

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

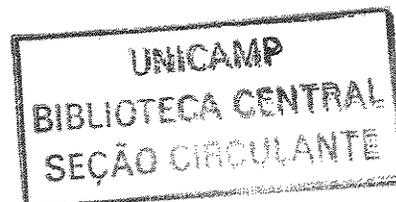
**Hidrogenólise de Metilciclopentano sobre  
catalisadores de Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Ricardo José Chimentão

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado apresentado à Faculdade de Engenharia Química  
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Química

Campinas – São Paulo



UNICAMP

UNIDADE Be  
Nº CHAMADA T/UNICAMP  
0442  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BCI 51030  
PROC 16.837102  
C \_\_\_\_\_ DX \_\_\_\_\_  
PREÇO R\$11,00  
DATA 27/09/102  
Nº CPD \_\_\_\_\_

CM00174301-3

BIB ID 259201

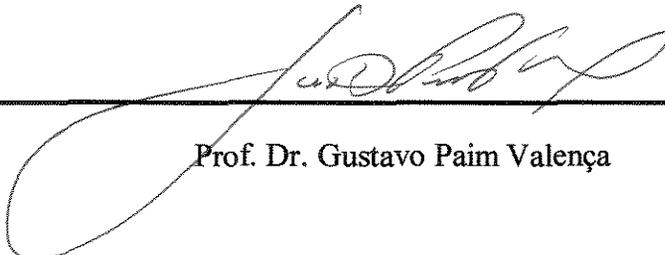
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C44h Chimentão, Ricardo José  
Hidrogenólise de metilciclopentano sobre  
catalisadores de Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Ricardo José  
Chimentão.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Gustavo Paim Valença.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Iridio. 2. Hidrogênio. 3. Catalisadores de metais  
de transição. I. Valença, Gustavo Paim. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Ricardo José Chimentão e aprovada em 18 de julho de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



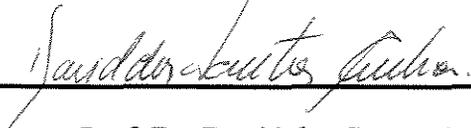
---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



---

Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz

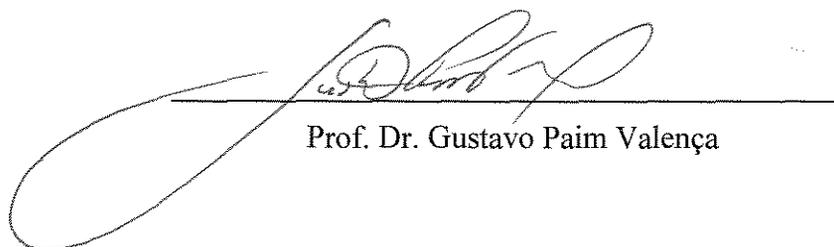


---

Prof. Dr. David dos Santos Cunha

77591800

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Engenheiro Ricardo José Chimentão e aprovada pela Comissão Julgadora em 18/07/02.



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

## AGRADECIMENTOS

Sou profundamente grato a todas as pessoas que me ajudaram generosamente na elaboração deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

À DEGUSSA pela doação da alumina gama.

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença por encorajar o pensamento crítico e desenvolver uma compreensão profunda do assunto.

À leitura de três obras: “ Os Irmãos Karamázovi” – FIÓDOR M. DOSTOIÉVSKI; “ O Processo” – FRANZ KAFKA e “ A Fabricação da Loucura” – THOMAS S. SZASZ. Estes livros contribuíram para a compreensão do mundo contemporâneo, em especial a obra de DOSTOIÉVSKI:

“(…) São pecadores e rebeldes, mas no fim também ficarão obedientes. Ficarão maravilhados conosco e nos verão como deuses, pois estamos prontos para suportar a liberdade que lhes pareceu tão amedrontadora, pondo-nos a comandá-los e a reinar sobre eles de modo que ao final terão medo de ser livres. (...)”

(Capítulo “O Grande Inquisidor” de Dostoiévski em “Os Irmãos Karamázovi”)

Pode-se fechar o livro desde as primeiras páginas da primeira narrativa para não mais abri-lo. Mas há aqueles leitores que decidem ir até o fim. Afinal, é um erro profundo acreditar que qualquer obra prima tenha sido realizada pela moderação.

Este trabalho é inteiramente dedicado à minha mãe, Sálua. (*in memoriun*)

*“Polinius: Embora isto possa ser loucura, é uma loucura com método.”*

*(Hamlet, ato II, cena 2, verso 211.)*

## RESUMO

Catalisadores de Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teor metálico de 8% foram preparados pelo método de impregnação incipiente. Os metais foram adicionados na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma única etapa (co-impregnação) ou em duas etapas (impregnação sucessiva) a partir de solução aquosa dos ácidos hexacloroirídico e tetracloroáurico. A porcentagem de átomos de Au nos sólidos variou entre 11 e 89.

Os catalisadores foram caracterizados por quimissorção de hidrogênio. A fração de átomos expostos de Ir nos sólidos preparados por co-impregnação e reduzidos a 600K aumentaram entre 0,63 e 0,67 conforme a quantidade de Au aumentava. Para os catalisadores preparados por impregnação sucessiva a fração de átomos expostos de Ir variou entre 0,65 e 0,3 conforme a quantidade de Au aumentava.

O calor isostérico de adsorção, calculado pela equação de Clausius –Clapeyron, diminuiu linearmente conforme o grau de cobertura aumentava. Para os sólidos preparados por co-impregnação e reduzidos a 600K o calor isostérico de adsorção para o grau de cobertura zero variou entre 136,2 e 167,8 kJ/mol. Para os sólidos preparados por impregnação sucessiva o calor isostérico de adsorção para o grau de cobertura zero variou entre 104,5 e 151,9 kJ/mol.

A reação de hidrogenólise do metilciclopentano foi estudada a 457K em catalisadores de Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A taxa de turnover variou entre  $1,10 \times 10^{-2} /s^{-1}$  e  $4,45 \times 10^{-2} /s^{-1}$ . A pequena variação na taxa de turnover conforme a quantidade de Au aumentava sugeriu uma interação entre o Au e Ir. Em todos os casos, a pequena variação no TOR confirmou que a reação é insensível a estrutura.

Uma relação linear tipo Polany foi assumida na expressão para taxa de reação global. Uma correlação entre TOR e o calor isostérico de adsorção de hidrogênio foi obtida para quando a superfície encontrava-se 50 a 80% encoberta por átomos de hidrogênio. Isto sugeriu que a superfície foi encoberta com hidrogênio e metilciclopentano, e que o hidrogênio estava presente na etapa determinante da reação.

Palavras-Chaves: irídio, metilciclopentano, hidrogenólