das propriedades da superfície do catalisador (tipo de cátion), da orientação e da concentração das moléculas na referida superfície.

De acordo com CORDIER e colaboradores (1984), o catalisador Pt/C alcançou desempenho significativo com relação à seletividade a álcool cinâmico quando sofreu pré-redução sob pressão de 12 MPa de H_2 a 100°C por cinco horas.

Esta melhoria diz respeito também a outros metais (Os, Ir, Pt, Ru, Rh, e Pd) sobre carvão, conforme é citado por GOUPIL (1986), nas condições pré-estabelecidas : pressão = 5 MPa , T = 25 - 100°C , solvente EtOH/ H_2O (Tabela-2.03).

Tabela-2.03: Efeitos da pré-redução sobre a seletividade a álcool cinâmico (GOUPIL, 1986)*.

Catalisador metálico		Os	Ir	Pt	Ru	Rh	Pd
Taxa de conversão		80	60	80	70	60	60
Seletividade	Sem pré-redução	63	65	50	66	10	0
	Com pré-redução	97	90	88	61	11	0

*condições: p = 5 MPa , T = 25 - 100°C, solvente EtOH/H₂O

2.2.1.4 - Efeito do Suporte

O desempenho nas reações catalíticas, a durabilidade do catalisador e a seletividade da reação podem ser controlados pela distribuição do metal nos suportes. A influência do suporte com relação ao comportamento dos catalisadores de Pd na presença de vários solventes foi objeto de estudo por CORDIER (1984). Pelos dados da Tabela-2.04 pode-se observar que para o carvão (suporte neutro), a seletividade a álcool hidrocínâmico aumentou sensivelmente quando o solvente é o ácido acético. Os suportes básicos como os carbonatos de cálcio e de magnésio (carbonato de bário sofreu envenenamento), verifica-se que a seletividade a álcool hidrocínâmico caiu significativamente quando a reação se dá em meio ácido acético. Por sua vez, os dados mostram que a seletividade a álcool hidrocínâmico foi elevada e variou muito pouco com a natureza do solvente quando o catalisador foi suportado em alumina e kieselguhr (bifuncionais).

Tabela-2.04 : Efeito do suporte na hidrogenação do aldeído cinâmico sobre catalisadores de Pd à temperatura ambiente (CORDIER, 1984).

SUPORTE	SOLVENTE					
	Metanol		Etanol		Ácido Acético	
	% ALCHC	ml H ₂ /min	% ALCHC	ml H ₂ /min	% ALCHC	ml H ₂ /min
Carbono	55	18	50	21	73	29
BaSO ₄	96	17	91	6	60	5
BaCO ₃	54	12	env	env	env	env
CaCO ₃	73	16	95	4	54	11
MgCO ₃	56	12	84	6	35	15
Alumina	94	17	100	6	77	24
Kieselguhr	93	14	env	env	99	7

env. : envenenamento do catalisador. ALCHC : álcool hidrocinâmico

2.2.1.5 - Efeito do Solvente

2.2.1.5.1 - Efeito dos Solventes Neutros

Os solventes neutros praticamente não exercem influência sobre a reatividade e a seletividade das reações dos aldeídos α,β -insaturados. Porém, a atividade diminui acentuadamente com a presença de álcoois de alto peso molecular. Esta variação de atividade é atribuída ao problema da solubilidade do hidrogênio, cada vez menor à proporção que aumenta a cadeia carbônica do álcool, ou então ao envenenamento parcial do catalisador por descarbonilação (fenômeno que se torna mais freqüente com os álcoois de elevado peso molecular).

Os dados referentes à influência do solvente na hidrogenação do aldeído cinâmico na presença do Pd/C segundo CORDIER e colaboradores (1984), estão apresentados na Tabela-2.05.

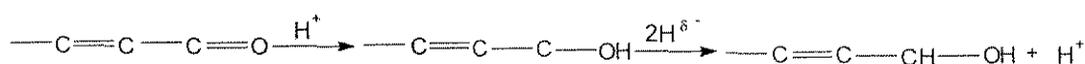
Tabela-2.05 : Influência do solvente na hidrogenação do aldeído cinâmico sobre Pd/C à temperatura ambiente (CORDIER,1984).

Solvente	seletividade % a ALCHC	mlH ₂ /min
Metanol	55	18
Etanol	50	21
n-Propanol	57	8
Isopropanol	59	8
n-Butanol	54	9
Hexano	env	env
Água	88	3

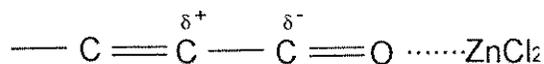
env: envenenamento; ALCHC : álcool hidrocínâmico

2.2.1.5.2 - Efeito dos Solventes Ácidos

Os solventes ácidos aumentam tanto a seletividade a álcool hidrocínâmico, como a velocidade de adsorção do hidrogênio na presença de Pd/C. A seletividade é favorecida pela protonação da função aldeído através da ação dos ácidos de Brønsted, conforme equação abaixo.



Tem-se a protonação do grupamento carbonílico seguida do ataque nucleofílico pelo hidrogênio adsorvido sob a forma de hidreto H^{δ-}. Em meio fortemente ácido, ocorrerá um novo ataque pelo H^{δ-}, originando um hidrocarboneto e uma molécula de água. Em presença de um ácido de Lewis, o mecanismo é bastante parecido:



Em suma, pode-se dizer que um solvente ácido aumenta a velocidade de adsorção do hidrogênio sobre o catalisador Pd/C. O uso de cloreto de ferro como promotor produz unicamente álcool hidrocinâmico (ALCHC) em meio neutro, ao passo que em meio ácido acético o aldeído cinâmico é transformado em aldeído hidrocinâmico (ALDHC). Por sua vez, os ácidos de Lewis (ZnCl_2) ou de Brönsted ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) ativam a hidrogenação do grupo carbonila sobre os catalisadores de platina e ródio, conforme verificaram CORDIER e colaboradores (1984).

2.2.1.5.3 - Efeito dos Solventes Básicos

Segundo GOUPIL (1986), os catalisadores de platina são bastante seletivos a álcoois etilênicos, em presença de potassa alcoólica. A autora observa ainda que na presença de etileto de sódio há um aumento na atividade de hidrogenação do grupamento carbonila, permitindo a redução seletiva do aldeído cinâmico a álcool cinâmico. Do mesmo modo, o catalisador rutênio-ferro, na presença de uma amina terciária, reduz o aldeído cinâmico a álcool cinâmico com rendimento significativo. Isto ocorre por que as aminas são substâncias ricas em elétrons, suscetíveis de serem adsorvidas na superfície do metal, impedindo a aproximação da ligação dupla olefínica. Por isto elas são entidades que aumentam a velocidade de hidrogenação do grupamento carbonila, dando um efeito positivo na seletividade.

2.2.1.6 - Efeito dos Aditivos

2.2.1.6.1 - Cátions Metálicos

O cloreto ferroso é um bom promotor de seletividade a álcool cinâmico para a platina de ADAMS (PtO_2), bem como para a platina suportada em carvão. Também estão associados a eles traços de sais de prata ou de zinco. O ferro tem sido incorporado ao rutênio, Ru-Fe, para a obtenção de álcoois α,β -insaturados com seletividade bastante elevada (CORDIER e colaboradores (1984). Foi constatado que o cobalto também exerce melhoria significativa na seletividade de catalisadores Pt/C; vários outros cátions também exercem efeito significativo sobre esses catalisadores, conforme mostra a Tabela-2.06

Pelos dados da tabela abaixo verifica-se que, exceto o ferro, os demais cátions têm efeito mais acentuado sobre a seletividade em seu menor estado de oxidação.

Tabela-2.06: Efeito promotor dos cátions como aditivos sobre a seletividade em álcool cinâmico (S_{ALCC}) sobre Pt/C (CORDIER-1984)*.

Natureza do cátion adicionado	s/íons	Co^{2+}	Ru^{3+}	Ru^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}
S_{ALCC} (%)	50	88	60	90	55	80	88	88

* Condições: P = 5 MPa, T = 25 a 100°C e Solvente : EtOH/H₂O

2.2.1.6.2 - Efeito dos Aditivos Orgânicos

De acordo com CORDIER e colaboradores (1984), as fosfinas e as arsinas exercem efeitos favoráveis sobre a atividade e a seletividade a álcool cinâmico com todos os metais do grupo VIII e, em particular, em presença do

catalisador Pt/C. O óxido de trifenilfosfina não mostrou melhoria significativa, como mostram os dados da Tabela-2.07, o que leva a uma comparação com a ação das bases de Brönsted e de Lewis. As fosfinas possuem um par de elétrons disponível, o que impede a hidrogenação da dupla olefínica.

Tabela-2.07: Efeito promotor das fosfinas e arsinas para produção de álcool cinâmico na presença de Pt/C (CORDIER,1984) *

Natureza do aditivo orgânico	—	$P\phi_3$	$OP\phi_3$	$P(O\phi)_3$	$P(OEt)_3$	$As\phi_3$
SALCC %	50	94	52	96	93	88

* Condições: P = 5 MPa, T = 35 a 100°C e solvente : EtOH/H₂O, e ϕ = grupo fenil

Observa-se que a natureza do solvente exerce pouca influência sobre a seletividade de hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados mas o grau de acidez da solução é de grande importância. O mecanismo da ação dos ácidos de Brönsted propõe uma protonação da carbonila, tornando-a assim mais sensível ao ataque nucleofílico pelo hidrogênio na forma de hidreto. Mecanismo semelhante ocorreu com os ácidos de Lewis. A existência destes complexos tem sido comprovada através da espectroscopia de Infravermelho.

As bases também têm a propriedade de ativar o grupamento carbonila. O papel dos promotores ainda não está bem explicado. Existe uma relação entre a seletividade e o estado de redução do catalisador. A presença de sítios oxidados conduziu à hidrogenação da dupla ligação carbono-carbono, enquanto que o metal perfeitamente reduzido, à hidrogenação da função carbonila.

Todavia, ainda não se tem certeza se os cátions metálicos exercem seu efeito promotor sob a forma de íons. Como os íons estão sob pressão de

hidrogênio, resta saber se não há redução em forma de átomos isolados ou grupo de átomos metálicos.

2.2.1.7 - Efeito do Estanho

A interação dos sais de platina com cloreto estanoso leva à formação de ânions complexos com a platina $[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}$ e também com outros metais (rutênio, ródio e irídio) que foram estudados por YOUNG e colaboradores (1964).

Os complexos platina-estanho foram usados na preparação de catalisadores heterogêneos, que são amplamente usados para reforma da nafta e desidrogenação de alcanos nas indústrias químicas e petroquímicas (JIN,1991).

A reação de hidrogenação do benzeno em presença de catalisadores convencionais como Pt/Al_2O_3 ou Pt/SiO_2 tem como produto final o ciclohexano mas, em presença de catalisadores $Pt/Nylon$ (poliamida), verificou-se que o mesmo foi hidrogenado parcialmente, produzindo ciclohexeno. Segundo DINI e colaboradores (1973), esta modificação drástica do comportamento catalítico é atribuído à presença de um complexo de platina contendo cloreto na superfície do catalisador, em que o átomo do metal está ligado a dois grupos amidas da cadeia de poliamida.

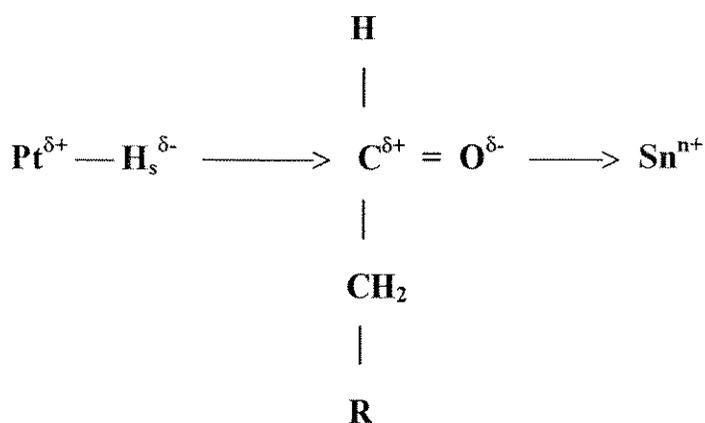
A maior seletividade para ciclohexeno, em catalisadores $Pt/Nylon$, é atribuída ao pré-tratamento do catalisador em atmosfera oxidante. De acordo com GALVAGNO e colaboradores (1982), isto deve-se ao elevado estado de oxidação da platina.

GALVAGNO e colaboradores (1983) sugerem a presença de sítios com deficiência de elétrons nos catalisadores $Pt/Nylon$. A adição de Sn ao referido catalisador causou drástica diminuição da atividade catalítica e um aumento na ordem da reação de hidrogenação com relação ao propeno. Segundo os autores, isto é resultado da presença, no sistema bimetálico, de um grande

número de sítios de platina deficientes em elétrons, estabilizados pela interação com o estanho.

Além da importância que têm os catalisadores Pt-Sn/Nylon nas reações de interesse industrial, os mesmos foram usados por POLTARZEWSKI e colaboradores (1986) em reações-teste na hidrogenação de moléculas polifuncionais. Os resultados obtidos da hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados revelaram que o maior aumento na atividade foi superior a três ordens de grandeza, com uma seletividade superior a 70% a álcool insaturado.

Para justificar os efeitos acima, GALVAGNO e colaboradores (1986) admitiram a presença de íons de estanho na superfície do catalisador capazes de ativar o grupo carbonila, aumentando a polarização da ligação C = O.



Nestas condições, o hidrogênio quimissorvido (H_s) pode atacar a ligação C = O. Os autores observaram também que, a baixos teores de Sn, a velocidade da reação é controlada pela reatividade do grupo C = O (aumentada pela presença de Sn) enquanto que, para conteúdo de estanho muito alto, a Pt é envenenada e a adição de hidrogênio se torna a etapa determinante da velocidade da reação. Eles sugerem ainda que a presença de Sn neste sistema reacional causa vários efeitos:

i) Diminuição no tamanho das partículas de Pt que, lentamente, acarreta uma diminuição na velocidade de migração e do crescimento dos pequenos cristais do metal formados durante o estágio de redução;

ii) Aumento na área superficial do metal associado a uma interação eletrônica com o Sn, que desativa os sítios de Pt. Isto ocorre por interação com os íons ou por formação de solução sólida;

iii) Efeito do estanho relacionado ao substrato, ou seja, a natureza eletrolítica dos íons Sn aumenta a polarização da ligação C = O, facilitando o ataque de um fraco agente nucleofílico (hidrogênio quimissorvido).

Conforme ainda GALVAGNO e colaboradores (1986), pequenas quantidades de Sn aumentam drasticamente a seletividade a álcool cinâmico, porém a mesma não mais se altera para teores de Sn acima de 15%, e quando esse valor alcança 50 - 60%, o catalisador torna-se praticamente inativo. O aumento da atividade de três ordens de grandeza foi observado nos catalisadores bimetálicos contendo Sn entre 15 - 60%.

Em conformidade com os resultados das análises feitas por BACAUD e colaboradores(1981), nos sistemas Pt-Sn/Al₂O₃, existe formação de liga Pt/Sn e espécies iônicas de Sn(II) e Sn(IV), além de Pt isolada. Os autores acreditam ainda que a Pt isolada tem sua atividade inibida devido a um efeito eletrônico causado pelo Sn.

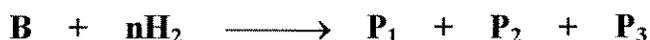
No entanto, HOFFUND e colaboradores (1985), analisando os espectros XPS dos subníveis 4f da Pt em catalisadores tipo filme Pt-Sn/Al₂O₃, após redução a temperatura próxima de 500°C verificaram que a platina estava presente na forma de Sn-O-Pt.

BALAKRISHNAN e colaboradores (1991) concluíram que os catalisadores de Pt-Sn/Al₂O₃ podem conter uma mistura de complexo de aluminato de estanho e Sn em estado não oxidado. Todavia, o aumento de oxigênio dessorvido associado ao aumento de Sn é devido ao fenômeno de "spillover", que corre dos sítios de Pt para os de Sn. Ainda segundo os autores, o Sn do complexo, no caso o Sn(II), seria oxidado ao seu estado mais elevado na temperatura ambiente pelo oxigênio proveniente do "spillover".

A presença do Sn nos catalisadores Pt/Nylon favoreceu a criação de sítios ativos capazes de hidrogenar a carbonila, ou seja os íons de estanho polarizaram a carbonila, o que favoreceu o ataque nucleofílico.

2.3 - Aspectos Cinéticos da Reação em Fase Líquida

Esquemáticamente, uma reação de hidrogenação em fase líquida pode ser representada pelo esquema abaixo:



No caso, o aldeído cinâmico é representado pelo componente B enquanto P₁, P₂, e P₃ representam os produtos da reação, álcool cinâmico (n = 1), aldeído hidrocínâmico (n = 1) e álcool hidrocínâmico (n = 2), respectivamente. A hidrogenação catalítica em fase líquida usando um catalisador sólido em suspensão (leito de lama) é realizada depois de ter superado várias etapas até que o substrato B e o hidrogênio possam reagir na superfície do catalisador sob condições isotérmicas:

- i) Transporte do hidrogênio da fase gasosa para a interface gás-líquido;
- ii) Transporte do hidrogênio da interface gás-líquido para o seio do líquido;
- iii) Transporte do hidrogênio do interior do líquido até a superfície da partícula do catalisador;
- iv) Difusão dos reagentes no interior dos poros da partícula;
- v) Adsorção dos reagentes nos sítios ativos do catalisador;
- vi) Reação superficial entre as fases adsorvidas do substrato B e o hidrogênio dando produtos;
- vii) Dessorção dos produtos adsorvidos;
- viii) Transporte dos produtos do interior das partículas do catalisador para sua superfície e desta para o seio do líquido.

GUT e colaboradores (1986) mencionaram que o transporte do substrato até a superfície da partícula pode se tornar controlador da velocidade em soluções diluídas e altas pressões de hidrogênio. Assim sendo, haveria uma diminuição relativa da concentração do substrato próximo à partícula do catalisador e um aumento da concentração do produto P_i. Tendo em vista a

existência de maiores potenciais de concentração dos produtos disponíveis que do hidrogênio, o transporte dos produtos até o seio do fluido é mais fácil.

Os estudos cinéticos de reações catalíticas devem ser realizados sob condições em que o efeito do transporte na velocidade de processos catalíticos seja suprimido. Muitas reações químicas, particularmente as rápidas, são influenciadas por uma ou mais etapas difusivas (etapas 1 a 4 ou 8). No âmbito da cinética intrínseca das reações, estas etapas devem oferecer um mínimo de resistência de modo que as conversões dos reagentes em produtos reflitam a condição controladora das etapas 5, 6, e 7 (condição cinética).

A Figura-2.02 representa os perfis de concentração do hidrogênio em um sistema catalítico gás/líquido/sólido.

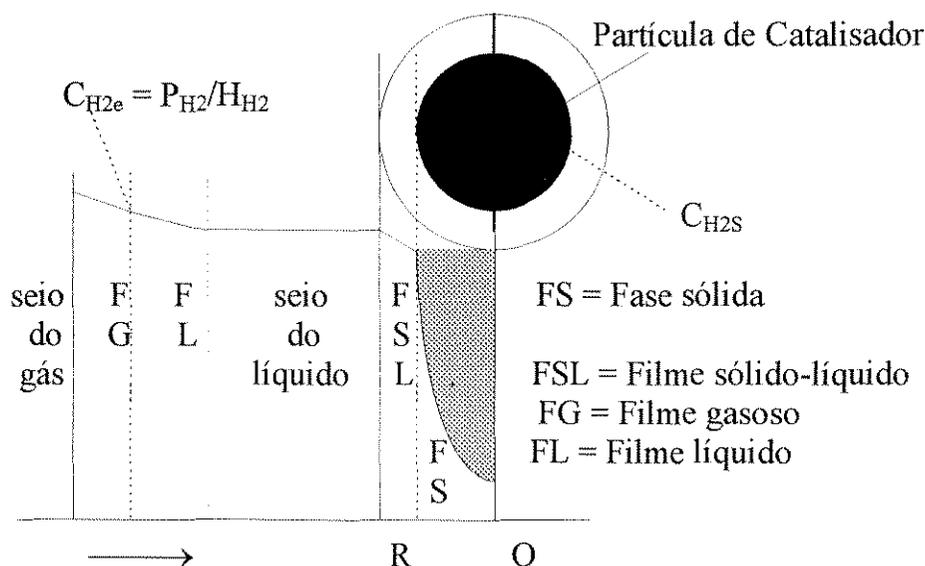


Figura-2.02: Perfil de concentração do gás hidrogênio no sistema trifásico

Fonte: Ramachandran e Chaudhari-1983

A concentração do gás hidrogênio no seio do líquido e em equilíbrio é representada por C_{H_2e} , e aproximadamente igual à concentração na superfície C_{H_2s} , que por sua vez é muito próxima à do centro.

2.3.1 - Cinética Intrínseca

Segundo CERVENY & RUZICRA (1982), é imperioso condicionar o estudo cinético das reações catalíticas de forma que o efeito do transporte na velocidade do processo catalítico seja suprimido. Por isso, é necessário usar um critério que possa indicar se o estado de equilíbrio foi alcançado de tal modo que o efeito externo de transporte de massa no decorrer da reação tenha sido eliminado. Isto consiste na independência da velocidade de reação com a agitação.

Ao se estabelecer que as resistências difusionais estão minimizadas, o sistema reacional terá como resposta a adsorção dos reagentes (etapa 5), a reação superficial (etapa 6) e a dessorção dos produtos (etapa 7).

2.3.1.1 - Modelo Cinético Associado a dois Sítios

Dados típicos sobre a variação da ordem de reação com relação ao hidrogênio nas reações de hidrogenação em fase líquida são citados por CHAUDHARI (1985), CHAUDHARI (1987) e CAMPELO (1988).

Tem sido observado por KIPERMAN (1986) que essas variações de dados dizem respeito à heterogeneidade da superfície do catalisador e das mudanças dos graus de ocupação da superfície, resultando em mudanças entre as etapas elementares, que afetam fortemente a cinética da reação.

Por esta razão, tem-se usado mais frequentemente o modelo mecanístico de Langmuir-Hinshelwood para as velocidades de reações elementares controladas pela reação superficial. Estas velocidades são proporcionais aos graus de ocupação da superfície pelas espécies adsorvidas. A derivação que segue foi dada por Langmuir que considera as velocidades de adsorção e dessorção em equilíbrio em sítios iguais e uniformemente distribuídos na superfície e que tem a seguinte expressão para uma espécie sem dissociação:

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \quad (2.01)$$

onde θ_A é a fração de sítios da superfície ocupada pela espécie A e K_A é a sua constante de equilíbrio de adsorção.

No decorrer do processo de hidrogenação uma das etapas da reação é a adsorção do hidrogênio na superfície. No caso da adsorção dissociativa o fenômeno é representado pela equação,



SATTERFIELD (1980) considera que a molécula necessita de dois sítios ativos adjacentes para se dissociar, o que resulta:

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{\sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}}{1 + \sqrt{K_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}} \quad (2.02)$$

Segundo ainda o autor esta equação é aplicada a átomos adsorvidos móveis em qualquer grau de cobertura da superfície bem como a átomos adsorvidos fixos para pequenos valores de θ_{H_2} .

SATTERFIELD (1980) mostra ainda que, dependendo do caso a velocidade da reação pode ser de primeira ou segunda ordem com relação à espécie atômica H. Se a velocidade for proporcional à fração ocupada pelo hidrogênio [$(-r_{\text{H}_2}) = k \cdot \theta_A$], tem-se:

$$(-r_{H_2}) = \frac{k(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0,5}}{1 + (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0,5}} \quad (2.03)$$

ou alternativamente, se a velocidade for proporcional ao quadrado da fração ocupada pelo hidrogênio $[(-r_{H_2}) = k(\theta_{H_2})^2]$, tem-se:

$$(-r_{H_2}) = \frac{k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2}}{[1 + (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0,5}]} \quad (2.04)$$

No caso dos dois átomos de hidrogênio reagirem simultaneamente com B, e o produto da reação for pouco adsorvido, a velocidade da reação passa a ser proporcional ao produto do quadrado da fração ocupada pelo hidrogênio e à fração ocupada pelo substrato $[(-r) = k(\theta_{H_2})^2 \cdot \theta_B]$, sendo:

$$(-r_{H_2}) = \frac{k \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot K_B \cdot P_B}{[1 + (K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0,5} + K_B \cdot P_B]^3} \quad (2.05)$$

Esta equação mostra que, mesmo que o hidrogênio sofra adsorção dissociativa, sua ordem de reação pode ser igual a 1, caso não seja fortemente adsorvido em relação a B.

Tendo em vista a expressão de primeira ordem que aparece no numerador da equação-2.05 com relação ao hidrogênio, o mesmo fato também ocorre quando da adição deste a um insaturado no caso da reação ocorrer em duas etapas: um átomo de hidrogênio é adicionado durante o equilíbrio e a velocidade de adição do segundo é a etapa limitante do processo.

Do ponto de vista experimental as expressões deduzidas a partir das hipóteses de Langmuir apresentam controvérsias. Desse modo, sua adaptação em determinado modelo cinético requer a escolha apropriada de constantes, não provando assim a validade das suposições básicas, uma vez que as mesmas relações podem ser obtidas a partir de hipóteses diferentes.

KIPERMAN (1986) sugere que quando a etapa lenta não for a reação superficial e a cinética é controlada por uma lenta adsorção de hidrogênio, os dados experimentais podem ser ajustados através da equação

$$(-r) = k.P_{H_2} \quad (2.06)$$

que também se aplica a uma superfície predominantemente ocupada pela espécie original na qual a forma semi-hidrogenada interage lentamente com o hidrogênio.

2.3.1.1.1 - Hidrogenação do Álcool Cinâmico sobre Platina

O metal platina é um catalisador típico de hidrogenação da dupla olefínica. Mas a incorporação de Sn aos catalisadores Pt/Nylon provocou uma melhoria na seletividade e atividade das reações de hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados a álcoois insaturados correspondentes. Tais efeitos provavelmente estão associados à formação de novos sítios, possivelmente envolvendo cátions promotores capazes de coordenar o átomo de oxigênio do grupo carbonila.

Esta melhoria é interpretada com base no mecanismo associado a dois sítios. A superfície da platina fornece os sítios para hidrogenação da dupla olefínica enquanto os íons eletrofilicos do estanho constituem os sítios que preferencialmente ativam a carbonila (TRONCONI e colaboradores,1990).

Os autores acima citados consideraram que o modelo cinético da reação de hidrogenação do aldeído cinâmico junto aos catalisadores Pt-Sn/Nylon é baseado na abordagem de dois sítios ativos.

Tendo em vista a complexidade do sistema reacional que consiste de reações paralelas e consecutivas, TRONCONI e colaboradores (1990) primeiramente consideraram a reação de hidrogenação do álcool cinâmico em etanol como solvente, a 60°C, usando Pt/Nylon como catalisador. O esquema reacional é representado na Figura-2.03

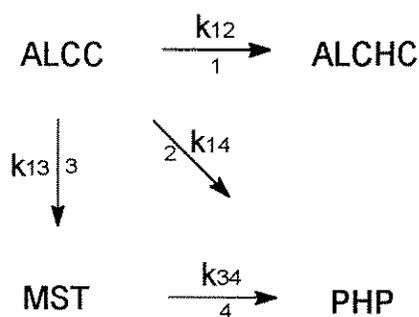


Figura-2.03 Malha da reação de hidrogenação em fase líquida do álcool cinâmico sobre Pt/Nylon e Pt-Sn/Nylon (TRONCONI, 1990)

onde, MST = β -metil estireno e PHP = fenil propano.

As etapas 1, 2, e 3 são reações paralelas, enquanto a etapa 4 é consecutiva. O melhor ajuste dos dados de cada etapa individual foi feito pela equação-2.07, que é consistente com o modelo de Langmuir.

$$r_{ij} = \frac{k_{ij} \cdot C_i}{1 + a_{ALCC} \cdot C_{ALCC}} \quad (2.07)$$

Considerando os sítios do catalisador platina (sítios X) associados à ativação do álcool cinâmico, supondo adsorção competitiva reversível do álcool cinâmico (porque é fortemente adsorvido), do solvente etanol (porque está em excesso) nos sítios X, negligenciando a adsorção dos produtos da reação e supondo que os sítios estão saturados com os dois adsorbatos (KISHIDA & TERANISHI, 1968), pode-se escrever que

$$\theta_E + \theta_{ALCC} = 1 \quad (2.08)$$

onde θ_E e θ_{ALCC} são as frações cobertas por etanol e álcool cinâmico nos sítios X, respectivamente. Por outro lado, pode-se escrever que

$$\frac{\theta_{ALCC}}{\theta_E} = \frac{C_{ALCC}}{C_E} \exp(-g_{ALCC} / RT) \quad (2.09)$$

onde: C = concentração na fase líquida,

$g_{ALCC} = \Delta G_{ad,ALCC} - \Delta G_{ad,E}$ - diferença entre as energias livres de adsorção do álcool cinâmico e etanol nos sítios X,

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta.

Supondo C_E constante:

$$\theta_{ALCC} = a_{ALCC} \cdot C_{ALCC} \cdot \theta_E \quad (2.10)$$

Substituindo a equação-2.10 na 2.08, temos:

$$\theta_E = \frac{1}{1 + a_{ALCC} \cdot C_{ALCC}} \quad (2.11)$$

Comparando a equação-2.09 com 2.10, obtemos:

$$a_{ALCC} = (1/C_E) \cdot \exp(-g_{ALCC}/RT) \quad (2.12)$$

Tomando como exemplo a etapa 1 da reação esquematizada na Figura-2.03 e a reação na superfície entre álcool cinâmico adsorvido nos sítios X com o hidrogênio adsorvido em diferentes sítios ou ainda na fase gasosa, que é a velocidade determinante, a velocidade de reação da etapa 1 é dada por

$$r_1 = k'_{12} \cdot \theta_{ALCC} \cdot C^*_H \quad (2.13)$$

com C^*_H representando a concentração do hidrogênio do H_2 ativado. Considerando que C^*_H não sofre mudança significativa durante a corrida cinética, deste modo ela pode ser incorporada na constante de velocidade. Neste caso, $k'_{12} \cdot C^*_H = k_{12}$.

Fazendo uso das equações-2.10 e 2.11 em 2.13, temos que:

$$r_1 = \frac{k_{12} \cdot a_{ALCC} \cdot C_{ALCC}}{1 + a_{ALCC} \cdot C_{ALCC}} \quad (2.14)$$

Raciocinando de maneira similar chegamos a:

$$r_2 = \frac{k_{14} \cdot a_{ALCC} \cdot C_{ALCC}}{1 + a_{ALCC} \cdot C_{ALCC}} \quad (2.15)$$

$$r_3 = \frac{k_{13} \cdot a_{ALCC} \cdot C_{ALCC}}{1 + a_{ALCC} \cdot C_{ALCC}} \quad (2.16)$$

$$r_4 = \frac{k_{34} \cdot a_{MST} \cdot C_{MST}}{1 + a_{ALCC} \cdot C_{ALCC}} \quad (2.17)$$

As concentrações correspondentes são obtidas por integração dos seguintes balanços materiais:

$$\frac{dC_{ALCC}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_4 \quad (2.18)$$

$$\frac{dC_{ALCHC}}{dt} = r_1 \quad (2.19)$$

$$\frac{dC_{MST}}{dt} = r_3 - r_4 \quad (2.20)$$

$$\frac{dC_{PHP}}{dt} = r_2 + r_4 \quad (2.21)$$

Deve-se ressaltar que os parâmetros cinéticos da reação de hidrogenação do álcool cinâmico obtidos por meio do catalisador Pt-Sn/Nylon

através dos perfis de concentrações do reagente e produtos, foram consistentemente menores em torno de uma ordem de grandeza no caso dos catalisadores Pt. Isto mostra que a reação ilustrada na Figura 2-03 ocorreu nos sítios catalíticos associados à Pt(sítios X), que foram envenenados pelo estanho.

2.3.1.1.2 - Hidrogenação do Aldeído Cinâmico sobre Pt-Sn

TRONCONI e colaboradores(1990) também realizaram a hidrogenação do aldeído cinâmico em solvente etanol sobre os catalisadores Pt-Sn/Nylon, cujo esquema de reação adotado para análise cinética destes dados é mostrado na Figura 2-04

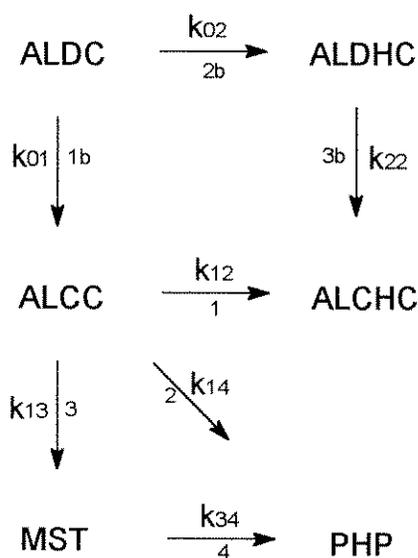


Figura-2.04 Malha da reação de hidrogenação em fase líquida do aldeído cinâmico sobre o catalisador Pt-Sn/Nylon (TRONCONI, 1990)

Como se pode observar, a Figura-2.04 representa uma extensão da malha previamente desenvolvida para descrever a hidrogenação do álcool cinâmico (ver Fig.-2.03) já que ela inclui três etapas adicionais (1b, 2b e 3b) envolvendo a hidrogenação do ALDC a ALCC e a ALDHC, bem como a

sucessiva hidrogenação do ALDHC a ALCHC, respectivamente. Assim, um total de sete velocidades de reações independentes devem ser consideradas para a descrição do sistema reacional.

Conforme mostrado acima, a hidrogenação do aldeído cinâmico e do aldeído hidrocínâmico não ocorrem somente em catalisadores de platina. Acontece que as novas etapas 1b, 2b e 3b são fortemente intensificadas pela adição de Sn. TRONCONI e colaboradores (1990) admitem que estas etapas ocorrem em diferentes sítios catalíticos (sítios Y) associados ao Sn. Para adsorção competitiva do aldeído cinâmico e o solvente etanol nos sítios Y, e considerando as mesmas suposições apresentadas para hidrogenação do álcool cinâmico, as seguintes expressões de velocidade podem ser derivadas:

$$r_{1b} = \frac{k_{01} \cdot b_{ALDC} \cdot C_{ALDC}}{1 + b_{ALDC} \cdot C_{ALDC}} \quad (2.22)$$

$$r_{2b} = \frac{k_{02} \cdot b_{ALDC} \cdot C_{ALDC}}{1 + b_{ALDC} \cdot C_{ALDC}} \quad (2.23)$$

$$r_{3b} = \frac{k_{22} \cdot b_{ALDHC} \cdot C_{ALDHC}}{1 + b_{ALDC} \cdot C_{ALDC}} \quad (2.24)$$

com $b_{ALDC} = (1/C_E) \cdot \exp(-g_{ALDC}/RT)$.

O sistema reacional pode então ser descrito pelo seguinte conjunto de equações de balanço material:

$$\frac{dC_{ALDC}}{dt} = -r_{1b} - r_{2b} \quad (2.25)$$

$$\frac{dC_{ALCHC}}{dt} = r_{2b} - r_{3b} \quad (2.26)$$

$$\frac{dC_{ALCC}}{dt} = r_{1b} - r_1 - r_2 - r_3 \quad (2.27)$$

$$\frac{dC_{ALCHC}}{dt} = r_{3b} + r_1 \quad (2.28)$$

$$\frac{dC_{MST}}{dt} = r_3 - r_4 \quad (2.29)$$

$$\frac{dC_{PHP}}{dt} = r_2 + r_4 \quad (2.30)$$

As expressões para as velocidades r_1 , r_2 , r_3 e r_4 são estipuladas pelas equações- 2.14 a 2.17. A dependência das constantes de velocidade dadas pelas equações-2.14 a 2.17 e 2.22 a 2.24 pode ser designada pela expressão de Arrhenius do tipo

$$k_i = \exp[\alpha_i - \beta_i \cdot (1/T - 1/T_m)] \quad (2.31)$$

onde T_m é a média da temperatura de todas as corridas realizadas, e α_i e β_i são parâmetros.

O uso destas equações permite determinar as constantes de velocidades de cada etapa, como também a diferença entre as energias livres de adsorção do substrato e do solvente.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Introdução

Os suportes dos catalisadores foram carvão ativo (C.10), fornecido pela Degussa S.A e dióxido de titânio com percentual de anatásio > 99%, adquirido da Fluka. Os suportes tiveram tamanho de partículas semelhantes ao redor de 40 μ m.

Os metais precursores empregados na preparação dos catalisadores foram: - ácido hexacloroplátinico (contendo 4,5 moles de água de hidratação) ($H_2PtCl_6 \cdot 4,5H_2O$) fornecido pela Sigma, - nitrato de ferro(III) nonohidratado [$Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O$], com pureza >98% da Aldrich, - cloreto de estanho (II) dihidratado ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), pureza > 98% da Aldrich.

Os solventes usados nas etapas de impregnação dos catalisadores foram benzeno (C_6H_6) > 95%, da Merck e etanol (C_2H_5OH) > 95%, da Merck.

Os catalisadores foram preparados pelo método da co-impregnação. Este método consiste em dissolver dois sais metálicos em uma mesma solução aquosa ou alcoólica e os suportes de natureza muito variada (carvão, óxido de titânio, etc.) podem ser impregnados por esta solução. Em seguida, o solvente é evaporado sob uma faixa de temperatura que varia de 60 a 100°C. Os sais metálicos depositados são termicamente decompostos, normalmente em temperatura redutora (H_2). No decorrer desta etapa, os dois elementos metálicos se associam para formar a fase bimetálica.

Uma variante deste método é a impregnação sucessiva dos dois sais metálicos.

Na preparação dos catalisadores suportados em carvão será omitida a etapa de calcinação. Esta decisão é justificada pelos resultados da análise de TGA em atmosfera inerte com o carvão tratado (Figura 3.01).

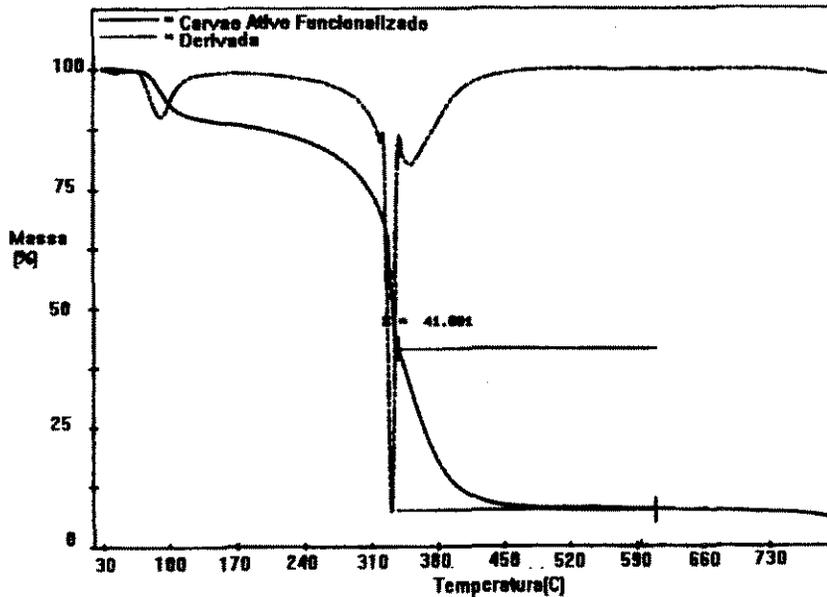


Figura 3.01 - Termograma do Carvão Ativo em atmosfera inerte.

Da Figura 3.01 verifica-se que para o Carvão Ativo funcionalizado, a 310°C restam apenas 41,6% da amostra original. Esta perda excessiva do carvão a altas temperaturas impôs a necessidade de eliminação da etapa de calcinação dos catalisadores.

Em face disto, a questão da calcinação em alta temperatura dos catalisadores suportados em TiO_2 colocou-se como um problema a ser esclarecido no decorrer do trabalho.

A última etapa de preparação dos catalisadores, a redução fora do reator, também chamada de pré-redução, foi outro aspecto que se mostrou de grande importância no desempenho do catalisador.

3.2 - Preparação dos Catalisadores Suportados

3.2.1 - Tratamento dos Suportes

3.2.1.1 - Carvão Ativo

O carvão é muito usado como suporte catalítico em química fina, por ser bastante resistente aos agentes químicos e apresentar facilidade na recuperação dos metais preciosos depositados.

As amostras de carvão com tamanho médio das partículas de 0,0405 mm, foram inicialmente classificadas através das peneiras 325/400 mesh (0,044mm/0,037mm).

O carvão ativo sofreu, antes da co-impregnação, um tratamento em diferentes etapas com o objetivo de: (a) extração de metais e não metais, (b) funcionalização do carvão, (c) dessorção sob N₂ a 450°C.

3.2.1.1.1 - Tratamento com Ácido Clorídrico (HCl)

O carvão ativo possui um teor significativo de metais e não metais, notadamente de ferro. Para minimizar a presença dessas impurezas, especialmente as de ferro, foram realizadas diferentes extrações de refluxo a quente, com ácido clorídrico 2N, por um período mínimo de 2 horas (procedimento que elimina uma grande parte das cinzas). Finalizado o refluxo, o carvão foi filtrado e em seguida posto em estufa a 120°C por 12 horas. O volume de ácido clorídrico usado foi de 50 ml por grama de carvão (GOUPIL,1986). Desta forma, a solução de ácido extraiu os compostos metálicos por dissolução.

3.2.1.1.2 - Tratamento com Hipoclorito de Sódio (NaClO)

O carvão tratado com ácido clorídrico teve como etapa seguinte o tratamento com solução concentrada (12%) de hipoclorito de sódio. Este tratamento oxidante permitiu de uma parte completar a ação do ácido clorídrico e de outra funcionalizar a superfície do carvão, ou seja, conduzir à formação de grupos carboxílicos e hidroxilas. Estes grupamentos têm dupla função:

- i) - fornecer pontos de ancoradouros para os precursores metálicos melhorando a dispersão do metal e impedindo a migração dos íons metálicos durante a redução;
- ii) - proporcionar propriedades hidrofílicas ao carvão ativo que inicialmente é hidrófobo.

A reação produzida tem um efeito exotérmico e é necessário que a temperatura não ultrapasse 40°C , para evitar decomposição do hipoclorito de sódio. O final do tratamento consistiu em filtrar o carvão lavando bem com água destilada e secar em estufa a 120°C por 12 horas. Em seguida, para eliminar a água restante e o ácido clorídrico, o carvão sofreu tratamento térmico com fluxo de N₂ a 450°C por 12 horas (GOUPIL,1986).

3.2.1.2 - Óxido de Titânio

As amostras de óxido de titânio foram trituradas em gral de porcelana. Por análise granulométrica através das peneiras de 325/400 mesh, o material retido na peneira de 400 mesh apresentando diâmetro médio 0,0405 mm, foi usado como suporte.

Antes de incorporar os sais dos metais, o suporte foi calcinado com gás inerte (N₂) a 500°C por 4 horas para eliminar contaminantes orgânicos adsorvidos durante o processo de fabricação (DEL ARCO e colaboradores,1988).

3.2.2 - Preparação dos Catalisadores Suportados em Carvão

Esta preparação foi baseada nos trabalhos de BARTHOLOMEW & BOUDART (1972) e GOUPIL (1986). O carvão, lavado, oxidado e calcinado a 450°C foi impregnado pelos complexos de platina e ferro em solução de uma mistura orgânica benzeno-etanol na proporção de 50 ml por grama de carvão. A concentração dos sais metálicos foi ajustada de tal modo a produzir a composição e a carga metálica desejadas.

Os precursores ácido hexacloroplatínico e sal nitrato de ferro (III) foram escolhidos devido à sua boa solubilidade no solvente empregado.

3.2.2.1 - Preparação dos Catalisadores Monometálicos

O carvão seco previamente funcionalizado foi pesado (9,5000 g) e transferido para um balão com capacidade de 1000 ml que se ajusta ao sistema esmerilhado de um evaporador rotatório. Em seguida adicionou-se 100 ml de uma mistura orgânica formada de benzeno e etanol absoluto na proporção de 4 para 1 (em volume) respectivamente. Manteve-se o balão em regime de rotação lenta por 15 minutos e em seguida adicionou-se a solução orgânica de ácido cloroplatínico para preparar o catalisador Pt/C, de nitrato de ferro(III) no caso do Fe/C e de cloreto de estanho(II) com relação ao catalisador Sn/C, de modo que a carga metálica fosse de 5% em peso para cada catalisador. A suspensão foi mantida em rotação constante por 15 horas em temperatura ambiente, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte. O solvente foi eliminado por evaporação a vácuo com ligeiro aquecimento (60°C). O balão contendo o precursor impregnado foi retirado da haste do rotavapor e transferido para estufa a 120°C por 15 horas para secagem em ar. O material foi dividido em duas partes: a primeira foi usada na caracterização do referido material e a segunda foi usada para os testes catalíticos.

3.2.2.2 - Preparação dos Catalisadores Bimetálicos

Massa igual e mesmo procedimento ao do item 3.2.2.1 foram usados para preparar os catalisadores bimetálicos suportados em carvão. Foi adicionada solução orgânica contendo ácido hexacloroplatínico e nitrato de ferro(III) de maneira que as cargas metálicas sejam de 4,7%Pt e 0,3%Fe em peso, respectivamente para preparar o catalisador Pt-Fe. O catalisador Pt-Sn foi preparado por meio de uma solução orgânica contendo ácido hexacloroplatínico e cloreto de estanho(II) de modo que as cargas metálicas fossem de 4,2%Pt e 0,8%Sn em peso, respectivamente. As demais etapas se repetem como no item anterior.

3.2.2.3 - Condições de Pré-Redução dos Metais

Para o pré-tratamento, o catalisador é colocado em uma célula de calcinação tipo tubo de vidro pirex.

As condições operatórias de secagem sob fluxo de hélio, segundo GOUPIL (1986), influenciam a atividade dos catalisadores Pt/C e Pt-Fe/C na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico. Segundo ainda a autora, a condição que proporcionou maior atividade foi em temperatura de 120°C durante 15 horas. Foi mostrado ainda, que quando a secagem se dá em temperatura muito alta (300°C, sinteriza o catalisador), ocorre um efeito devastador sobre a atividade, sendo assim foi feita a secagem nas condições descritas inicialmente evitando o aquecimento excessivo.

3.2.2.4 - Redução com Hidrogênio

Imediatamente após o fim do pré-tratamento, por troca da linha de gás o catalisador foi colocado sob fluxo de hidrogênio. Não houve contato com o ar atmosférico nesta fase. Então o sistema foi aquecido com taxa de 10°C/min até a temperatura de 430°C, na qual todos os catalisadores foram reduzidos por 6

horas. O procedimento foi o mesmo para todos os catalisadores suportados em Carvão Ativo.

3.2.3 - Preparação dos Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio

3.2.3.1 - Preparação dos Catalisadores Monometálicos

Mesmo procedimento do item 3.2.2.1, com uma única diferença em que a amostra foi umedecida com 9 ml de água para formar uma pasta. Sendo que o SnCl_2 foi adicionado através de solução hidroalcoólica.

3.2.3.2 - Preparação dos Catalisadores Bimetálicos

Massa igual e mesmo procedimento ao item 3.2.3.1, foram utilizados para preparar os catalisadores bimetalicos suportados em óxido de titânio. Foi adicionada uma solução aquosa contendo ácido hexacloroplatínico e nitrato de ferro(III) de modo que as cargas metálicas fossem de 4,7%Pt e 0,3%Fe em peso respectivamente para o catalisador Pt-Fe. O catalisador Pt-Sn foi preparado através de uma mistura contendo solução aquosa de ácido hexacloroplatínico e solução hidroalcoólica de cloreto de estanho(II) com cargas metálicas 4,2%Pt e 0,8%Sn em peso respectivamente. As demais etapas se repetiram como no item anterior.

3.2.3.3 - Condições de Pré-Redução dos Metais

Procedimento semelhantemente ao usado para os catalisadores suportados em carvão (item 3.2.2.3), foi também empregado nos catalisadores suportados em óxido de titânio.

3.2.3.4 - Redução com hidrogênio

As temperaturas de redução dos catalisadores suportados em óxido de titânio foram identificadas tomando como base os picos de redução nos perfis de TPR de cada catalisador. Os dados referentes às temperaturas de cada catalisador constam na Tabela-3.01. Somente o catalisador Pt-Fe/TiO₂ foi reduzido ainda na mesma temperatura (430°C) em que foram reduzidos os catalisadores suportados em carvão.

Tabela-3.01.: Temperatura de redução dos catalisadores suportados em TiO₂ por 6 horas.

Catalisador	Temperatura de Redução (°C)
Pt/TiO ₂	150
Pt-Fe/TiO ₂	190
Pt-Sn/TiO ₂	150
Pt-Fe/TiO ₂	430

3.3 - Caracterização dos Catalisadores

A interpretação do comportamento do catalisador através de mecanismos de ação catalítica depende de um estudo das propriedades físico-químicas do sólido e de uma avaliação das correlações existentes entre estas propriedades e o desempenho do catalisador.

Desta forma, a caracterização de catalisadores sólidos tem-se tornado de suma importância para explicar e prever algumas de suas principais propriedades, como atividade, seletividade e estabilidade.

As informações obtidas, apesar de serem de naturezas diferentes, estão inter-relacionadas, como no caso de:

1)- **composição e estrutura química**, que engloba composição, estrutura e proporções das fases presentes, tanto na superfície quanto no interior da partícula;

2)- **propriedades texturais**, como estrutura dos poros, área superficial e volume poroso, e **propriedades mecânicas**, como resistência térmica, resistência ao atrito e à abrasão;

3)- **atividade e seletividade catalítica**, ou seja, uma medida da capacidade de um catalisador em promover uma determinada reação química, maximizando a produção de uma determinada substância.

Neste trabalho, em particular, foram utilizadas as seguintes técnicas:

- 1.)Espectroscopia de Absorção Atômica;
- 2.)Método de BET;
- 3)Difração de Raios X;
- 4.)Redução à Temperatura Programada;
- 5.)Análise Termogravimétrica;
- 6.)Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os catalisadores preparados foram caracterizados ainda na forma de precursores após a etapa de secagem na estufa, sem sofrer calcinação.

3.3.1 - Análise Química

3.3.1.1 - Determinação do teor de cinzas no Carvão Ativo

A determinação do teor de cinzas consistiu em pesar 0,2000 g de carvão, em cadinho de porcelana, colocar dentro de um forno dotado de um sistema de programação de temperatura não linear. O carbono foi assim progressivamente eliminado até a temperatura de 1000°C. O teor de cinzas revelado foi de 6,6 %.

3.3.1.2 - Análise dos Catalisadores Suportados em Carvão e TiO_2

Com o intuito de analisar a composição real dos catalisadores por Absorção Atômica, foram feitas várias tentativas de digestão das amostras, conforme indicação da literatura. O método de digestão mais comumente empregado é apresentado no Anexo 1. Por este método não foi possível digerir as referidas amostras; por esta razão as composições aqui apresentadas são nominais.

Para o Carvão Ativo bruto e tratado com HCl 2N foi possível a abertura da amostra e a determinação do teor dos elementos Fe, Na, Li, Al e K, por absorção atômica, segundo as condições experimentais na Tabela-3.02.

Tabela 3.02: Condições experimentais da análise por absorção atômica.

Elemento	Chama	Comprimento de onda (nm)
Fe	ar/ C_2H_2	248,3
Na	ar/ C_2H_2	589,0
Li	ar/ C_2H_2	670,8
Al	$\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$	309,3
K	ar/ C_2H_2	766,4

3.3.2 - Análise Físico-Química

3.3.2.1 - Determinação da Área Superficial Específica (Método B.E.T.)

LANGMUIR (1916) considerou a superfície de um sólido como sendo um arranjo de sítios de adsorção e postulou um estado dinâmico em equilíbrio (velocidade de adsorção = velocidade de dessorção).

BRUNAUER, EMMETT & TELLER (1938) estenderam o modelo de Langmuir para a adsorção em multicamada, e sua equação tornou-se conhecida como equação B.E.T.

O fundamento do método consiste na adsorção física de moléculas de um gás pela superfície de um sólido. É escolhido um gás cujas moléculas são suficientemente pequenas para penetrar nos poros do sólido, como por exemplo, o gás nitrogênio. Neste caso, a área superficial específica é calculada a partir da quantidade de gás adsorvido em uma monocamada, uma vez conhecida a área coberta por cada molécula do gás.

Os dados experimentais obtidos são o volume do gás adsorvido na monocamada, a partir de diversos valores do volume total de gás adsorvido e sua correspondente pressão total na temperatura de condensação (-196°C) do referido gás (N₂).

O método dinâmico para a determinação da área superficial foi empregado para análise das amostras. O equipamento usado foi da marca MICROMERITICS, MODELO FLOWSORB II. 2300. Na determinação da área superficial foi usada uma mistura gasosa de He/N₂ (13/87%). As amostras foram previamente aquecidas a 150°C por meia hora sob atmosfera da mistura gasosa para eliminar condensados existente nos poros das amostras sólidas.

3.3.2.2 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Segundo ABBE, em 1880, o limite de resolução de um microscópio é da ordem de $0,6\lambda/N$, onde λ é o comprimento da radiação luminosa usada e N é o valor numérico da abertura da lente.

de BROGLIE em 1924 propôs que uma partícula em movimento está associada um comprimento de onda $\lambda = h/p$, onde h é a constante de Planck e p o momento da partícula. Os elétrons quando acelerados através de uma diferença de potencial E , adquirem um comprimento de onda que é função dessa diferença de potencial. Em voltagens de 100KV, λ assume o valor de 0,037 Å. Desta forma elétrons acelerados são fontes de radiação com pequeno comprimento de onda, capazes de resolver pequenos objetos quando se dispõe de um sistema de lentes de suficiente qualidade. Atualmente estas fontes aceleradoras superam 2 MeV.

O raio de elétrons ao interagir com a amostra, gera um certo número de sinais que emitem informações com relação às características das espécies metálicas contidas na amostra. Dentre os sinais disponíveis em um microscópio eletrônico podemos citar: elétrons transmitidos, elétrons difratados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios-X.

A análise das amostras via Microscopia Eletrônica de Varredura tem como etapa inicial a metalização por “sputtering” com ouro. Consiste em bombardear as amostras com átomos de ouro sob vácuo de $9,5 \cdot 10^{-5}$ mbar, durante 100 s submetidas a uma corrente de 11,3 mA. Em seguida as amostras são deslocadas até o porta amostra, também sob vácuo, onde são bombardeadas por feixe de elétrons que por sua vez interagem com os átomos das amostras. Os elétrons de baixa energia (elétrons secundários) proporcionam o contraste fotográfico, permitindo assim estudar os baixos relevos da superfície, enquanto os elétrons de alta energia dão indicações a respeito da variação do peso atômico das espécies da superfície.

SARGENT & EMBURY (1968) enumeraram algumas utilidades da microscopia eletrônica de varredura no campo da catálise: i) - morfologia do suporte, ii) - estrutura dos poros, iii) - problemas de sinterização, iv) - efeitos da radiação gama no comportamento de catalisadores de prata suportados, v) - observação direta da nucleação e crescimento de depósitos de carbono em níquel durante a decomposição catalisada do acetileno.

Para análise das amostras foi usado o instrumento marca JEOL modelo JSM-T300 e o sistema de microanálise EDS, marca NORAN, modelo N5502N do Instituto de Química da UNICAMP.

3.3.2.3 - Análise por Difração de Raios - X (XRD)

As propriedades das superfícies estão intimamente ligadas à estrutura atômica. Para descrevê-las é necessário, algumas vezes, um detalhado conhecimento do arranjo atômico. Para estudar essas propriedades, a técnica experimental deve ser capaz de extrair somente o sinal emitido pelos átomos externos. Para obter alta sensibilidade nas medidas de superfície, a difração

deve ser feita com elétrons de baixa energia (LEED), justamente para tirar o máximo de informações sobre os átomos da superfície.

A difração de raios-x foi desenvolvida na primeira metade deste século e logo usada como uma ferramenta poderosa para identificar fases sólidas incluindo catalisadores heterogêneos. A identificação foi baseada na lei de Bragg dando assim o espaçamento cristalino que é a impressão digital da fase cristalina.

Para a análise dos catalisadores preparados no laboratório, foi empregado um equipamento da marca SHIMADZU pertencente ao Instituto de Química da UNICAMP.

Os diagramas de difração foram registrados com ajuda de um goniômetro modelo XD3A marca SHIMADZU. A radiação X oriunda de uma fonte de cobre incidiu diretamente sobre a amostra. Esta radiação de cobre a qual foi denominada de K_{α} (1,5418 Å) foi utilizada e os raios difratados foram selecionados através de um detector semicondutor.

3.3.2.4 - Redução em Temperatura Programada (TPR)

Os métodos de temperatura programada são caracteristicamente denominados métodos de estado não estacionário. Estes métodos envolvem o aquecimento de uma amostra de catalisador sob uma temperatura programada, que no caso é normalmente linear.

Se o gás é previamente adsorvido no catalisador, e sob um aquecimento gradual, ocorrerá a sua dessorção. Aumentando a temperatura conjuntamente aumenta a sua velocidade de dessorção e alcançando um máximo, reduz-se a zero quando a superfície está desprovida de adsorbato. Este método de Dessorção em Temperatura Programada (TPD) foi primeiramente usado por AMENOMIYA & CVETANOVIC (1967).

Este método tem sofrido melhoramentos significativos nos últimos tempos causando assim uma ampla faixa de aplicações em temperatura programada tais como:

- i) Dessorção (TPD);
- ii.) Redução (TPR);
- iii) Oxidação (TPO) e
- iv) Metanação.

A redução em temperatura programada é uma técnica relativamente nova, usada para caracterização de catalisadores sólidos. Foi primeiro apresentada na presente forma por ROBERTSON e colaboradores (1975).

No uso operacional do TPR, o precursor catalítico, previamente oxidado (ou não) é submetido a um aumento de temperatura programada, enquanto uma mistura de gás redutor (normalmente hidrogênio diluído em gás inerte: N₂ ou Ar) passa sobre ele, e então a velocidade de redução é medida pelo monitoramento da composição do gás na saída do reator.

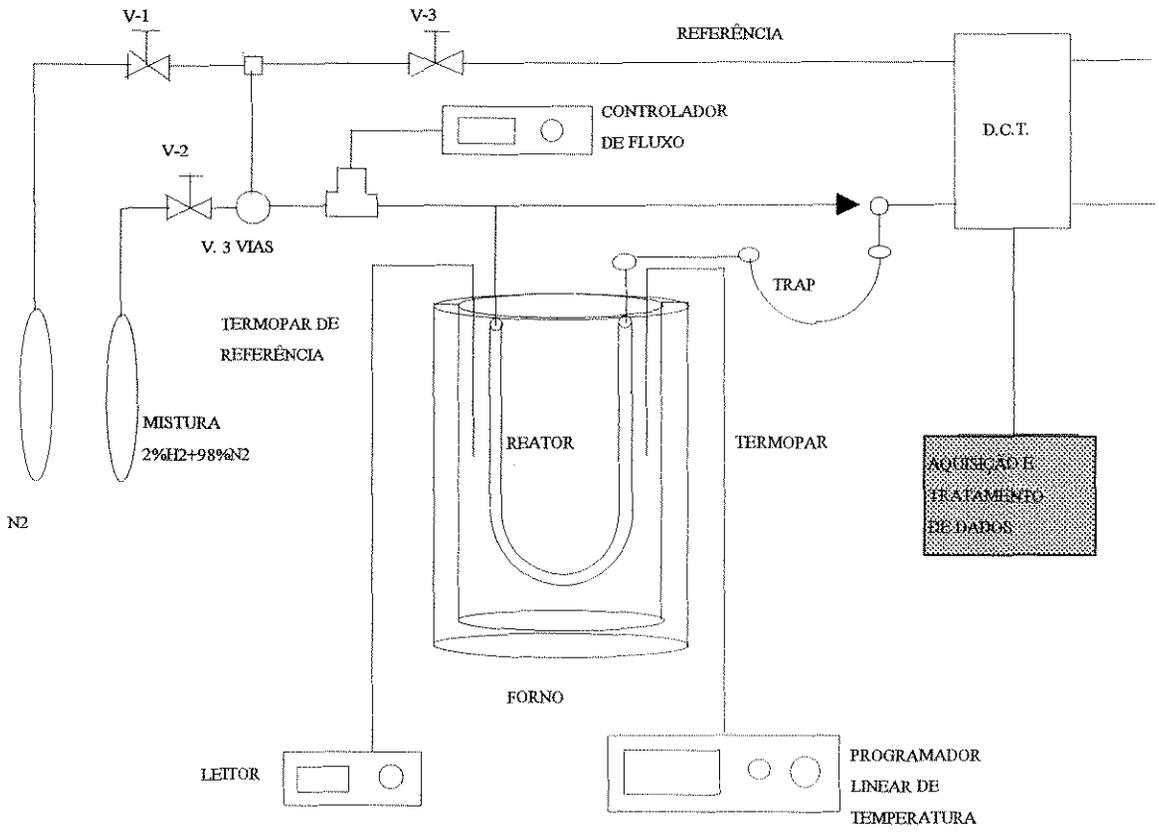
As informações derivadas destes efluentes gasosos nos dão os perfis de redução que são peculiares do material analisado. A posição de cada pico no perfil de redução reflete a natureza química e o ambiente do componente químico. A área do pico, por sua vez, reflete a concentração do elemento químico no sólido em análise. Os perfis de TPR nos informam sobre:

- i) Interações entre os metais existente no catalisador;
- ii) Formação de ligas;
- iii) Interações entre os metais e o suporte;
- iv) Natureza das fases;
- v) Influência dos precursores e do suporte nas propriedades do catalisador;
- vi) Parâmetros da cinética de redução;
- vii) Perfil de sinterização, isto é determinação da temperatura mínima para completa redução dos cristais sem causar sinterização dos mesmos;
- viii) Condições de redução ótimas por meio da determinação do grau de redução, após cada pré-tratamento
- ix) Dispersão dos metais na superfície dos catalisadores;
- x) Indiretamente o tamanho médio dos cristais metálicos.

Portanto, além destes perfis gerarem informações sobre a microcomposição do sólido, eles podem ser uma ferramenta importante de controle de qualidade na preparação de catalisadores industriais.

A obtenção dos perfis de **TPR** dos catalisadores preparados neste trabalho consistiu em colocar 100 mg do catalisador no reator de quartzo em forma de U, acertar as vazões do gás referência (N_2) e do gás mistura redutora ($2\%H_2 + 98\%N_2$) em 30 ml/min para cada tipo de gás, ajustar o reator na posição adequada, e a taxa de aquecimento ($10^\circ C/min$) no Controlador-Programador. Durante a verificação de funcionamento do equipamento em temperatura ambiente, faz-se fluir ora o gás inerte, ora a mistura redutora no reator fazendo o monitoramento das vazões dos gases. Após ter-se formado linha de base superior com gás inerte, muda-se para gases de mistura, que depois de certo intervalo de tempo (5 min) começa a formar linha de base inferior. Dá-se então o início da análise. O registro da diferença de condutividade através do Detector de Condutividade Térmica (DCT), foi feito por meio de um PC 386 usando um programa de “software” BORWIN. No final de cada corrida os dados são gravados. A etapa seguinte consiste em transformar os dados armazenados como perfis de redução.

Na Figura-3.02 acha-se o esquema representativo do equipamento usado para as análises do TPR dos precursores (não calcinados) dos catalisadores.



LEGENDA: V-1 e V-2 = válvulas abre-fecha
fluxo

V-3 = válvula agulha controladora de

Figura-3.02: Montagem esquemática do sistema TPR

3.4-Testes Catalíticos

3.4.1-Introdução

Os catalisadores à base de Pt preparados segundo o método descrito anteriormente, tiveram suas atividades e seletividades testadas na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico.

Os testes catalíticos de hidrogenação foram efetuados em fase líquida sob pressão de 4 MPa de hidrogênio e temperatura de 60°C. Nestas condições, existem uma série de parâmetros que governam a atividade catalítica e para comparar de modo significativo as propriedades intrínsecas dos catalisadores, tornou-se necessário antes de tudo eliminar certos obstáculos referentes às reações da catálise heterogênea tais como:

- i) Má reprodutibilidade das medidas da atividade;
- ii) Efeitos difusionais;
- iii) Influência do engorduramento e do envenenamento no decorrer da reação, tanto pelo solvente como pelo reagente.

3.4.2 - Aparelhagem e Modo Operatório

O equipamento de hidrogenação é constituído de duas partes: um reator Parr e um sistema de alimentação de gás reagente em batelada “BRGDS”.

O sistema de alimentação de gás reagente em batelada tem como função liberar o gás reagente para o vaso do reator onde ocorre a reação química. Este sistema consiste de dois módulos separados e interconectados por cabos elétricos:

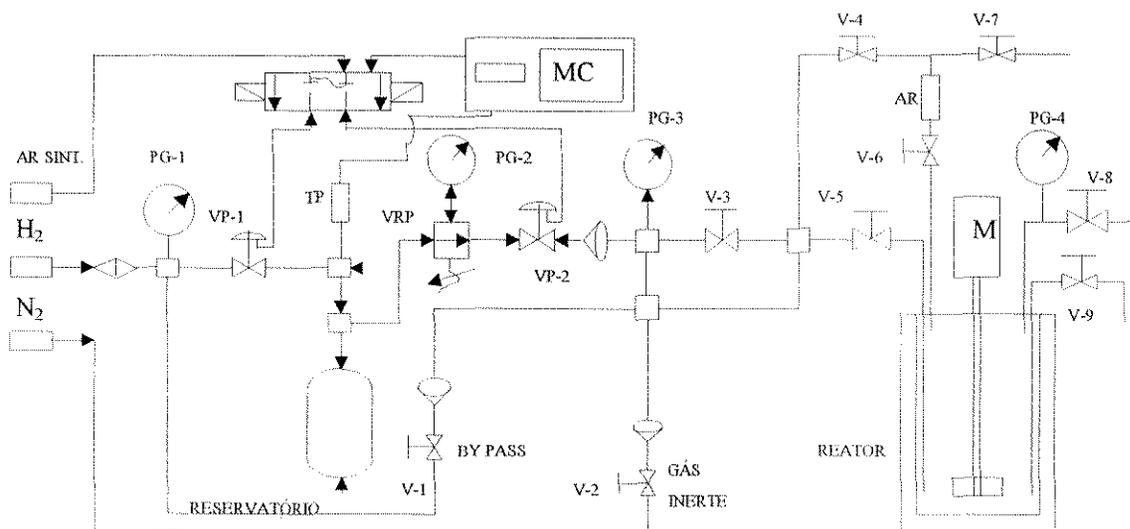
- i) - o módulo do reservatório, contendo todos os componentes para armazenagem de gás em alta pressão;
- ii) - o módulo de controle.

O módulo de controle tem normalmente instalado no seu interior uma interface serial EIA-232 que permite operar remotamente o módulo do reservatório. O sistema utilizado não dispunha desta interface serial e

providências tiveram que ser tomadas no sentido de adquirir uma interface, que instalada em um micro computador XT 10 MHz, fez sua ligação com o módulo de controle, tornando o sistema capaz de fazer aquisição de dados.

O reator usado para teste catalítico é um reator tipo tanque agitado com capacidade de 300 ml (autoclave) em aço inox conforme mostra a Figura-3.03.

O mesmo é equipado com um eixo munido de uma hélice com 4 pás em ângulo, com transmissão do movimento por meio de uma correia que liga a polia do motor ao eixo de transmissão. A pressão dentro do reator (4MPa) é mantida constante por meio de uma válvula reguladora manual. Tendo em vista que as reações de hidrogenação são exotérmicas, o sistema é dotado de um controlador de temperatura programável, que com ajuda de um termopar controla a temperatura.



LEGENDA:

- | | |
|---|--|
| PG-1 = medidor pressão de linha | PG-2 = medidor pressão do reservatório |
| PG-3 = medidor pressão de alimentação do reator | TP = transdutor de pressão |
| VRP = válvula reguladora de pressão | VP-1 e VP-2 = válvulas pneumáticas |
| V-1, V-2 e V-3 = válvulas agulhas do módulo de alimentação | |
| V-4, V-5, V-6, V-7, V-8 e V-9 = válvulas para operacionalização do reator | |
| PG-4 = medidor pressão de trabalho do reator | |
| AR = ampola de reagente | M = motor |
| MC = módulo de controle | |

Figura-3.03: Montagem esquemática do sistema reacional

Para operacionalizar o reator, foi necessário adaptar ao mesmo uma ampola onde é depositado o reagente (aldeído cinâmico), o qual é injetado no vaso do reator pelo gás reagente em alta pressão. Um dispositivo munido de uma placa porosa permitiu separar o líquido da fase sólida (catalisador) que também foi instalado com uma saída para o meio exterior sendo controlado por meio da válvula V-9.

3.4.3 - Modo Operatório

A reação foi posta em curso através do seguinte procedimento: o solvente e o catalisador foram colocados inicialmente no vaso do reator. Por outro lado, uma massa correspondente de aproximadamente 0,1 moles de aldeído cinâmico foi colocada na ampola porta-reagente (AR) através de uma seringa com capacidade de 25 ml. O reator foi fechado, em seguida foi elevada a pressão para 1,5 MPa e purgado por três vezes com gás nitrogênio para eliminar traços de ar sobre a solução. Procedimento igual também é feito na ampola porta reagente. Este procedimento também foi com hidrogênio.

A temperatura (60°C) do sistema reacional foi elevada através de um controlador-programador de temperatura monitorado por um termopar. Nesta temperatura, a pressão de hidrogênio foi ajustada para 4 MPa no vaso reator e deu-se então início a reativação do catalisador por um período de duas horas. Ao término deste período deu-se início a reação de hidrogenação, com monitoramento das concentrações dos produtos e reagentes por cromatografia em fase gasosa (detetor de ionização de chama), em determinados intervalos de tempo.

A solução da mistura reacional é composta de:

- em torno de 0,1 moles de aldeído cinâmico ou seja 13,2 g
- para cada 50 ml do solvente foram usados: 10 ml de H₂O, 37,5 ml de álcool isopropílico e 2,5 ml de solução de acetato de sódio 0,1 N.

A solução de acetato de sódio tem a função de manter o meio levemente alcalino, evitando assim eventuais reações de polimerização.

3.4.4 - Modelo do Sistema Reacional

No capítulo referente à revisão bibliográfica, foram mostrados os vários mecanismos de hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados propostos por CHUVYLYKIN e colaboradores (1986). Como se pode verificar, estes mecanismos são simplesmente de competência teórica, isto é, não nos possibilitam obter o perfil da velocidade de hidrogenação.

Por outro lado, foi usado por TRONCONI e colaboradores (1990) o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (usado em fase gasosa) para explicar o comportamento da hidrogenação do álcool cinâmico e do aldeído cinâmico em fase líquida.

Neste trabalho, preferimos utilizar um mecanismo que envolva a constante de transferência de massa gás-líquido na qual está incluída a solubilidade do hidrogênio no meio reacional, constante de velocidade cinética, bem como a constante de adsorção de Langmuir-Hinshelwood para o hidrogênio.

Em catálise heterogênea, a primeira medida usada para caracterizar um dado material catalítico é algumas vezes a atividade específica. Entretanto, tal determinação implica que o teste catalítico seja conduzido em condições experimentais de modo que permita o controle químico da reação. Se isto é facilmente encontrado em reatores gás-sólido, o uso de reatores gás-líquido-sólido pode conduzir a significantes resistências de transferência de massa devido à presença simultânea das fases: gás, líquido e sólido.

A velocidade global, ou seja a medida de r , depende da velocidade de reação de superfície, mas também das velocidades de transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido

Sobre o transporte de massa do hidrogênio durante as reações de hidrogenação em fase líquida, muito se tem escrito. Do ponto de vista experimental, é conveniente simplificar o sistema em dois processos:

- i) a reação catalítica é caracterizada pelo coeficiente de velocidade cinética k_c ;
- ii) a transferência externa de hidrogênio, caracterizada pelo coeficiente k_m .

CALAIS e colaboradores (1993) mostraram que, em condições estacionárias as velocidades das três etapas separadas são iguais e então,

$$r = k_L a (C_i - C_L) \quad (\text{transferência de massa gás-líquido}) \quad 3.01$$

$$r = k_S a_S (C_L - C_S) \quad (\text{transferência de massa líquido-sólido}) \quad 3.02$$

$$r = m \eta k \Theta_{H_2} \Theta_{ALDC} \quad (\text{reação global na partícula}) \quad 3.03$$

Onde: r = velocidade da reação medida em mol/g cat. s

C_i = concentração de H_2 na interface gás-líquido em mol/1000g de sol.

C_L = concentração de H_2 na fase líquida em mol/1000g de sol.

C_S = concentração de H_2 na interface líquido-sólido mol//1000g de sol.

$k_L.a$ = constante de transferência volumétrica gás-líquido em s^{-1}

$k_S.a_S$ = constante de transferência volumétrica líquido-sólido s^{-1}

a = área interfacial gás-líquido por unidade de volume em $dm^2/1000g$

a_S = área interfacial líquido-sólido por unidade de volume em $dm^2/1000g$

m = massa de catalisador em g

η = fator de eficiência,

k = constante de velocidade em $dm^3/g \text{ cat. s}$

Θ_{H_2} = fração da superfície coberta pelo hidrogênio e

Θ_{ALDC} = fração da superfície coberta pelo aldeído cinâmico.

No caso da reação de hidrogenação ocorrer sob baixa pressão de hidrogênio, este torna-se o reagente limitante devido à sua baixa concentração ao redor do catalisador em comparação ao aldeído cinâmico. Supondo que a cinética de Langmuir-Hinshelwood seja de primeira ordem com relação ao hidrogênio na superfície da partícula (isto é $\Theta_{H_2} = K_H.C_S$, onde K_H = constante

de adsorção de Langmuir-Hinshelwood para o hidrogênio) e eliminando C_L e C_S nas equações 3.01, 3.02 e 3.03, obtemos:

$$C_i/r = 1/(k_L \cdot a) + 1/(m \cdot \eta \cdot k \cdot K_H \cdot \Theta_{ALDC}) + 1/(k_S \cdot a_S) \quad 3.04$$

Sendo que a_S é diretamente proporcional à massa do catalisador ou seja,

$$a_S = \lambda \cdot m \quad 3.05$$

Substituindo 3.05 em 3.04, temos que:

$$1/r = 1/(C_i \cdot k_L \cdot a) + 1/C_i \cdot m \cdot [1/(\eta \cdot k') + 1/(\lambda \cdot k_S)] \quad 3.06$$

onde $k' = k \cdot K_H \cdot \Theta_{ALDC}$ (constante cinética)

Pela estrutura da equação 3.06, é possível avaliar a importância da transferência de massa gás-líquido e de acordo com este modelo o gráfico de $1/r$ versus $1/m$ pode ser uma reta cuja interseção dá o valor da constante de transferência de massa gás-líquido k_m ($k_m = C_i \cdot k_L \cdot a$).

Todavia se as resistências de transferência de massa líquido-sólido e intrapartícula são negligenciáveis (isto é, $k_S \gg k'$ e $\eta \cong 1$), desse modo pode-se calcular a constante cinética $k_r = C_i \cdot k'$.

3.4.5 - Expressões Usadas na Apresentação dos Resultados

Em cada alíquota foi feito o monitoramento das concentrações do reagente (ALDC) e dos produtos (ALDHC, ALCHC e ALCC), com cujos dados foi possível determinar:

i) Taxa de Transformação Global (TTG) ou conversão, correspondente à fração de aldeído cinâmico consumida, dada por:

$$TTG \% = \frac{[ALDC]_0 - [ALDC]_t}{[ALDC]_0} \cdot 100 \quad 3.07$$

onde, $[ALDC]_0$ é a concentração inicial do aldeído cinâmico ($t = 0$),

$[ALDC]_t$ é a concentração de aldeído cinâmico no tempo t .

ii) Taxa de Transformação do aldeído cinâmico como produto P (TTP), representando a fração de ALDC que se transformou em P:

$$TTP \% = \frac{[P]_t}{[ALDC]_0} \cdot 100 \quad 3.08$$

onde, $[P]_t$ corresponde à concentração do produto P no tempo t .

De acordo com os produtos do esquema reacional, podemos escrever que:

$$TTG \% = TT_{ALDHC} \% + TT_{ALCHC} \% + TT_{ALCC} \% \quad 3.09$$

Como já foi dito acima, utilizaremos os valores da atividade e da seletividade dos respectivos produtos para caracterizar cada experimento pelas seguintes expressões:

i) - Atividade dos Catalisadores

A atividade dos catalisadores é determinada pela velocidade de desaparecimento (V) do ALDC que é expressa pela fórmula:

$$V = [A]_0 \frac{d(\text{TTG})}{dt} \quad 3.10$$

sendo $[A]_0$ a concentração inicial do ALDC no tempo $t = 0$ e V sendo expressa em moles de ALDC transformada por segundo.

Por sua vez, a velocidade inicial (V_0) é dada por:

$$V_0 = [A]_0 \frac{d(\text{TTG})}{dt} (\text{quando } t \rightarrow 0) \quad 3.11$$

Por outro lado, a velocidade específica (V_s), isto é, a velocidade por unidade de massa metálica é obtida por:

$$V_s = \frac{V}{M \cdot x} \quad 3.12$$

sendo, M a massa de catalisador usada no experimento (em gramas) e x o teor ponderal do metal no referido catalisador.

O erro relativo sobre a velocidade é a soma dos erros relativos sobre a conversão (isto quer dizer, ligado ao método de análise) e sobre a massa de catalisador. Ele tem sido estimado como:

$$\frac{\Delta V}{V} \cong 10 \text{ a } 15\%$$

Já o erro absoluto sobre a pressão é de 2 bars e sobre a temperatura varia de 1°C.

ii) - Seletividade

A seletividade em produto (S_p %) é dada pela fração de aldeído transformado segundo a expressão:

$$S_p \% = \frac{TTP \%}{TTG \%} \cdot 100 \quad 3.13$$

Através da representação gráfica da relação $TTP \% = f(TTG \%)$ para cada produto é obtida a evolução da seletividade em função do avanço da reação. Pode-se determinar as seletividades iniciais ($S_{ip} \%$) com a ajuda das tangentes em relação à origem ($TTG \% = 0$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo mostraremos e comentaremos os resultados experimentais e em seguida faremos uma discussão geral dos dados obtidos.

4.1 - Análise das Cinzas do Suporte C-10

Após a dissolução das cinzas em uma mistura de água régia-ácido fluorídrico, o carvão ativo apresentou, por absorção atômica, a seguinte composição conforme Tabela-4.01:

Tabela-4.01: Análise das cinzas do carvão bruto e tratado por A.A.(% em peso).

	Carvão C-10 bruto	Carvão C-10 tratado com HCl 2N
Cinzas	6,560	2,450
Fe	0,095	0,001
Na	0,038	0,003
Al	0,065	-
K	0,950	0,035

4.2 - Área Superficial Específica (B.E.T.)

Os resultados da área superficial específica para o suporte e os catalisadores suportados em Carvão Ativo estão apresentados na Tabela-4.02. A Tabela-4.03 mostra os dados do suporte e dos catalisadores suportados em Óxido de Titânio.

Tabela-4.02.: Área superficial específica do suporte e catalisadores suportados em carvão ativo ($\pm 10\%$).

Material	Área Superficial (B.E.T.)(m ² /g)
Suporte	339
Pt/C	450
Fe/C	259
Sn/C	553
Pt-Fe/C	327
Pt-Sn/C	459

Tabela-4.03.: Área superficial específica do suporte e catalisadores suportados em óxido de titânio ($\pm 10\%$).

Material	Área Superficial (B.E.T.) (m ² /g)
Suporte	10
Pt/TiO ₂	09
Fe/TiO ₂	13
Sn/TiO ₂	17
Pt-Fe/TiO ₂	06
Pt-Sn/TiO ₂	08

Com relação aos dados obtidos para o carvão e seus catalisadores, pode-se observar que os catalisadores Pt/C, Sn/C e Pt-Sn/C apresentaram área superficial específica maior que o suporte. Isto deve-se ao fato de que tanto a Pt, quanto o Sn tenham uma tendência no sentido de formar partículas pequenas e, conseqüentemente, com maior área superficial. Pela análise da Figura-4.01b nota-se que o sal precursor de platina ficou distribuído somente na superfície externa do carvão, confirmando desta forma que o aumento de área deve-se somente pelo efeito do tamanho das partículas. O efeito do Fe é justamente o oposto, isto é, tem tendência a formar partículas maiores e com menor área superficial. Especificamente para o catalisador Pt-Fe tem-se então uma contraposição dos dois efeitos, o que resulta numa área superficial próxima à do suporte.

Por outro lado, com relação ao suporte óxido de titânio e aos catalisadores suportados, pode-se verificar que as áreas superficiais obtidas são baixas e portanto sujeitas a erros experimentais elevados. Este fato dificulta uma análise pormenorizada dos valores obtidos, podendo-se dizer apenas que todas as áreas obtidas são da mesma ordem de grandeza.

4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras-4.01(a-d) mostram as micrografias dos catalisadores suportados em carvão ativo, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

Os cristalitos do Carvão Ativo (Fig. 4.01a) apresentam uma estrutura em forma de agulhas. A Pt depositada sobre o suporte (Fig. 4.01b) apresenta-se numa distribuição uniforme, em forma de grãos finos e bem distribuídos nas superfícies externa e interna do suporte.

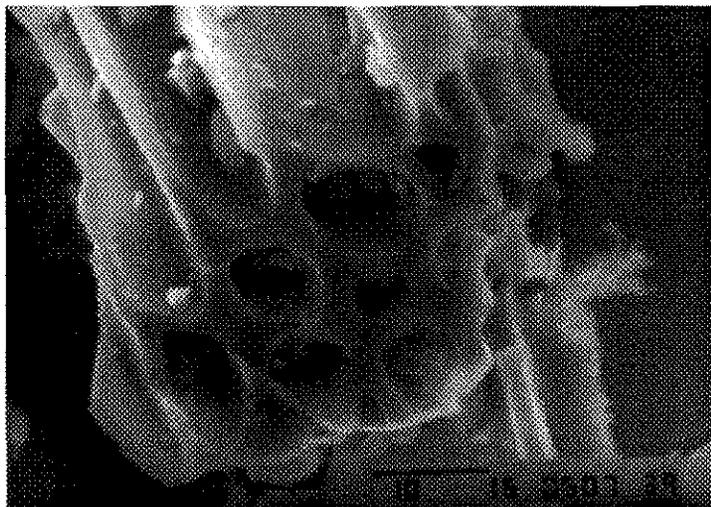


Figura 4.01a: Micrografia do Carvão Ativo (x 2000).

A presença de Fe ou Sn (Fig. 4.01c e d) não provoca alterações aparentes na morfologia do carvão. A diferença básica resume-se nos grãos de Pt-Fe e Pt-Sn que, embora distribuídos uniformemente sobre a superfície do carvão, não apresentam o tamanho uniforme encontrado para os de Pt no catalisador Pt/C.

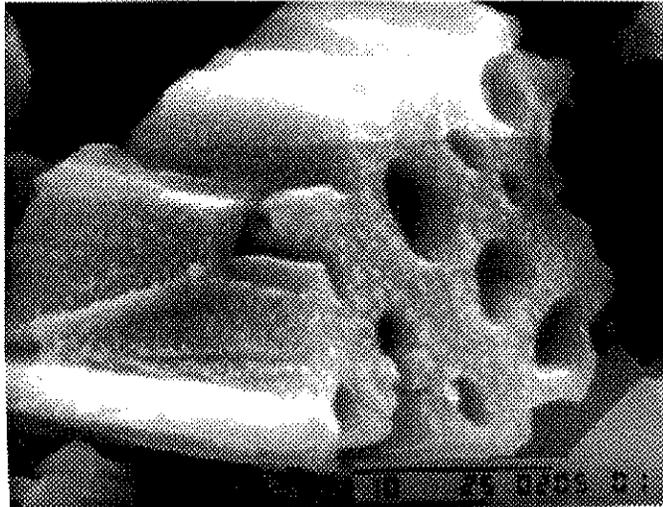


Figura 4.01b: Micrografia do catalisador Pt/C (x3500).

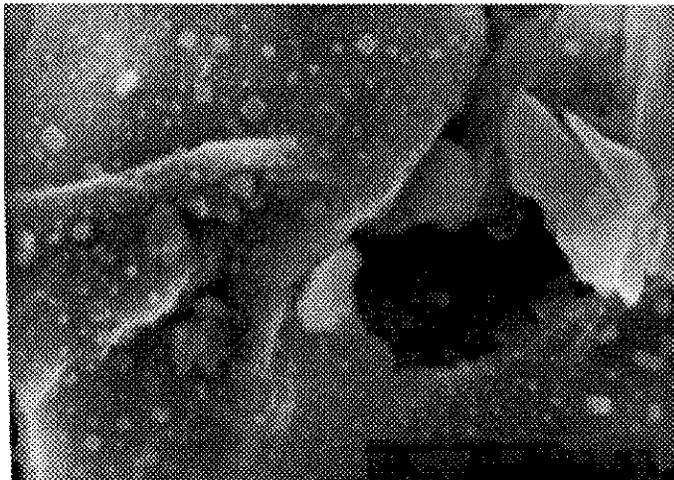


Figura 4.01c: Micrografia catalisador Pt-Fe/C (x3500).

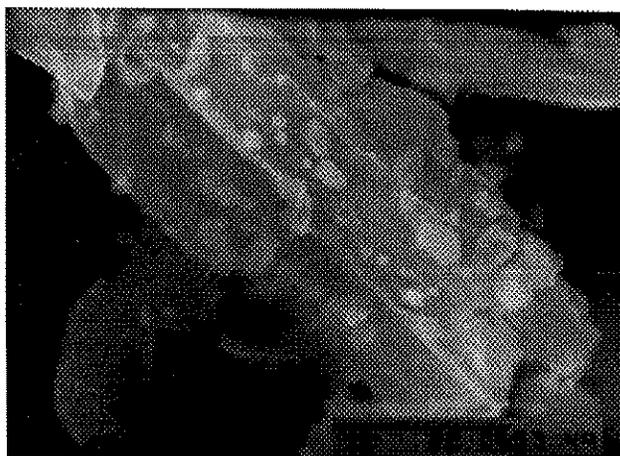


Figura 4.01d: Micrografia do catalisador Pt-Sn/C (x 3500).

As Figuras 4.02 (a-d) mostram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o suporte, óxido de titânio, e os catalisadores suportados em óxido de titânio.

A micrografia do óxido de titânio, Fig.4.02a, revela a existência de finos cristalitos com tamanho uniforme. A existência de uma estrutura microporosa pode ser associada ao suporte, uma vez que a área superficial é baixa e os microporos não são acessíveis por este método.

O mapeamento de todos os elementos metálicos na superfície do suporte (Pt, Fe e Sn) revelou uma boa dispersão dos mesmos nos referidos suportes.

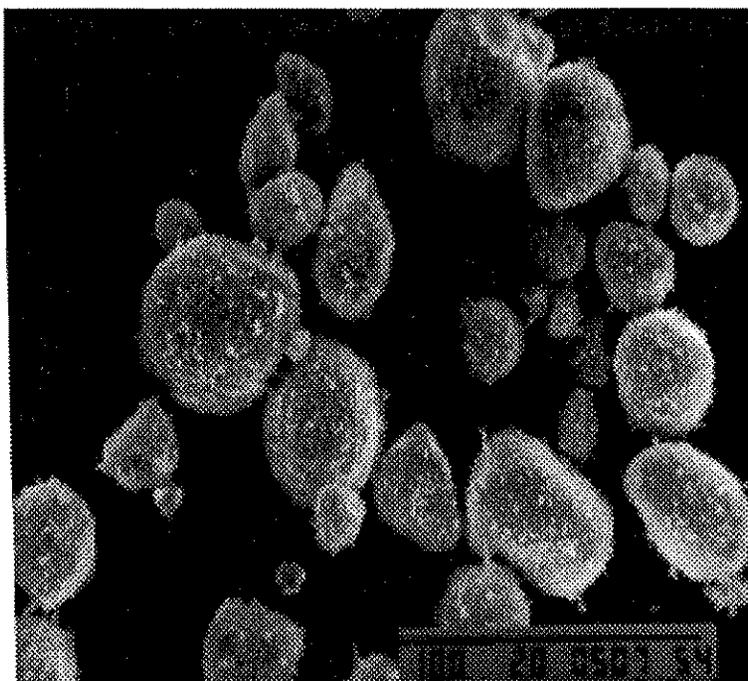


Figura 4.02a: Micrografia do Óxido de Titânio (x 500).



Figura 4.02b: Micrografia do catalisador Pt/TiO₂ (x500).



Figura 4.02.c: Micrografia do catalisador Pt-Fe/ TiO₂ (x500).

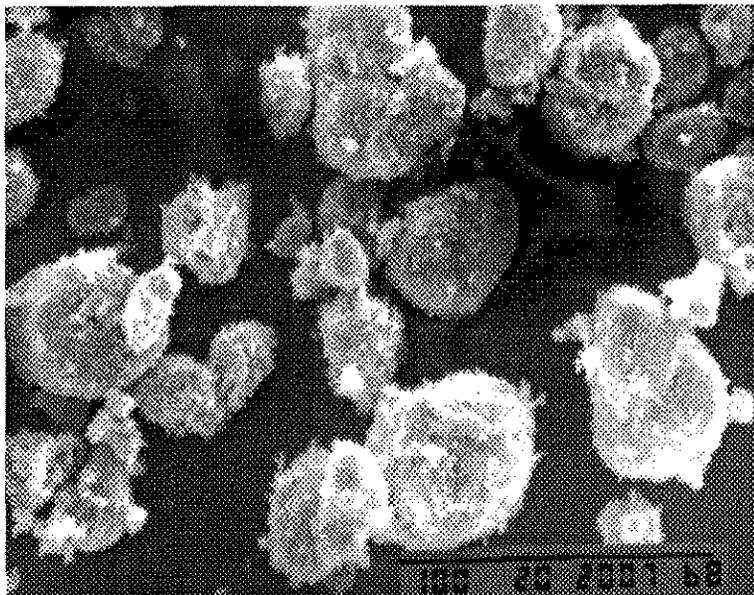


Figura 4.02.d: Micrografia do catalisador Pt-Sn/ TiO₂ (x500).

Também foi feita análise por emissão de raios-X. Esta técnica foi utilizada para a determinação das composições atômicas qualitativas das partículas dos catalisadores suportados em carvão.

As Figuras 4.03 (a-c) apresentam os espectros de emissão de raios-X dos catalisadores Pt, Pt-Fe e Pt-Sn. A 2,051 e 9,441 KeV aparecem as raias de emissão $M\alpha$ e $L\alpha$ da platina, a 6,403 KeV a raia $K\alpha$ do ferro e a 3,44 KeV, a raia $L\alpha$ do estanho. Notam-se outras raias intensas emitidas pelo cobre, pelo alumínio e pelo zinco, elementos que compõem o material que suporta a amostra.

A presença de um pico referente ao cloro provém da lavagem oxidante do suporte com hipoclorito de sódio. O tratamento de dessorção com hélio a 450°C não foi suficiente para eliminar uma fração do ácido clorídrico

fortemente quimissorvido ou do cloro combinado quimicamente ao suporte. O pico referente ao cloro é particularmente pronunciado para os catalisadores Pt-Fe/C e Pt-Sn/C.

Percebe-se ainda das Fig. 4.3(a-c) a inexistência de Si e S proveniente das cinzas (Tabela 4.01).

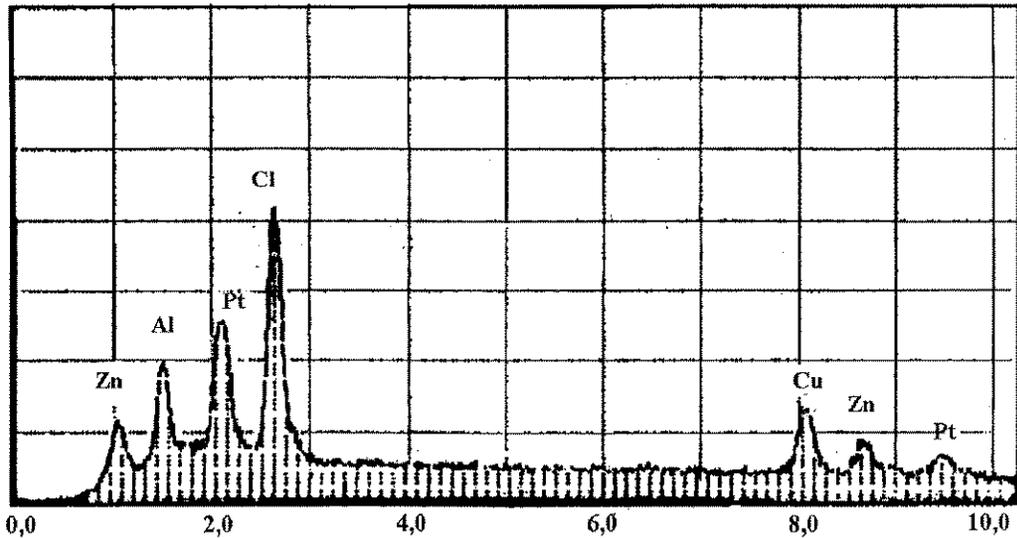


Figura 4.03a - Espectro de emissão de Raios X para Pt/C.

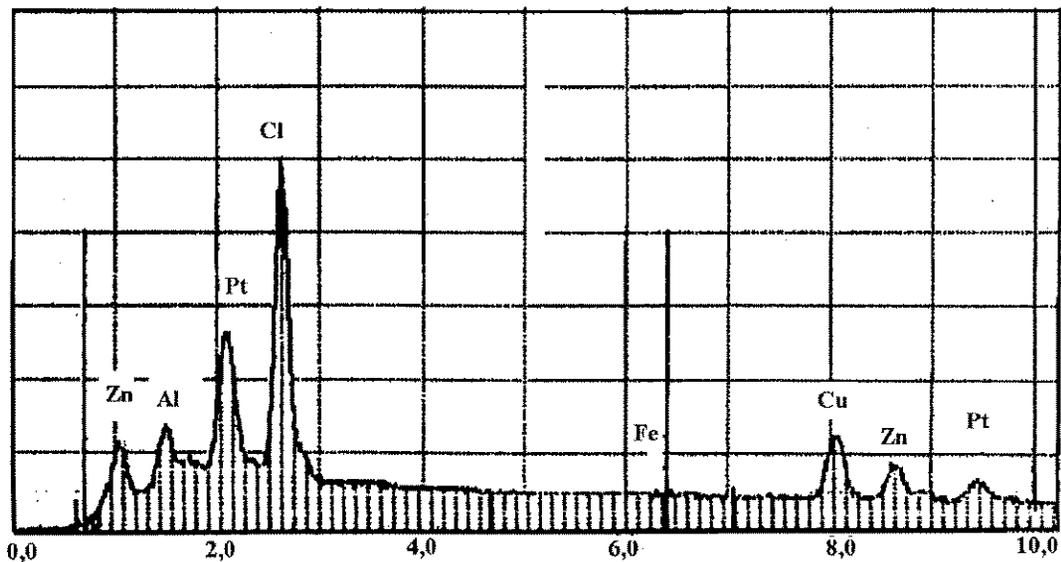


Figura 4.03b - Espectro de emissão de Raios X para Pt-Fe/C.

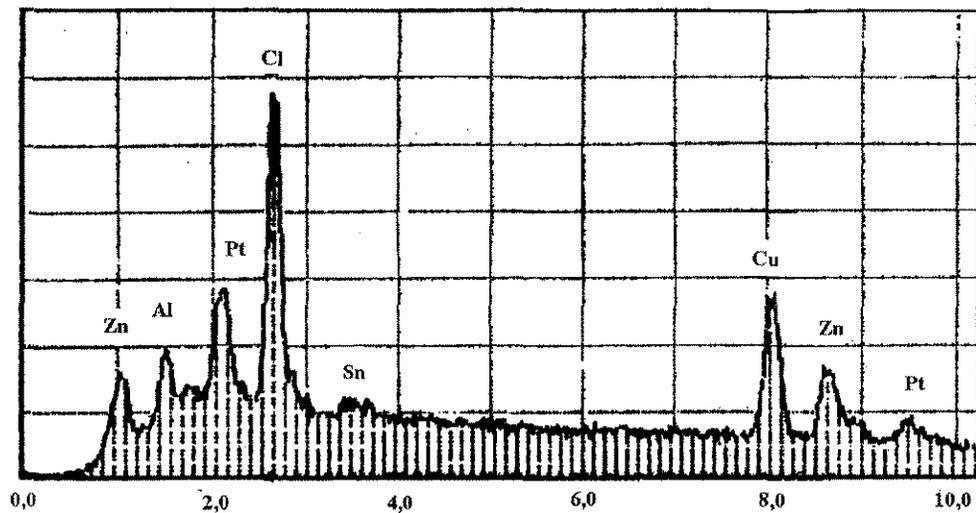


Figura 4.03c - Espectro de emissão de Raios X para Pt-Sn/C.

4.4 - Difração de Raios-X (XRD)

A difração de elétrons sobre cristais do metal puro, apresenta vantagens sobre o metal depositado em um suporte. Isto implica na escolha de partículas representativas da amostra. Como se pode observar, a difração de raios-X é um método global de análise que leva em conta um aglomerado que represente o catalisador. Os difratogramas foram obtidos sob pressão atmosférica na presença do ar.

4.4.1 - Difratogramas dos Catalisadores Suportados em Carvão

Na Figura-4.04, acham-se os difratogramas do suporte carvão, dos catalisadores monometálicos Pt, Fe e Sn, bem como dos catalisadores bimetálicos Pt-Fe e Pt-Sn, suportados em carvão. Todos os difratogramas foram registrados entre 5 a 80° (2θ) por uma duração de 37 min e 30 s.

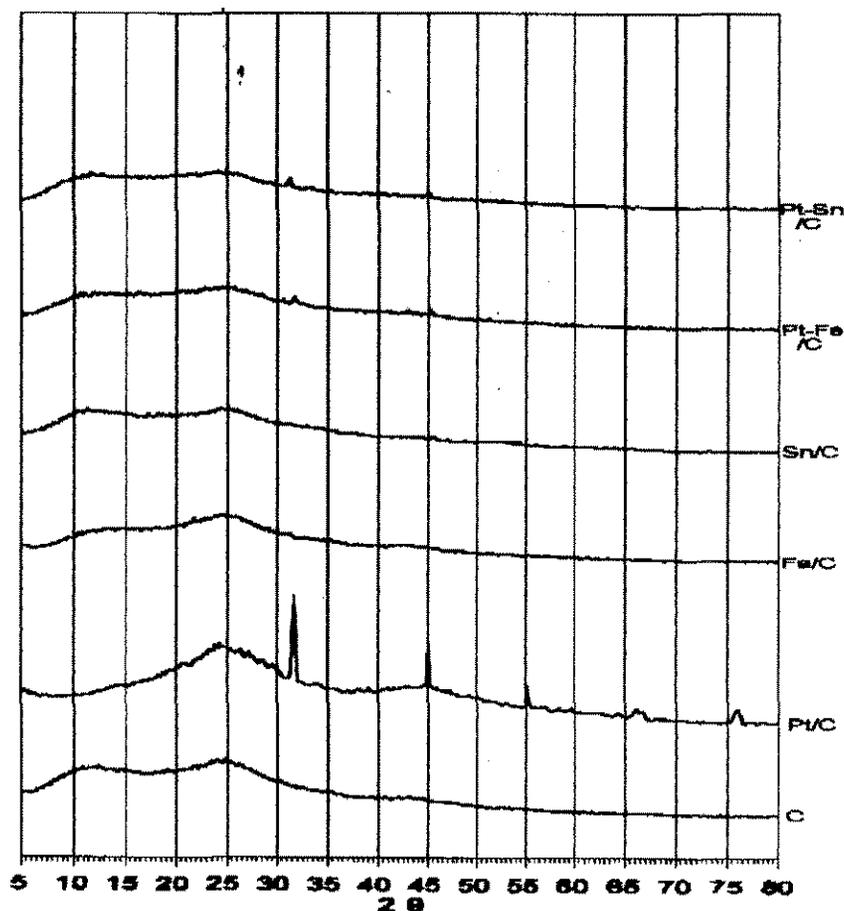


Figura 4.04 - Difratogramas dos catalisadores suportados em Carvão.

4.4.1.1 - Difratograma do Suporte

No difratograma do Carvão observam-se duas ondulações localizadas em $2\theta = 12,5$ e 25° , que podem ser atribuídas ao carvão grafite. Saindo desta faixa, o suporte apresenta características amorfas.

Observa-se ainda uma certa heterogeneidade no espectro, possivelmente como resultado da tendência da amostra em se organizar estruturalmente sob tratamento em temperatura elevada ou sob atmosfera de hidrogênio acarretando assim liberação de oxigênio.

4.4.1.2 - Difratoograma dos Metais Suportados

A Figura-4.04 mostra ainda os difratogramas dos catalisadores: Pt/C, Fe/C, Sn/C, Pt-Fe/C e Pt-Sn/C. Embora a alta velocidade empregada na obtenção dos difratogramas não nos permita obter dados com precisão suficiente para uma análise mais profunda das raias encontradas, há um conjunto de observações que podemos salientar, nomeadamente:

1.) Para Fe/C, Sn/C, Pt-Fe/C e Pt-Sn/C tem-se basicamente o mesmo difratograma do Carvão. O caráter predominantemente amorfo do suporte permanece nestas amostras.

2) No catalisador Pt/C foram encontradas algumas raias, sendo as mais intensas localizadas em : $2\theta = 31,8^\circ$ ($d = 3,12$); $2\theta = 45,5^\circ$ ($d = 1,86$); $2\theta = 56,4^\circ$ ($d = 1,80$) e $2\theta = 75,2^\circ$ ($d = 1,38$). Para que pudessemos associar estas raias a estruturas de Pt seriam necessários pelo menos três picos para cada composto, o que não foi obtido.

3) Através de um único pico (pouca intensidade, que não pode ser considerado ruído e praticamente desapareceu com a redução do difratograma) em 2θ igual a $45,4^\circ$ ($d = 2,21$), tem-se indícios de que existe a estrutura Pt-Fe.. Considerando um único pico não podemos afirmar, no entanto, que o ferro está associado à platina na forma de liga.

Outra possibilidade de se verificar a existência da liga Pt-Fe é através do cálculo do parâmetro de rede cristalina da amostra, comparando-o com o valor do mesmo parâmetro do catalisador Pt/C tomado como referência. Desta forma, a formação de liga por inserção de átomos de ferro (raio atômico = 1,26 Å) na rede atômica da platina (raio atômico = 1,38 Å) causaria uma diminuição do parâmetro de rede cristalina da platina no catalisador Pt-Fe, o que foi verificado conforme mostram os dados da Tabela 4.04..

O parâmetro de rede cristalina (a_0) das amostras é calculado a partir da posição sobre o difratograma com ângulo 2θ e com índices de Miller (hkl) igual a 111 usando a expressão:

$$a_o = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{4.01}$$

sendo d a distância entre os planos cristalinos, assumindo o valor de:

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{sen} \theta} \tag{4.02}$$

com λ tendo o valor do comprimento de onda da radiação do anticatodo de cobre (CuK α) de 1,5418 Å.

Os valores de d teóricos foram obtidos das fichas de Difração de Raios-X do POWDER DIFFRACTION FILE - Search Manual - Alphabetical Listing Inorganic (1973); Publ.: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Tabela-4.04: Valores de a_o das amostras de catalisadores suportados em carvão.

Catalisador	Estrutura	2 θ	d _{exp.}	d _{teórico}	hkl	a _o (exp.)	a _o (teórico)
Pt/C	PtCl ₄	45,5	1,86	1,850
	PtCl ₂	56,4	1,80	1,810
	Pt	75,2	1,38	1,387	220	3,92	3,9231
Pt-Fe/C	PtCl ₂	30,5	3,25	3,8600
	PtCl ₄	31,6	3,14
	Pt-Fe	45,4	2,21	2,190	111	3,83	3,8380
Pt-Sn/C	(Pt ₂ Sn ₃) ₁₀	56,2	1,80	1,800
	(Pt ₂ Sn ₃) ₁₀	75,4	1,38	1,386	212	4,14	4,3374

* GOUPIL (1986)

O difratograma do catalisador Pt-Sn/C mostrou dois pequenos picos em 2 θ = 56,2 e 75,4°, que dão indícios de uma possível estrutura (Pt₂Sn₃)₁₀, com uma ampla faixa de caráter amorfo, conforme citado anteriormente.

4.4.2 - Difratoograma dos Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio

Os difratogramas do suporte e dos catalisadores suportados em óxido de titânio foram obtidos de maneira semelhante aos do carvão e seus catalisadores suportados.

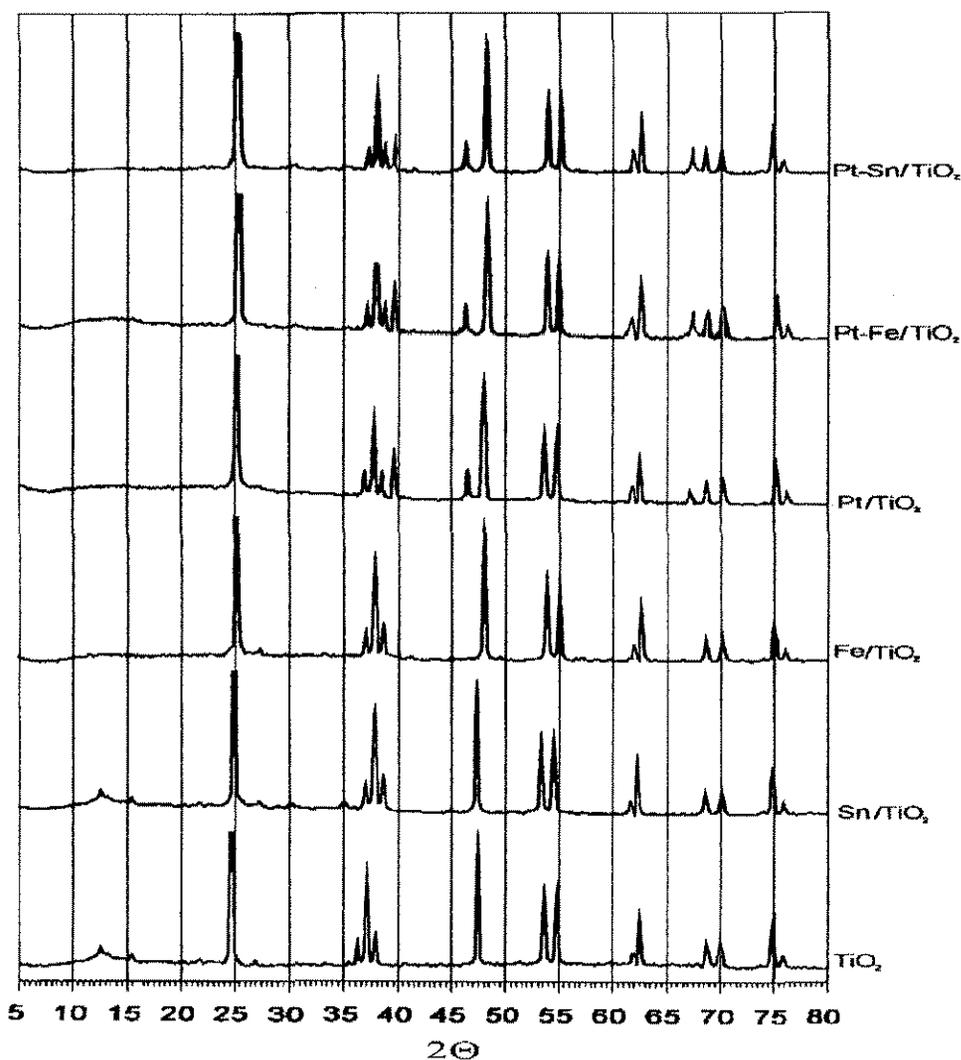


Figura 4.05 - Difratoogramas do Óxido de Titânio e seus catalisadores

4.4.2.1 - Difratoograma do Suporte

Na Figura-4.05 temos os difratogramas do suporte óxido de titânio e dos seus catalisadores suportados. O difratograma do suporte apresenta vários picos, todos característicos do anatásio.

4.4.2.2- Difratoograma dos Metais Suportados

Na Tabela 4.05 figuram os dados determinados por Difração de Raios-X dos catalisadores Pt e Pt-Fe suportados. A não inclusão dos catalisadores Fe e Sn foi por motivo dos mesmos terem sido apenas referências na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico.

No catalisador Pt/TiO₂, além da estrutura PtCl₂, também foi verificada a possibilidade de existência de um composto intermetálico platina-titânio de estrutura (PtTi)₄₀ com distância interplanar variável. A existência destas estruturas é um indício de que ocorreu interação da Platina com o Titânio.

Por sua vez, nos catalisadores Pt-Fe/TiO₂, não foi detectada a existência de platina monometálica e platina acoplada ao ferro formando liga.

Para o catalisador Pt-Sn/TiO₂ não há dados que permitam identificar alguma espécie presente.

Tabela-4.05.:Cálculo de a₀ para amostras de catalisadores suportados em óxido de titânio.

Catalisador	Estrutura	2θ	d _{exp.}	d _{teórico}	hkl	a ₀ (exp.)	a ₀ (teórico)
Pt/TiO ₂	PtCl ₂	27,5.	3,60	3,5971	101	5,09	5,0871
	PtCl ₂	30,4.	3,26	3,2596	011	4,61	4,6089
	(PtTi) ₄₀	70,3.	1,47	1,4689	301	4,65	4,6479
	(PtTi) ₄₀	75,0.	1,39	1,3876	013	4,39	4,3880
	(PtTi) ₄₀	76,0.	1,37.	1,3715	020	2,74	2,7430
Pt-Fe/TiO ₂	PtCl ₂	30,4.	3,26	3,2596	011	4,61	4,6098
	(PtTi) ₄₀	70,3.	1,47	1,4698	301	4,61	4,6079
	(PtTi) ₄₀	75,0.	1,39	1,3876	013	4,39	4,3880
	(PtTi) ₄₀	76,0.	1,37	1,3715	020	2,74	2,7430

4.5 - Redução em Temperatura Programada (TPR)

4.5.1 - TPR dos Precursores Suportados em Carvão

Os perfis de TPR dos precursores da Pt, da Pt-Fe e da Pt-Sn, suportados em carvão constam na Figura-4.06. Para o precursor óxido do catalisador Pt/C observamos que a Pt se reduz à temperatura de 190°C. A temperatura de redução do precursor do ferro é de 270°C (Figura-4.07), mas quando associada à Pt, a temperatura de redução do catalisador Pt-Fe/C cai para 220°C (Figura-4.06). Esta diminuição de temperatura sugere que houve formação de uma nova estrutura com propriedades diferentes.

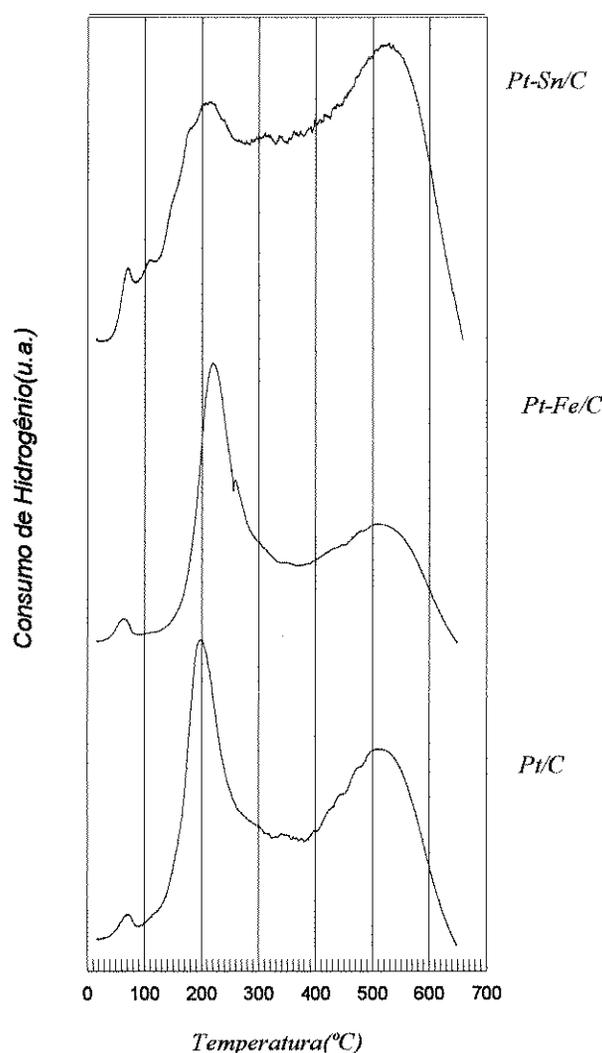


Figura-4.06: Perfis de TPR dos precursores da Pt, Pt-Fe e Pt-Sn suportados em carvão.

Esta nova estrutura trata-se possivelmente de uma liga Pt-Fe pois apresenta um único pico de redução no TPR.

O pico em torno de 500°C refere-se ao Carvão Ativo. Estudos anteriores de Análise Termogravimétrica (TGA) mostraram que havia decomposição do Carvão em temperaturas dessa ordem de grandeza, mesmo em atmosfera inerte (N_2).

A Figura-4.07 mostra que o Sn se reduz por volta de 300°C. Quando junto à Platina, esta temperatura cai para 120°C (pico de pequena intensidade na Figura 4.06), enquanto que o pico de redução da Pt se mantém como o obtido para Pt/C, em torno de 200°C. Neste caso não se pode dizer de uma provável formação de liga entre a Pt e o Sn, uma vez que há formação de dois picos de redução. Pode-se no entanto afirmar que o Sn em presença da Pt, reduz-se mais facilmente, o que poderia ser explicado pelo fato que a Pt é mais eletronegativa que o Sn.

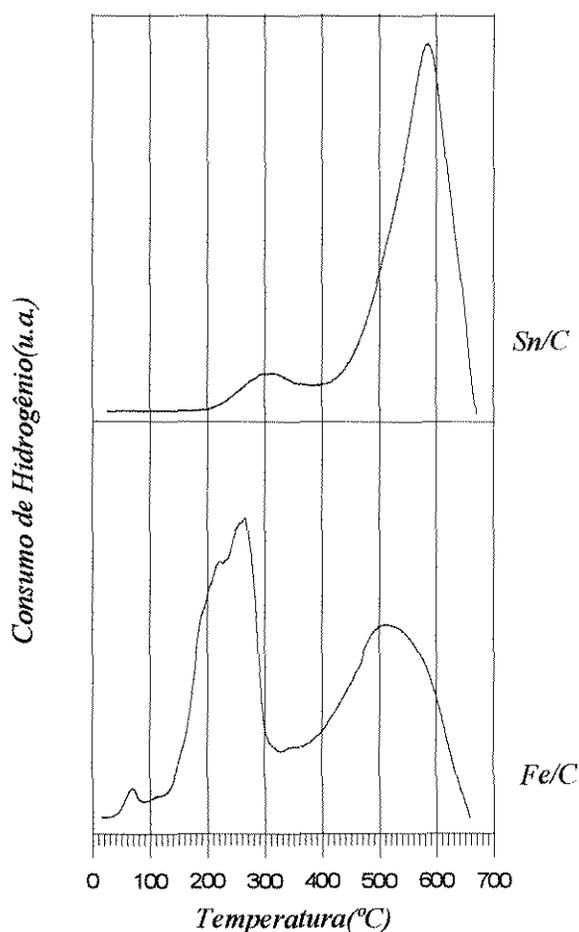


Figura-4.07: Perfis de TPR dos precursores salinos Fe e Sn sobre Carvão.

A Figura-4.07 mostra que o catalisador Sn/C apresentou dois picos distintos de redução, provavelmente atribuídos ao Sn^{IV} (1º pico com máximo em 300°C) e ao Sn^{II} (2º com máximo em 580°C), mascarando de certa forma o pico achatado do carvão.

O catalisador Pt-Sn/C apresentou 3 picos diferentes de redução, que provavelmente são atribuídos ao Sn^{IV} (1º pico com máximo em 110°C), um pico de redução da Pt (2º pico com máximo em 220°C) e ao Sn^{II} (3º pico com máximo em 320°C). A visível separação entre estes picos indica uma fraca interação, ou ausência de interação entre os metais.

4.5.2 - TPR dos Precursores Suportados em Óxido de Titânio

Os termogramas dos catalisadores Pt/TiO₂ e Pt-Sn/TiO₂ (Figura-4.08) apresentam um pico comum abaixo de 100°C, que foi mencionado anteriormente.

O perfil de redução do catalisador Pt/TiO₂ mostra um pico de redução referente à Pt^{IV} (com máximo em 180°C) que foi inferior (10°C) ao do Pt/C. Esta queda na temperatura de redução está relacionada com o efeito de interação metal suporte que ocorreu em baixa temperatura e confirmado por XRD devido à formação das estruturas PtTi.

Pela Figura-4.09 observa-se que o precursor salino de Fe apresenta três picos de redução (300, 430 e 580°C). É observado também na mesma figura que o Sn sofreu redução em 340 e 600°C devido provavelmente ao Sn^{IV} e ao Sn^{II} .

Quando os precursores salinos de Pt e Fe estão associados, a temperatura de redução cai para um único pico (com máximo em 210°C), próximo ao pico de redução do complexo de Pt (Figura-4.08), praticamente na mesma temperatura de redução do catalisador Pt-Fe/C. Isto sugere que há formação de liga entre Pt e Fe, embora a existência da estrutura Pt-Fe não tenha sido detectada por XRD.

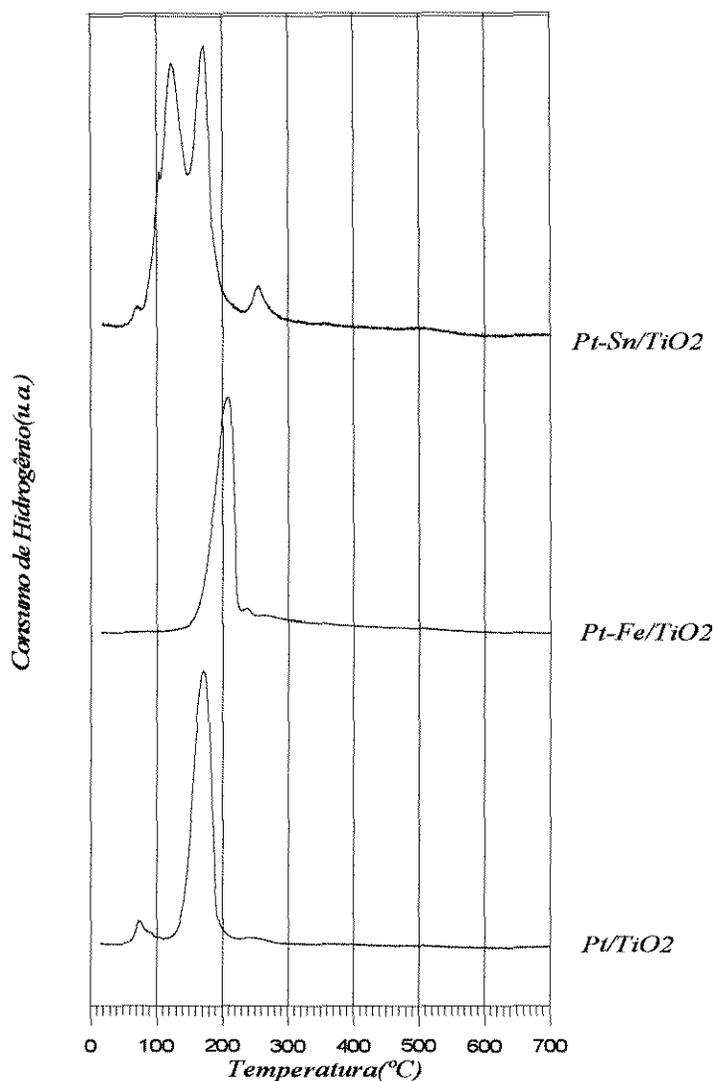


Figura-4.08.: Perfis de TPR dos precursores salinos Pt, Pt-Fe e Pt-Sn suportados em óxido de titânio.

Para o catalisador Pt-Sn/TiO_2 tem-se 3 picos distintos de redução, associados possivelmente ao Sn^{IV} (1º pico com máximo em 130°C), à Pt^{IV} (2º pico com máximo em 180°C) e ao Sn^{II} (3º pico com máximo em 260°C).

A redução do Sn^{IV} foi facilitada pela presença da Pt sem influência do suporte (praticamente mesmo pico do Sn^{IV} no catalisador Pt-Sn/C), enquanto que a temperatura de redução do Sn^{II} no catalisador Pt-Sn/C (320°C) caiu para 260°C no catalisador Pt-Sn/TiO_2 , possivelmente resultante de uma interação metal-suporte.

A presença de diversos picos de redução associados à Pt e ao Sn mostram mais uma vez que não deve existir a formação da liga Pt-Sn.

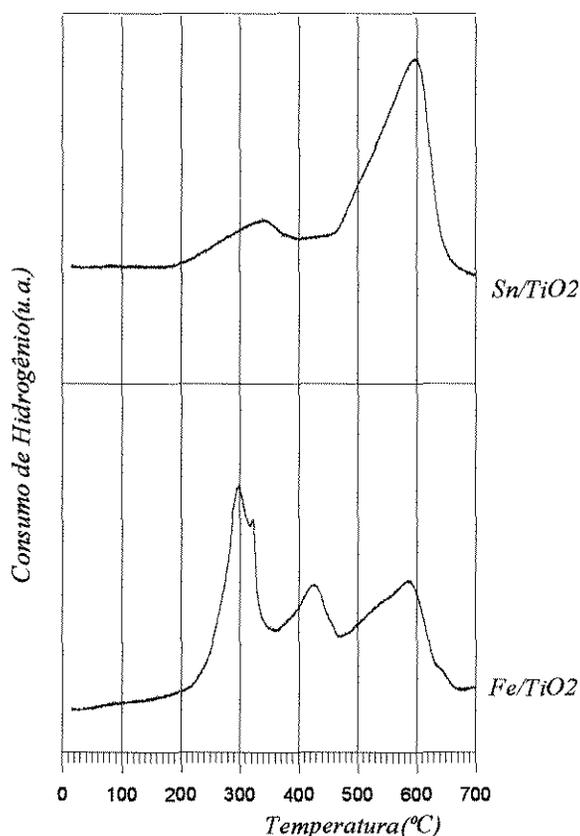


Figura-4.09.: Perfis de TPR dos precursores salinos de Fe e de Sn suportados em óxido de titânio.

A bem visível separação entre estes picos indica uma fraca ou ausência de interação entre os dois metais sem formação de liga Pt-Sn, mas a facilidade de redução do Sn^{IV} e do Sn^{II} foi proporcionada pela presença da Pt. Por outro lado, esta sensível queda na temperatura de redução (320°C) do Sn^{II} no catalisador Pt-Sn/C para 260°C ocorrida no catalisador Pt-Sn/TiO₂ deve ter sido facilitada pela interação metal suporte.

4.6 - Resultados dos Ensaio Catalíticos

4.6.1 - Otimização das Condições Experimentais

O sistema estudado apresenta três fases: a fase sólida (o sólido catalítico), a fase líquida (a solução) e a fase gasosa. A hidrogenação ocorre por interação do hidrogênio e do aldeído cinâmico adsorvido sobre a fase metálica.

A agitação da suspensão do catalisador permite homogeneizar a solução em limitados gradientes de concentração. Por outro lado, a agitação contribui para dispersar as partículas de catalisador, evitando assim os gradientes de concentração intergranulares. Para isentar fenômenos de difusão, é preciso trabalhar em condições onde a velocidade de reação seja independente da velocidade de agitação e por sua vez seja proporcional à massa de catalisador.

4.6.1.1 - Influência da Velocidade de Agitação na Velocidade Inicial

A influência da velocidade de agitação sobre a velocidade global da reação foi examinada no sentido de verificar os efeitos externos de transferência de massa. Os experimentos desta etapa foram realizados com 0,2000 g de um catalisador comercial Pt/C, a 60°C e sob pressão de 4 MPa.

Os testes foram realizados para várias velocidades de agitação ω no intervalo de 200 a 1600 rotações por minuto (rpm). O gráfico da velocidade r_o inicial versus rpm é exibido na Figura-4.10. A curva obtida mostra que r_o aumenta com ω em baixas velocidades de agitação ($\omega < 1200$ rpm) e alcança um patamar para altas velocidades ($\omega > 1200$ rpm), indicando que r_o torna-se independente da velocidade de agitação. Desta forma, tal comportamento significa que abaixo de 1200 rpm, a velocidade da reação é limitada pela transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido, enquanto que acima de 1200 rpm a velocidade da reação é livre do controle de transferência de massa líquido-sólido.

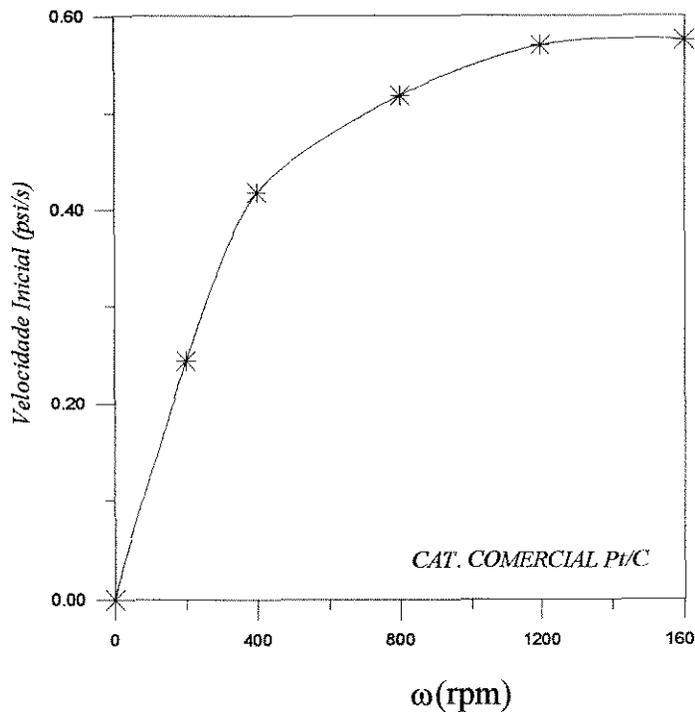


Figura-4.10: Influência da velocidade de agitação na velocidade inicial de hidrogenação do ALDC sobre catalisador comercial Pt/C.

4.6.1.2- Influência da Massa do Catalisador

Foram realizados diferentes testes catalíticos com massa de catalisador entre 0,20 e 0,60 g em condições estabelecidas ($T = 60^\circ\text{C}$ e $P_{\text{H}_2} = 4 \text{ MPa}$). A partir do estudo anterior, a velocidade de agitação foi estabelecida em $\omega = 1500 \text{ rpm}$. A dependência de r_0 com a massa de catalisador é ilustrada na Figura-4.11, onde se observa que a velocidade da reação variou linearmente com a massa metálica do catalisador. Desta forma, a difusão do hidrogênio da interface gás-líquido para a fase líquida não realiza nenhum papel importante. A reação passa ser controlada então pela velocidade de transferência de massa do seio do líquido para a superfície do catalisador ou pela cinética intrínseca da reação. Pelo tamanho das partículas de catalisador usada e as condições empregadas, o papel de difusão do hidrogênio do seio do líquido para a superfície do catalisador pode ser estimada como sendo não importante. Desta

forma, os dados representam a verdadeira cinética do processo. A reta passa pela origem, mostrando que o catalisador não foi envenenado pelas impurezas dos reagentes no período pré-reacional.

Desse modo, a velocidade da reação é proporcional à massa ativa m :

$$r_0 = k m \quad 4.03$$

Apesar dos catalisadores metálicos suportados serem muito sensíveis à presença de impurezas provenientes do solvente utilizado, nenhuma fração do mesmo sofreu envenenamento. Quando alguma fração é envenenada, a mesma pode variar em função do catalisador, de sua preparação, da quantidade de solvente e também em função da temperatura.

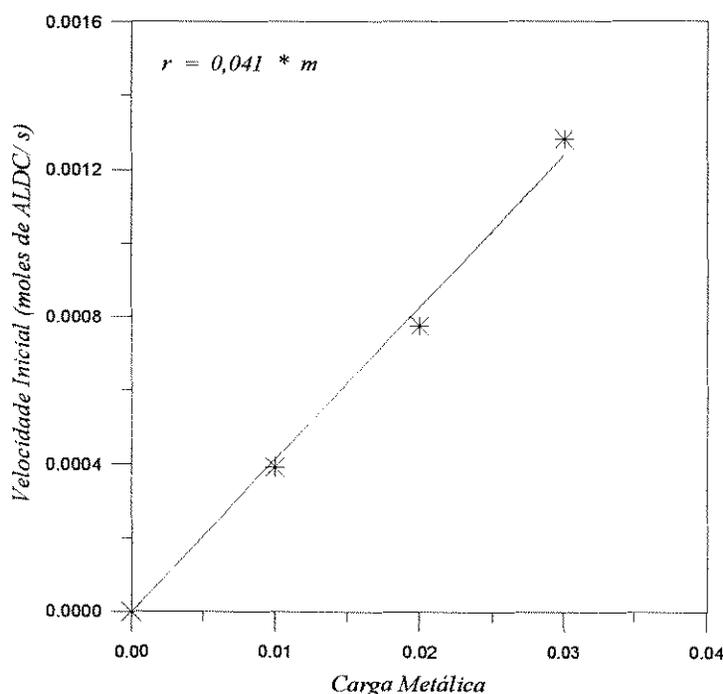


Figura-4.11: Influência da massa do catalisador na velocidade inicial de hidrogenação do ALDC sobre Pt-Fe/C.

O desvio da linha reta é obtido para massas elevadas de catalisador e a transferência de massa gás-líquido tende a limitar a velocidade da reação, conforme é mostrado na equação-4.03. Para valores muito elevados de m , a expressão de r se reduz a:

$$r = C_i \cdot k_L \cdot a \quad 4.03$$

4.6.1.3 - Determinação da Constante Cinética e da Constante de Transferência de Massa Gás-Líquido

Através dos dados da influência da velocidade de agitação e da massa do catalisador na velocidade inicial de redução do ALDC, verificou-se que para $\omega > 1200$ rpm e massa até 0,60 g do catalisador, a velocidade da reação não é limitada por transferência de massa gás-líquido e líquido-sólido. Considerando que no regime de 1500 rpm, $\eta \cong 1$ e $k_S \gg k'$, então a equação-4.03 pode ser simplificada na forma

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_m} + \frac{1}{m \cdot k_r} \quad 4.04$$

onde $k_m = C_i \cdot k_L \cdot a$ (constante de transferência de massa gás-líquido)

$$k_r = C_i \cdot k' \quad (\text{constante de velocidade cinética})$$

O gráfico de $1/r_0$ em função de $1/m$ é apresentado na Figura-4.12.

Como se pode observar, o modelo representado pela equação-3.08 se ajusta aos dados experimentais. Os valores de k_r e k_m podem ser deduzidos da inclinação e da interseção da reta, dando

$$k_r = 4,13 \cdot 10^{-2} \text{ moles} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$k_m = 12,50 \text{ moles} \cdot \text{s}^{-1}$$

Com estes valores, pode-se verificar que, sob as condições usadas no desenvolvimento da reação (1500 rpm, 4 MPa e 60°C), a transferência de massa gás-líquido é bastante rápida em relação a velocidade da reação química, r_o , que no caso foi realizada para $m \leq 0,60 \text{ g}$.

Desta forma,

$$r_o = k_r \cdot m < 4,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 0,60 \text{ g} = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

Pode-se verificar ainda na equação-4.04 que cada termo do denominador torna-se negligenciável um em relação ao outro quando: no limite da velocidade cinética, $r = k_r \cdot m$, e no limite de transferência de massa

$$r = k_m$$

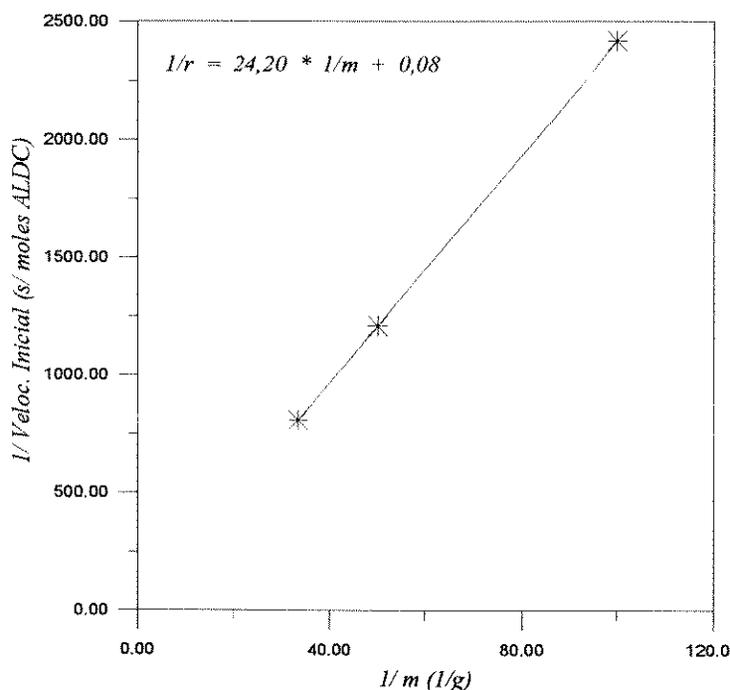


Figura-4.12: Verificação da equação-4.04 para hidrogenação do ALDC sobre Pt-Fe/C.

4.6.1.4 - Influência da Temperatura na Velocidade Inicial da Reação

A influência da temperatura na velocidade da reação de hidrogenação do aldeído cinâmico foi estudada nas condições de 1500 rpm, 4 MPa e 0,2000g de catalisador no intervalo de 40 - 60°C. Os resultados, encontram-se na Figura-4.13, representando a equação de Arrhenius ($\ln k_o = f(1/T)$).

Como se pode verificar, a energia de ativação da reação global assume o seguinte valor:

$$E_a = 1000 \times \text{inclinação} \times R = 1000 \times 3,99 \times 1,987 \text{ cal/mol}$$

$$\text{ou seja, } E_a = 7,9 \text{ Kcal/mol.}$$

Este valor está em concordância com aquele determinado por SATAGOPAN & CHANDALIA (1994), que foi de 7,6 Kcal/mol. Sendo um valor baixo, isto mostra que a transferência de massa não é capaz de exercer um papel importante sob as condições empregada no sistema reacional.

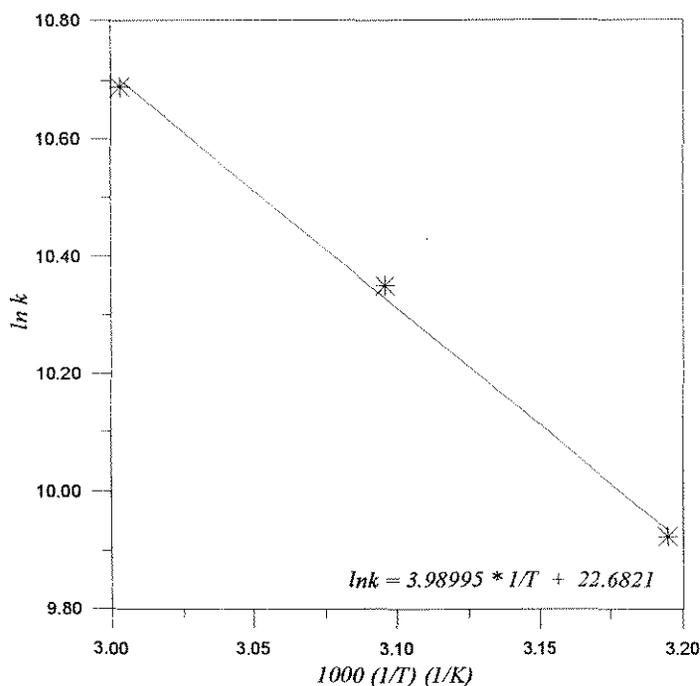


Figura-4.13: Representação do diagrama de Arrhenius para hidrogenação do ALDC sobre Pt-Fe/C.

4.6.2 - Hidrogenação do Aldeído Cinâmico

4.6.2.1 - Efeito do Suporte nos Catalisadores de Pt Monometálicos

As Figuras 4.14 e 4.15 representam dados característicos da hidrogenação do aldeído cinâmico pelo catalisador Pt/C. Através da Figura-4.14 verifica-se que ocorreu instantaneamente a hidrogenação da ligação olefínica, com formação de grande quantidade de aldeído de hidrocínâmico (Figura-4.15), o qual alcançou um valor máximo e manteve constante sua concentração, sempre superior à de álcool cinâmico até o término da reação. Conforme sugerido por CAMPELO e colaboradores (1982), isto se deve à existência de sítios na platina que favorecem a hidrogenação da dupla ligação, e à menor estabilidade do complexo Π -dienil que provocou uma queda brusca de pressão (6,55-6,20) MPa de 0,35 MPa. Abaixo de 6,20 MPa a hidrogenação da dupla olefínica praticamente parou e passou a ocorrer somente a hidrogenação da dupla carbonílica, conforme se verifica pelo aumento na concentração de álcool cinâmico (Figura-4.15). Esta quantidade de aldeído hidrocínâmico que se formou inicialmente causou um efeito esteriométrico, facilitando a aproximação da molécula de aldeído cinâmico ao adsorvente através da carbonila, dando menor estabilidade ao complexo Π -dienil e facilitando sua hidrogenação. Verifica-se também que, no início da reação, a concentração de álcool hidrocínâmico que se formou foi igual a de álcool cinâmico, sendo que esta aumentou lentamente no decorrer da reação.

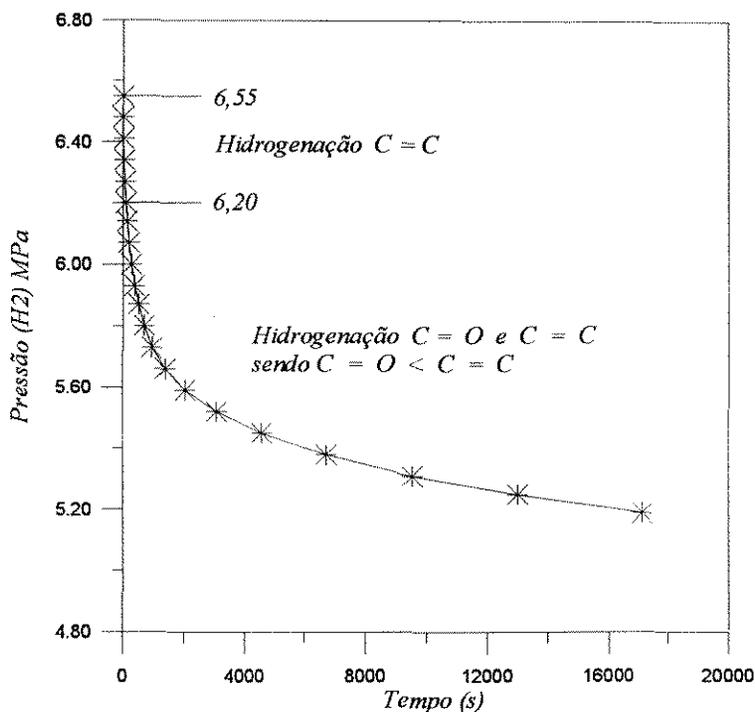


Figura-4.14: Dependência da pressão de hidrogênio com o tempo na hidrogenação do ALDC sobre Pt/C.

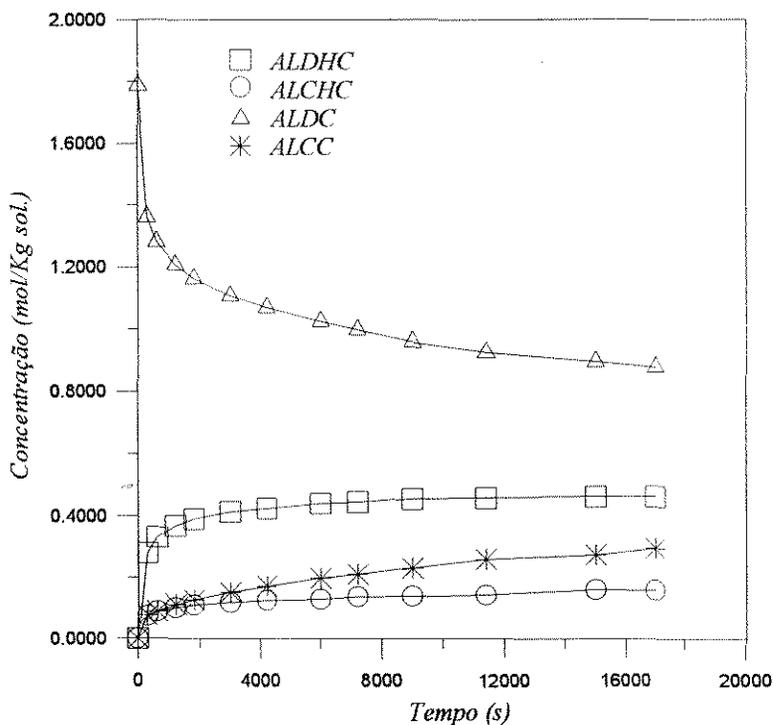


Figura-4.15: Perfis de concentrações de reagentes e produtos na hidrogenação do ALDC sobre Pt/C.

Por outro lado, é mostrado na Figura-4.16 que a hidrogenação instantânea da ligação olefínica foi menos acentuada sobre o catalisador Pt/TiO₂, isto é, provocou uma queda da pressão de hidrogênio (6,67-6,48) de 0,19 MPa. Esta menor perda de pressão de hidrogênio com relação ao catalisador Pt/C diz respeito à maior estabilidade do complexo Π -dienil, proporcionando maior seletividade a álcool cinâmico influenciada pelas propriedades peculiares do suporte. Abaixo de 6,48 MPa deu-se a hidrogenação das duplas olefínica e carbonílica, com maior intensidade para dupla carbonila, conforme dados da Figura-4.17, onde o produto de maior percentual é o álcool cinâmico. As baixas concentrações de aldeído hidrocínâmico e álcool cinâmico que se formam no início da reação, mantêm-se constantes até o final. Nesta situação, não houve existência de efeito estérico causado pela presença de aldeído hidrocínâmico, mas exclusivamente efeito do suporte através de sua basicidade e interação metal-suporte em baixa temperatura.

Comparando este catalisador com o Pt/C vimos que o mesmo foi mais seletivo a álcool cinâmico e que ambos apresentaram praticamente a mesma atividade. Outra característica destes catalisadores é que a seletividade é função da menor quantidade de aldeído hidrocínâmico que se forma no início da reação.

Nota-se, também, que no início da reação o catalisador Pt/C mostrou alta velocidade inicial, mas logo em seguida tende a diminuir consideravelmente. Por outro lado, o catalisador Pt/TiO₂ apresentou menor velocidade inicial que o catalisador Pt/C, com diminuição gradativa no decorrer da reação.

A maior queda de pressão verificada para o catalisador Pt/C provém da elevada concentração de álcool hidrocínâmico obtida (para cada mol do mesmo que se forma é necessário um mol de gás hidrogênio).

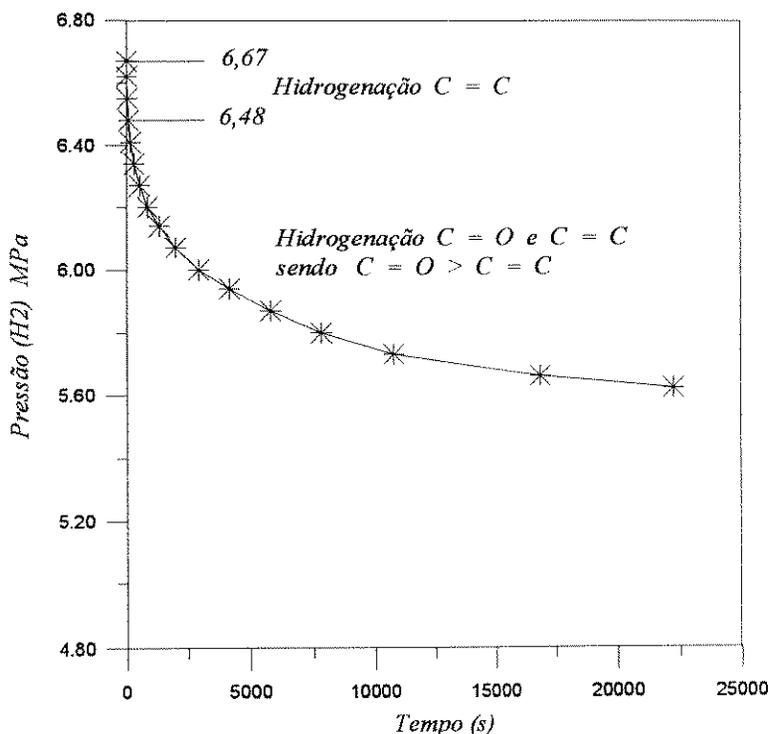


Figura-4.16: Dependência da pressão de hidrogênio com o tempo na hidrogenação do ALDC sobre Pt/TiO₂.

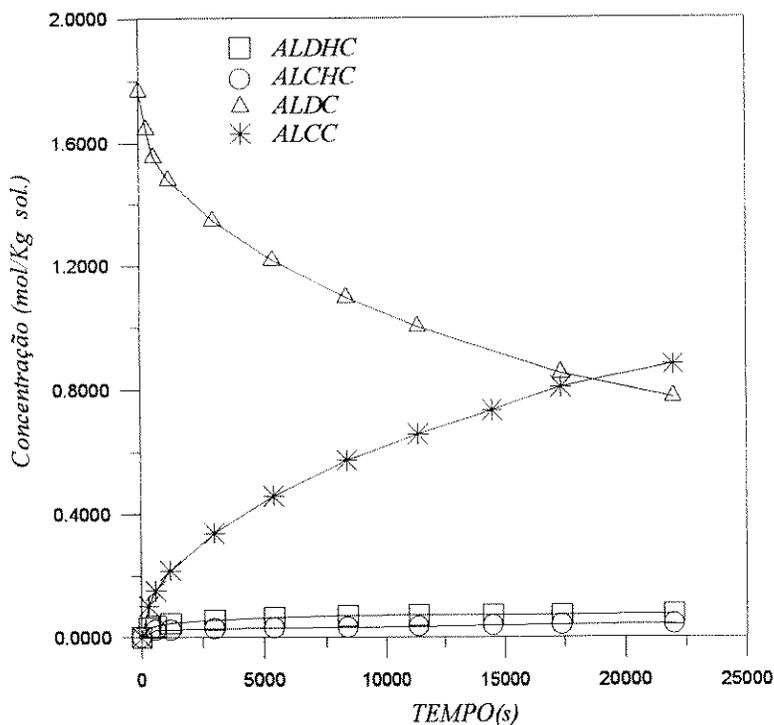


Figura-4.17: Perfis de concentrações de reagentes e produtos da hidrogenação do ALDC sobre Pt/TiO₂.

4.6.2.2 - Efeito dos Catalisadores Bimetálicos sobre Carvão

A Figura-4.18 mostra a distribuição do reagente e dos produtos da reação de hidrogenação do aldeído cinâmico sobre o catalisador Pt-Fe/C. Nela observamos que a produção de álcool cinâmico no início da reação é acentuada, ao contrário do que ocorreu no catalisador Pt/C. Este fato pode ser explicado em termos da diferença de eletronegatividade entre Pt e Fe.

De um lado o ferro polariza negativamente o oxigênio da carbonila e de outro o hidrogênio quimissorvido pelo átomo de platina é transformado em hidreto que ataca o carbono, facilitando assim sua hidrogenação e proporcionando maior seletividade a álcool cinâmico.

Tal mecanismo foi mostrado na Figura-2.03, na qual observa-se ainda que, à proporção que aumenta a concentração de álcool cinâmico, lentamente aumenta a de álcool hidrocínâmico, enquanto que a de aldeído hidrocínâmico tende a diminuir. Isto mostra a existência de sítios próprios para hidrogenar a dupla olefinica,

Comparando os perfis de concentrações dos catalisadores Pt/C e Pt-Fe/C fica constatado que o Fe como aditivo foi bastante seletivo a álcool cinâmico, mostrou alta atividade e menor concentração de aldeído hidrocínâmico.

Foi visto na revisão bibliográfica que o Sn, quando associado à Pt e suportado em nylon, atua como elemento bastante seletivo na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico. No entanto, em presença de Pt suportada em carvão, o produto principal da reação foi o aldeído hidrocínâmico (Figura-4.19).

Através de comparação dos perfis de concentrações desta Figura com os da Figura-4.15, observa-se que os mesmos foram bastante semelhantes. Isto mostra que o Sn foi praticamente inerte em termos de atividade e apenas provocou uma ligeira melhoria na seletividade a álcool cinâmico.

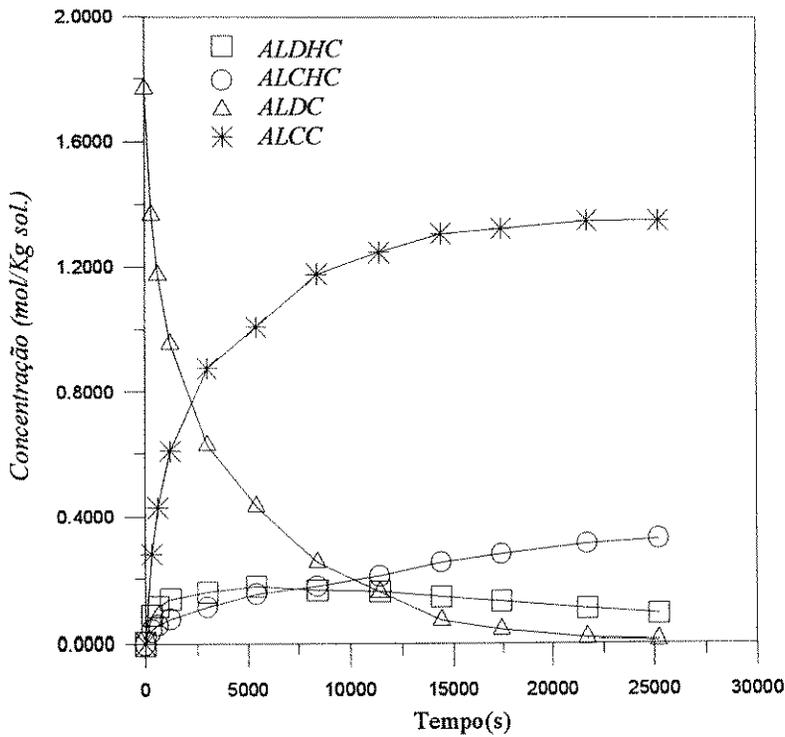


Figura-4.18: Perfis de concentrações de reagente e produtos da hidrogenação do ALDC sobre Pt-Fe/C.

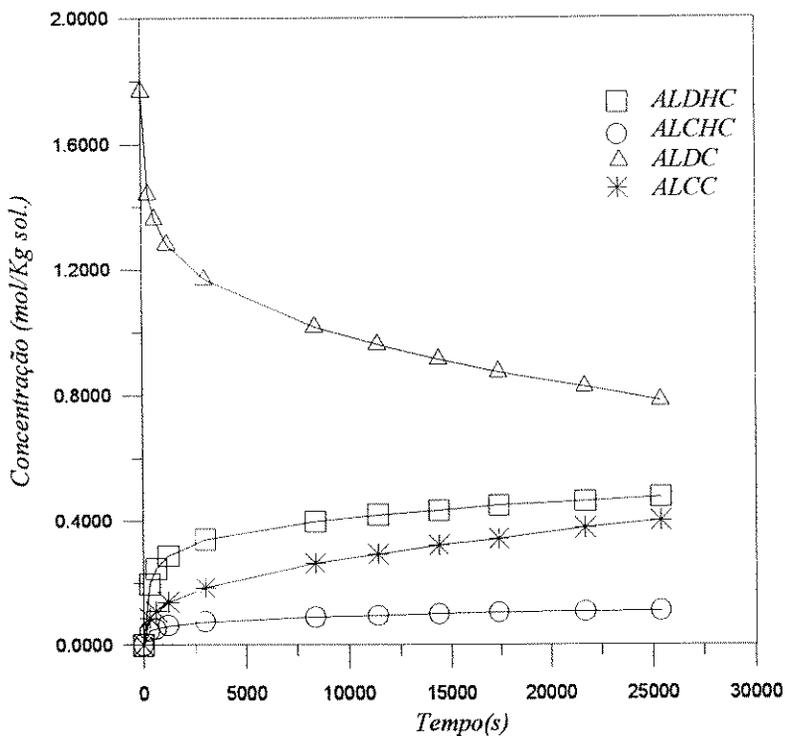


Figura-4.19: Perfis de concentrações de reagente e produtos da hidrogenação do ALDC sobre Pt-Sn/C.

4.6.2.3 - Efeito dos Catalisadores Bimetálicos sobre TiO_2

Na Figura-4.20 encontram-se os perfis das concentrações de reagente e produtos resultantes da hidrogenação do aldeído cinâmico sobre o catalisador Pt-Fe. Podemos observar que a concentração de aldeído hidrocinâmico reduz-se a quase zero e mantém-se constante por todo o período de reação. Além do efeito do Fe, já discutido acima, pode-se verificar claramente que nesta reação o aldeído cinâmico transforma-se quase que totalmente em álcool cinâmico. O efeito responsável por esta alta seletividade sem dúvida vem do suporte. Uma outra característica notável é o aumento da atividade, ou seja, a rapidez com que a reação se processou. Os sítios existentes nestes catalisadores são específicos, de tal forma que praticamente nenhum álcool saturado se formou.

Comparando os dados das Figuras 4.16 com os da 4.20 verificamos que os efeitos do Fe como aditivo junto ao suporte TiO_2 foram os seguintes: altíssima seletividade a álcool cinâmico; altíssima atividade ; proporcionou baixa concentração de aldeído cinâmico, tendo como consequência elevada seletividade e atividade. Houve possivelmente um bloqueio dos sítios responsáveis pela hidrogenação da dupla olefínica, acarretando níveis baixíssimos de aldeído e álcool saturados.

O registro dos perfis de concentrações de reagentes e produtos da reação de hidrogenação do aldeído cinâmico sobre o catalisador Pt-Sn, estão na Figura-4.21. A presença do Sn deve ter envenenado alguns sítios favoráveis à hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico resultando em seletividade razoável bem como atividade. Apresentou concentração elevada de aldeído hidrocinâmico, que se manteve constante por toda reação, atuando como inibidor da velocidade da reação, como também a de álcool saturado que manteve sua velocidade constante no decorrer da reação.

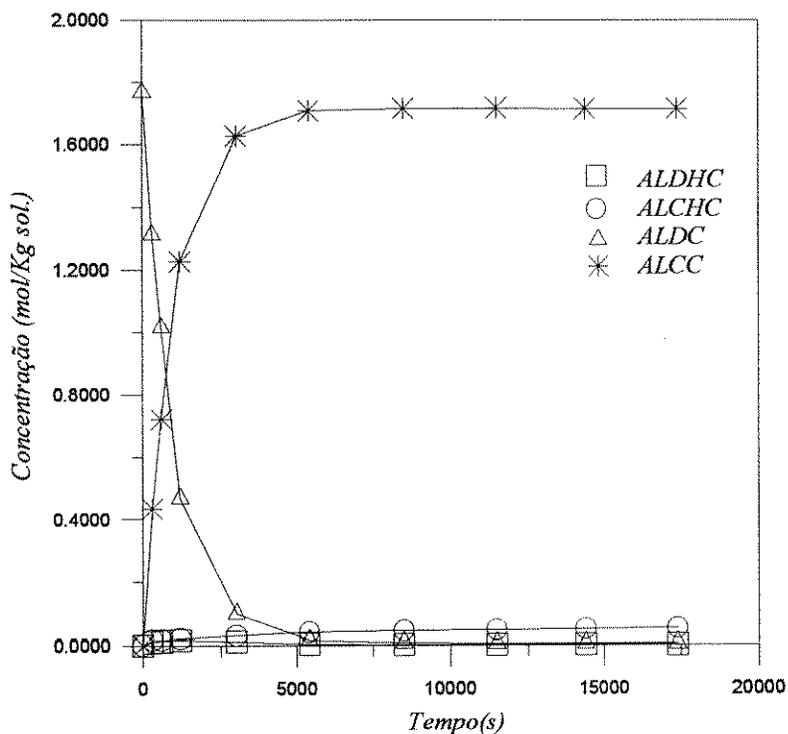


Figura-4.20: Perfis de concentrações de reagente e produtos da hidrogenação do ALDC sobre Pt-Fe/TiO₂.

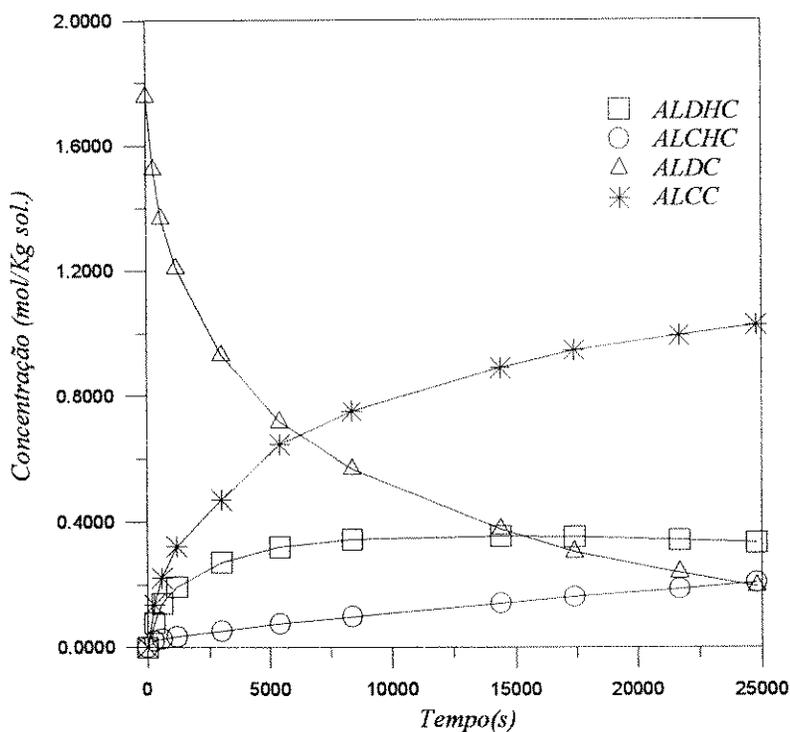


Figura-4.21: Perfis de concentrações de reagente e produtos da hidrogenação do ALDC sobre Pt-Sn/TiO₂.

4.6.2.4 - Efeito do Suporte no Catalisador Pt-Fe

Este efeito pode ser verificado, comparando a Figura-4.14 com a Figura-4.16. A presença do suporte TiO_2 melhorou substancialmente a seletividade a álcool cinâmico, com redução da concentração de aldeído cinâmico a quase zero. No catalisador Pt-Fe/C, a velocidade de reação inicial foi duas vezes maior do que em Pt-Fe/ TiO_2 , mas decai rapidamente. Isto resulta da formação inicial de aldeído hidrocínâmico. Como no catalisador Pt-Fe/ TiO_2 isto praticamente não ocorre, a velocidade inicial permanece constante até que todo aldeído cinâmico tenha sido consumido.

4.6.2.5 - Efeito do Suporte no Catalisador Pt-Sn

Comparando a Figura-4.15 com a Figura 4-17 pode-se observar que a velocidade inicial do catalisador Pt-Sn/C foi maior do que no catalisador Pt-Sn/ TiO_2 , levando a uma alta concentração de aldeído hidrocínâmico. Em presença do suporte TiO_2 houve um aumento significativo tanto de atividade, quanto de seletividade a álcool cinâmico.

4.6.2.6 - Efeito da Temperatura de Redução no Catalisador Pt-Fe/ TiO_2

Foi visto na Tabela-3.01, que o catalisador Pt-Fe/ TiO_2 foi reduzido a 190°C (pico TPR) e a 430°C (temperatura de redução dos catalisadores suportados em carvão). Esta temperatura elevada foi escolhida para verificar que tipo de efeito causaria na atividade e na seletividade da reação de hidrogenação do aldeído cinâmico uma elevação na temperatura de redução.

Através dos perfis de concentrações de reagentes e produtos, constantes na Figura-4.22, verificamos que o catalisador perdeu sua atividade. A elevada

temperatura de redução destruiu os sítios ativos, possivelmente por um mecanismo de sinterização.

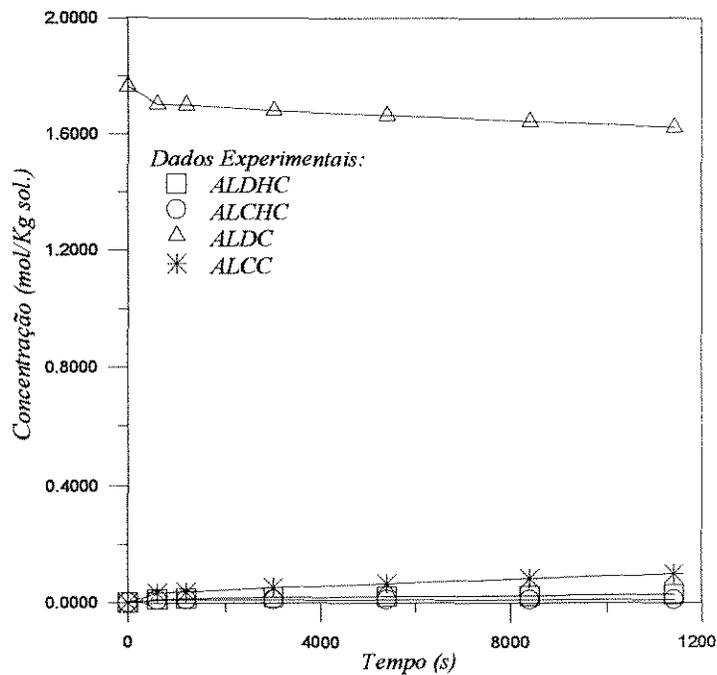


Figura-4.22.: Perfis de concentrações de reagentes e produtos da hidrogenação do ALDC sobre Pt-Fe/TiO₂ reduzido a 430°C.

4.6.1.7 - Verificação da Ordem de Reação

Para verificar a ordem de reação na hidrogenação do aldeído cinâmico, tomamos como apoio os dados obtidos quando a reação ocorreu sobre o catalisador Pt-Fe/C. Este experimento ocorreu em condições já vistas (velocidade de agitação 1500 rpm, temperatura 60°C, massa de catalisador 0,6000 g e pressão de hidrogênio igual a 4 MPa).

O experimento consistiu em medir a variação da concentração de aldeído cinâmico com o tempo. A análise cinética do desaparecimento de aldeído cinâmico mostrou que em todos os catalisadores, os dados experimentais podem ser ajustados por meio da lei cinética de primeira ordem com relação ao reagente (Figura-4.23).

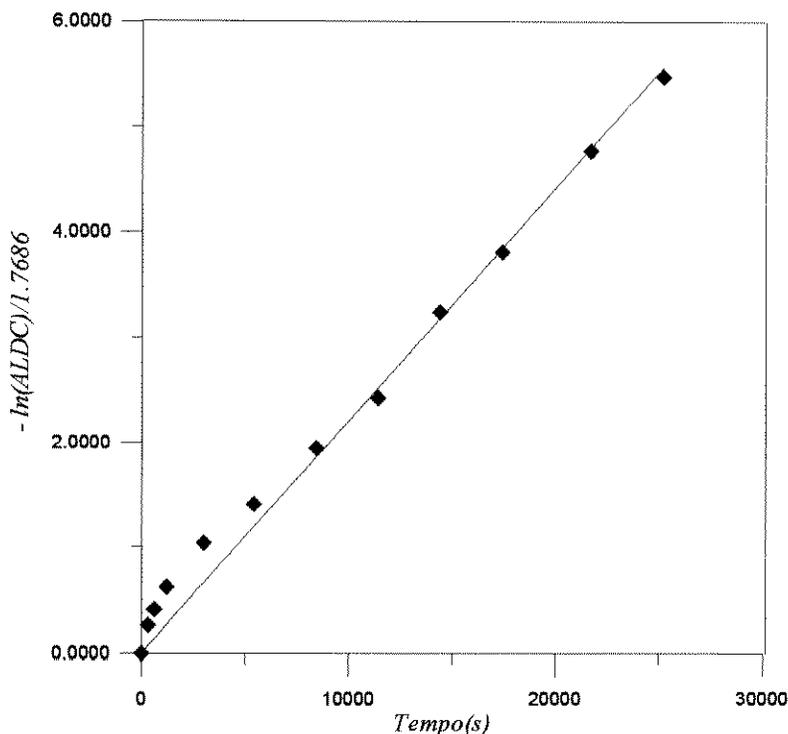


Figura-4.23: Análise cinética do desaparecimento de aldeído cinâmico sobre Pt-Fe/C.

4.6.3 - Atividade e Seletividade como Critério de Comparação entre os Catalisadores

Os diferentes catalisadores monometálicos e bimetálicos foram testados comparativamente na hidrogenação do aldeído cinâmico.

4.6.3.1 - A Atividade Inicial

Neste critério, o parâmetro adotado foi a medida da velocidade inicial de desaparecimento do aldeído cinâmico para todos os catalisadores. Os resultados dos experimentos acham-se na Tabela-4.06.

Tabela-4.06: Atividades dos catalisadores referentes à hidrogenação do aldeído cinâmico.

Catalisador Suportado	Velocidade intrínseca (V_s) [moles ALDC consumido/s.g.(metal)]
Pt/C	0,384
Pt-Fe/C	0,342
Pt-Sn/C	0,349
Pt/TiO ₂	0,081
Pt-Fe/TiO ₂	0,187
Pt-Sn/TiO ₂	0,187

O valor da velocidade inicial foi calculada utilizando a equação-3.11 e 3.12. Através do gráfico TTG% versus tempo(s) determina-se $d(\text{TTG})/dt$ ($t \rightarrow 0$), que é então multiplicada pela concentração inicial do aldeído cinâmico e dividido pela massa metálica.

Os valores acima mostram que, para os catalisadores suportados em carvão, os aditivos Fe e Sn não exerceram nenhuma influência na velocidade inicial.

Por sua vez, nos catalisadores suportados em óxido de titânio, independentemente da natureza do aditivo, verifica-se que a velocidade inicial foi aumentada em mais de duas vezes.

4.6.3.2 - A Seletividade

Para cálculo da seletividade, fizemos uso da equação-3.13. Por razões operacionais, tivemos que determinar o valor da seletividade em diferentes taxas de conversão do aldeído cinâmico. Cada taxa de conversão é adotada para o mesmo catalisador em suportes diferentes. Os dados referentes às seletividades acham-se na Tabela-4.07.

Tabela-4.07: Seletividades em produtos da hidrogenação do aldeído cinâmico por diversos catalisadores.

Catalisadores Suportados	Taxa de Conversão em ALDC	Seletividade (%)		
		ALDHC	ALCHC	ALCC
Pt/C	51	51	17	32
Pt/TiO ₂		8	4	88
Pt-Fe/C	99	5	19	76
Pt-Fe/TiO ₂		-	3	97
Pt-Sn/C	59	48	11	41
Pt-Sn/TiO ₂		31	7	62

Observa-se na Tabela-4.07, que somente os catalisadores Pt/C e Pt-Sn/C não tiveram como produto principal o álcool cinâmico, mas sim o aldeído hidrocínâmico. Com relação aos mesmos catalisadores, nota-se que a presença do Sn (praticamente mesma seletividade a aldeído cinâmico) não acarretou melhoria significativa na seletividade a álcool cinâmico, ao passo que, em relação aos catalisadores Pt/C e Pt/TiO₂, o efeito do suporte na seletividade foi marcante, ou seja, quase três vezes maior. Mas neste último, com o catalisador Pt-Sn/TiO₂, nota-se que o Sn atuou como agente inibidor da seletividade a álcool cinâmico.

Por outro lado, a presença de Fe no catalisador Pt-Fe/C causou um aumento em mais de duas vezes na seletividade a álcool cinâmico com relação ao catalisador Pt/C.

Comparando os catalisadores Pt-Fe/C e Pt-Fe/TiO₂, o efeito do suporte foi responsável por um aumento de 28% na seletividade a álcool cinâmico. Ainda com relação a este último catalisador, não foi seletivo a aldeído hidrocínâmico e de baixa seletividade a álcool hidrocínâmico.

5 - CONCLUSÕES

Através de resultados dos testes catalíticos, pode-se observar que todos os catalisadores suportados em TiO_2 apresentaram, em maior ou menor grau, boa seletividade a álcool cinâmico. Em particular, o catalisador Pt-Fe/ TiO_2 destacou-se dos demais, apresentando alta atividade e uma seletividade a álcool cinâmico da ordem de 97%. Temos aqui diversos aspectos a considerar para explicar o comportamento verificado:

1. - a preparação adequada dos catalisadores;
2. - a composição do catalisador;
3. - o efeito do suporte.

Durante o processo de preparação de todos os catalisadores suportados em carvão foi omitida a etapa de calcinação. A omissão desta etapa durante a preparação de todos os catalisadores, embora justificada apenas pelos resultados da análise de TGA em atmosfera inerte com o carvão tratado, mostrou-se também adequada para os catalisadores suportados em TiO_2 .

A última etapa de preparação dos catalisadores, a redução fora do reator, também chamada de pré-redução, foi outro aspecto que se mostrou de grande importância no desempenho do catalisador. Os catalisadores suportados em TiO_2 , por falta de maiores informações da literatura, tiveram suas temperaturas de redução baseadas nos ensaios de TPR- Redução à Temperatura Programada. Para efeitos de comparação com os catalisadores suportados em Carvão, o catalisador Pt-Fe/ TiO_2 foi também reduzido a 430°C . Nos ensaios cinéticos o catalisador Pt-Fe/ TiO_2 reduzido em alta temperatura perdeu completamente a atividade para a hidrogenação do aldeído cinâmico.

Outro aspecto importante a ser ressaltado é a composição do catalisador. Neste trabalho foram introduzidos Fe e Sn como aditivos aos catalisadores de Pt suportados em Carvão Ativo e Óxido de Titânio. Os resultados da co-impregnação de Fe aos catalisadores de Pt suportados em

Carvão Ativo mostraram um efeito semelhante ao verificado por CORDIER, 1984, isto é, aumentando a seletividade a álcool cinâmico.

Os perfis de TPR destes catalisadores revelaram a existência de ligas Pt-Fe (fato este traduzido por um único pico de redução verificado) sobre ambos os catalisadores. Os catalisadores Pt-Sn, ao contrário, apresentam vários picos de redução e portanto é de supor a não existência da liga Pt-Sn nos catalisadores preparados.

Se compararmos agora os resultados obtidos para os catalisadores Pt-Fe/C e Pt-Sn/C em relação ao catalisador Pt/C (Fig. 4.11, 4.14 e 4.15) vemos que há um aumento substancial da atividade em presença do catalisador Pt-Fe/C. Este efeito deve portanto ser resultado da formação de uma liga bimetálica (Pt-Fe), não existente para o outro catalisador (Pt-Sn). O mesmo efeito é verificado nos catalisadores suportados em TiO_2 (Fig. 4.13, 4.16 e 4.17).

Um outro aspecto a considerar diz respeito à escolha do suporte TiO_2 . A literatura (CORDIER, 1984) mostra que a presença de um componente básico adicionado ao solvente da reação de hidrogenação do aldeído cinâmico tem um efeito positivo sobre a seletividade e velocidade de hidrogenação do grupo carbonílico. Com base nesta informação decidiu-se tentar transferir este efeito para o catalisador através da utilização de um suporte básico.

Comparando-se o desempenho dos catalisadores Pt/C e Pt/ TiO_2 , vemos que a introdução de um suporte básico levou a um aumento substancial na seletividade a álcool cinâmico.

Por outro lado, a literatura mostra também que outros suportes básicos já haviam sido empregados nos catalisadores para esta reação, sem no entanto terem apresentado resultados tão significativos quanto a TiO_2 . A diferença básica está na forma de interação entre o metal e o suporte. O TiO_2 , é como já se conhece, um suporte fortemente interagente com os metais. Sendo assim, pode-se dizer que a excelente seletividade a álcool cinâmico (97% em presença de Pt-Fe/ TiO_2) pode ser atribuída à interação metal-suporte.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bacaud, R., Bussière, P. e Figueras, F., Mössbauer Spectra Investigation of the Role of Tin in Platinum-Tin Reforming Catalysts, *J. Catal.* 69: 399-409, 1981.
- Balakrishnan, K. e Schwank, J., A Chemisorption and XPS Study of Bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts, *J. Catal.* 127: 287-306, 1991.
- Bartholomew, C. H. e Boudart, M., Preparation of a well Dispersed Platinum-Iron Alloy on Carbon, *J. Catal.* 25: 173-175, 1972.
- Blackmond, D. G. ,Oukaci, R. ,Blanc, B. e Gallezot, P. Geometric and Electronics Effects in the Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes over Zeolite-Supported Metals. *J. Catal.* 131: 401-411, 1991.
- Blyholder, G. e Allen, M. C., Infrared Spectra and Molecular Orbital for Carbon Monoxide adsorbed on Metals. *J. Am. Chem. Soc.*, 91: 3158-3162, 1969.
- Bond, G. C. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*. Second Edition, Clarendon Press . Oxford . 1987.
- Bond, G. C. Supported Metal Catalysts: Some Unsolved Problems. *Chem. Soc. Rev.*, 20: 441 - 475, 1991.
- Broucková, Z., Czaková, M. e Capka, M. Hydrogenation of Cinnamaldehyde Catalysed by Homogeneous and Heterogenized Rhodium (I) and Ruthenium (II.) Complexes. *J. Mol. Catal.* 30: 241-249, 1985.
- Calais, C., Lacroix, M., Geantet, C. e Breyse, M., Selective Reduction of Diphenyldisulfides Catalysed by Sulfides-Influence of the Nature of the Catalyst., *J. Catal.* 144: 160-174, 1993.
- Campelo, J. M., Garcia, A., Luna, D. e Marinas, J. M, Hydrogenation of $\alpha\beta$ -Unsaturated Aldehyde and Ketones on new AlPO₄-Supported Nickel Catalysts., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 91: 131-142, 1982.
- Campelo, J. M., Garcia, A., Lun, D. e Marinas, J. M. IX Liquid-Phase and Isomerization of α,β -Unsaturated Alcohols. *J. Catal.* 133: 172-184, 1988.

- Cervený, L. e Ruzicka, V., Competitive Catalytic Hydrogenation in the liquid Phase on Solid Catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24: 503-566, 1982.
- Cervený, L. e Ruzicka, V., Influence of Reaction Mixture Composition on Liquid-Phase Hydrogenation over Solid Catalysts, *Kinet. Katal.*, 24: 74-77, 1983.
- Chaudhari, R. V. et al Hydrogenation of Butynediol to Cis-Butenediol catalyzed by Pd-Zn-CaCO₃: Reaction Kinetics and Modeling of a Batch Slurry Reactor, *AIChE J.* 31: 1891-1903, 1985.
- Chaudhari, R. V. et al Kinetic Modeling of Hydrogenation of Butynediol Using 0.2% Pd/C Catalysts in a Slurry Reactor. *Appl. Catal.*, 29: 141-159, 1987.
- Chuvylkin, N. D.; Pak, A. M.; Plekhanov, Yu. V. e Kazanskii, V. B., Influence of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds on the Process of their Hydrogenation on Metal Catalysts, *Kinet. Katal.* 27: 71-76, 1986.
- Coq, B., Figueras, F., Geneste, P., Moreau, C., Moreau, P. e Warawdekar, M. Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonyls: Acrolein Hydrogenation on Group VIII Metal Catalysts. *J. Mol. Catal.* 78: 211-226, 1993.
- Coq, B., Kumbhar, P.S., Moreau, C., Moreau, P. e Warawdekar. Liquid phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde over supported Ruthenium Catalysts: Influence of Particle size, Bimetallics and Nature of Support. *J. Mol. Catal.*, 85: 215-228, 1993.
- Cordier, G., Colleuille, Y. e Fouilloux, P., Hydrogénation Catalytique Sélective sur Métaux et Chimie Fine (349-369), in *Catalyse par les Métaux*, Boris Imelik, Guy-Antonin Martin et Albert-Jean Renouprez, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1984.
- Cvetanovic, R. J. e Amenomiya, Y., Application of a Temperature-Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies, *Advan. Catal.*, 17: 103-149, 1967
- Del Arco, M., Caballero, A., Malet, P. e Rives, V., Effect of Consecutive and Alternative Oxidation and Reduction Treatments on the Interactions

- between Titania (Anatase and Rutile) and Copper. *J. Catal.* 113: 120-128, 1988.
- Dini, P., Dones, D., Montelatici, S. e Giordano, N., A Study of the Platinum-Polyamide Catalysts. Catalytic Behaviour in the Benzene Hydrogenation Reaction. *J. Catal.* 30: 1-12, 1973.
- Eckert, C. A., Hsieh, C. K. e McCabe, J. R., Molecular Thermodynamics for Chemical Reaction Design, *AIChE J.* 20: 20-36, 1974.
- Farnetti, E., Pesce, M., Kaspar, J., Spogliarich, R. e Graziani, M., Selective Hydrogenation of Cinnamic Aldehyde $C_6H_5CH = CHCHO$ to Unsaturated Alcohol Catalyzed by Iridium Phosphine Systems. *J. Mol. Catal.* 43: 35-40, 1987.
- Gallezot, P. , Richard, D. Chemoselective Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds. *Sci. & Techn. Bd.* 47, Heft 7/8, July-August 283-286, 1994.
- Galvagno, S., Staiti, P., Antonucci, P., Giannetto, A. e Giordano, N., Effect of Pretreatment in Benzene Hydrogenation on Pt/Nylon Catal., *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 21: 157-162, 1982.
- Galvagno, S., Stati, P., Antonucci, P., Donato, A. e Pietropaolo, R., Kinetics of Propeno Hydrogenation over Platinum and Platinum-Tin Catalysts Supported on Polyamide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 79: 2605-2612, 1983.
- Galvagno, S., Poltarzewski, Z., Donato, A., Neri, G. e Pietropaolo, R. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes to give Unsaturated Alcohols over Platinum-Germanium Catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* :1729-1731,1986.
- Galvagno, S., Poltarzewski, Z., Donato, A. Neri, G. e Pietropaolo, R., Liquid Phase Hydrogenations over Platinum-Tin Catalysts. *J. Mol. Catal.* 35: 363-373, 1986.
- Galvagno, S., Donato, A., Neri, G., Pietropaolo, R. e Pietropaolo, D. Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Platinum Catalysts: Influence of Addition of Metal Chlorides. *J. Mol. Catal.* 49:223-232,1989.

- Galvagno, S., Capannelli, G., Neri, G., Donato, A. e Pietropaolo, R. Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Ru/C Catalysts: Effect of Ru Particle Size. *J. Mol. Catal.* 64: 237-246, 1991.
- Galvagno, S., Donato, A., Nery, G., Pietropaolo, R. e Capannelli, G. Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Ru-Sn Catalysts. *J. Mol. Catal.* 78: 227-236, 1993.
- Giroir-Fendler, A., Richard, D. e Gallezot, P. Selectivity in Cinnamaldehyde Hydrogenation of Group-VIII Metals Supported on Graphite and Carbon. Em *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals.*: 171-178. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1988.
- Goupil, D., Fouilloux, P. e Maurel, R. Activity and Selectivity of Pt-Fe/C Alloys for the Liquid Phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Cinnamyl Alcohol. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 35:185-193, 1987.
- Goupil, D., Hydrogénation Sélective de L'Aldehyde Cinnamique en Alcool Cinnamique en Présence de Catalyseurs Platine-Fer Déposés sur Charbon, Thèse de Doctorat, 1986.
- Grosselin, J. M. e Mercier, C., Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes in Aqueous-Organic two Phase Solvent Systems using Ruthenium Complexes of Sulfonated Phosphines. *J. Mol. Catal.* 63: L25-L27, 1990.
- Gut, G., Kut, O. M., Yucelen, F. e Wagner, D. Liquid-Phase Hydrogenation: The Role of Mass and Heat Transfer in Slurry Reactors. Chapter 15 em *Catalytic Hydrogenation*, Editor L. Cervený. *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 27 Elsevier 1986.
- Hoflund, G. B., e Asbury, D. A., A Characterization Study of Platinum-Tin Oxide Films Supported on Al_2O_3 , *Thin Solid films*, 129: 139-150, 1985.
- Hubaut, R., Daage, M. e Bonnelle, J. P. Selective Hydrogenation on Copper Chromite Catalysts. IV. Hydrogenation Selectivity for α,β -Unsaturated Aldehydes and Ketones. *Appl. Catal.* 22: 231-241, 1986.
- Ipatieff, V., *Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures*. The MacMillan Company, 1935.

- Iwamoto, I., Aonuma, T. e Keil, T., Solvent Effect on Heterogeneous Hydrogenation Reactions, *Int. Chem. Eng.*, 11: 573-577, 1971.
- James, B. R. e Morris, R. H. Solvent Transfer Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes to the Unsaturated Alcohols Catalysed by Hydrido-iridium Sulphoxide Complexes. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 929-930, 1978.
- Jin, L. Y., Platinum-Tin Complexing and its Application to Catalysis, *Appl. Catal.* 72: 33-38, 1991.
- Kiperman, K. L., Kinetics and Mechanism of Hydrogenation and Hydrogenolytic Reactions, Chapter 1 em *Catalytic Hydrogenation*, Editor Cervený, L. *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 27, Elsevier, 1986.
- Kishida, S. e Teranishi, S. Kinetics of Liquid-phase Hydrogenation of Acetone over Raney Nickel Catalyst. *J. Catal.* 12: 90-96, 1968.
- Lemcoff, N. O., Liquid Phase Catalytic Hydrogenation of Acetone, *J. Catal.* 46:356-364, 1977.
- Nagase, Y., Hattori, H. and Tanabe, K. Selective Hydrogenation of Acrolein to Allyl Alcohol Catalyzed by Raney-Type Silver-Zinc Catalyst. *Chem. Lett.* :1615-1618, 1983.
- Nagase, Y., Nakamura, H., Yazawa, Y. e Imanaka, T. Liquid-Phase Hydrogenation of Crotonaldehyde over Silver-Manganese Oxide Catalyst. *Chem. Lett.* : 927-928, 1992.
- Narasimhan, C. S., Deshpande, V. M. e Ramnarayan, K. Selective Hydrogenation of β -Unsaturated Aldehydes to Unsaturated Alcohols over Mixed Ruthenium-Tin Boride Catalysts. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* :99- 100, 1988.
- Nitta, Y., Ueno, K. e Imanaka, T. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes on Cobalt-Silica Catalysts Obtained from Cobalt Chrysotile. *Appl. Catal.* 56: 9-22, 1989.

- Nitta, Y., Hiramatsu, Y. e Imanaka, T. Effects of Preparation of Supported-Cobalt Catalysts on the Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes. *J. Catal.* 126:235-245,1990.
- Noller, H. e Lin, W. M. Activity and Selectivity of Ni-Cu/ Al_2O_3 Catalysts for Hydrogenation of Crotonaldehyde and Mechanism of Hydrogenation. *J. Catal.* 85: 25-30, 1984.
- Nørskov, J. K., Houmøller, A., Johansson, P. K. e Lundqvist, B. I., Adsorption and Dissociation of H_2 on Mg Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 46: 257-260, 1981.
- Pauling, L. . *The Chemical Bond*, Cornell Univ. Press,1967.
- Poltarzewski, Z., Galvagno, S. Pietropaolo, R. e Staiti, P. Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes over Pt-Sn/Nylon. *J. Catal.* 102: 190- 198,1986.
- Rajadhyaksha, R. A. and Karwa, S. L., Solvente Effects in Catalytic Hydrogenation, *Chem. Eng. Sci.* 41: 1765-1770, 1986.
- Rajadhyaksha, R. A. e Karwa, S. L., Principles of Liquid Phase Catalytic Hydrogenation, Chapter 13, em *Handbook of Heat and Mass Transfer - Catalysis, Kinetics and Reactor Engineering*, vol. 3, Nicholas P. Cheremisinoff, Editor. 1989.
- Ramachandran, P. A. e Chaudhari, R. V., *Three-Phase Catalytic Reactors*, Cordon and Breach Science Publishers, 1983.
- Robertson, S. D., McNicol, B. D., Baas, J. H. e Kloet, S. C., Determination of Reducibility and Identification of Alloying in Copper -Nickel-on-Silica Catalysts by Temperature-Programmed Reduction, *J. Catal.* 37: 424-431, 1975.
- Satagopan, V. & Chandalia, S., Selectivity Aspects in the Multi-phase Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes Over Supported Noble Metal Catalysts: Part I. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 59: 257-263, 1994.
- Satterfield, C. N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. McGraw-Hill Book Co. 1980.
- Siegel, S. Stereochemistry and the Mechanism of Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons, *Adv. Catal.* 26 : 123-177, 1966.

- Sokol'skii, D. V. Hydrogenation in Solutions. Israel Program for Scientific Translations ANN Arbor - Humphrey Science Publishers Ltd. 1964.
- Sokol'skii, D. V. e Sokolskaya, A.M., Optimization of Catalysts for Hydrogenation in Solution, *React. Kinet. and Catal. Lett.*, 1: 43-50, 1974.
- Tronconi, E. Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde over a Pt-Sn/Nylon Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29: 1766-1770, 1990.
- Tuley, W. F. e Adams, R. The Reduction of Cinnamic Aldehyde to Cinnamyl Alcohol in the Presence of Platinum-Oxide Platinum Black and promoters. *J. Am. Chem. Soc.*, 47: 3061-3068, 1925.
- Vannice, M. A. e Sen, B. Metal-Support Effects on the Intramolecular Selectivity of Crotonaldehyde Hydrogenation over Platinum. *J. Catal.* 115: 65-78, 1989.
- Vannice, M. A. The use of Metal-Support Interactions to Selectively Activate Carbonyl Bonds. *J. Mol. Catal.* 95:165-177, 1990.
- Visintin, M., Spogliarich, R., Kaspar, J. e Graziani, M. Selective Reduction of Unsaturated Ketones to Unsaturated Alcohols Catalyzed by an Iridium-Phosphine System. *J. Mol. Catal.* 24: 277-280, 1984.
- Visintin, M., Spogliarich, R., Kaspar, J. e Graziani, M. Selective Reduction of α,β -Unsaturated Aldehydes Catalyzed by Iridium Phosphine Systems. *J. Mol. Catal.* 32: 349-351, 1985.
- Vozdvizhenskii, V. F.; Pak, A. M. e Sokol'skii, D. V. Intramolecular Interactions and Selectivity of Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes Platinum-Group Metal Blacks. *Kinet. Katal.* 28: 528-532, 1987.
- Wismeijer, A. A., Kieboom, A. P. G. and van Bekkum, H. Selective Hydrogenation of Citronellal to Citronellol over Ru/TiO₂ as Compared to Ru/SiO₂. *Appl. Catal.* 25:181-189, 1986.
- Wong, K. F. e Eckert C. A., Solvent Design for Chemical Reactions, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.* 8: 568-573, 1969.
- Young, J. F., Gillard, R. D. e Wilkinson, G., Complexes of Ruthenium, Rhodium, Iridium, and Platinum with Tin (II.) Chloride. *J. Chem. Soc., Dec.*: 5176-5189, 1964.

Young, R. P. & Sheppard, N., Infrared Spectroscopic Studies of Adsorption and Catalysis: Acetone and Acetaldehyde on Silica and Silica-Supported Nickel. *J. Catal.* 7: 223-233, 1967.

ANEXO I

Abertura das Amostras de Catalisadores com Mistura HF-HClO₄

Procedimento:

- Transferir aproximadamente 0,5000g da amostra de catalisador finamente dividida para uma bomba de teflon;
- Adicionar 2 ml de água régia (HCl : HNO₃= 3 : 1);
- Deixar a mistura durante 30 minutos na capela com a bomba aberta;
- Adicionar 10 ml de ácido fluorídrico;
- Agitar bem antes de fechar a bomba.;
- , Fechar a bomba e deixar de um dia para o outro;
- Abrir a bomba e adicionar 3 ml de ácido perclórico;
- Colocar a bomba no banho de areia e evaporar até quase a secura;
- Adicionar mais 2 ml de ácido perclórico, gotejando pelas paredes da bomba;
- Depois de sêco, dissolver o resíduo com 5 ml de ácido clorídrico 1 : 1;
- Transferir a solução resultante, de forma quantitativa, para um balão volumétrico de 250 ml;
- Depois de zerar o volume e agitar, transferir o conteúdo para um frasco de polietileno previamente limpo e sêco.

ANEXO II

Condições da análise por cromatografia em fase gasosa dos diferentes produtos resultante da hidrogenação do aldeído cinâmico.

Condições Operacionais:

Aparelho: cromatógrafo da marca DANI com Detector de Ionização de Chama

Coluna: L = 3,5 m
Fase: 47V 300 óleo de silicone em chromosorb WAW
80/100

Temperatura: Forno: 190°C
Injetor: 260°C
Detetor: 280°C

Gás de arraste: He a 30 ml/min.
H₂ a 30 ml/min.
Ar a 300 ml/min.

Volume de Injeção: 1 µl

ABSTRACT

The selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamic alcohol in the liquid phase was investigated over a series of catalysts based on platinum supported on activate carbon and titanium dioxide, promoted with Fe and Sn .

The catalysts with the following composition: 5%Pt, 4.7%Pt-0.3%Fe and 4.16%Pt-0.84%Sn were prepared by co-impregnation. The catalysts supported on activated carbon were reduced at 430°C, while the ones supported on titanium dioxide were pre-reduced at different temperatures based on TPR (Temperature Programmed Reduction) experiments. The activation of the catalysts was done “in situ” over 2 hours under reaction conditions.

The characterization of the catalysts was done by TPR, Electronic Scanning Microscopy, X-Ray Diffraction and Surface Area (BET).

Catalytic tests of the reaction of hydrogenation of cinnamaldehyde in the liquid phase were conducted under 60°C, hydrogen pressure of 4 MPa, using isopropanol and sodium acetate 0.1N solution as a solvent.

The results of the catalytic test showed that the use of titanium dioxide as a support increased significantly the selectivity of cinnamyl alcohol compared to the same catalysts supported on carbon. The addition of Fe increased significantly the activity of the hydrogenation of cinnamaldehyde.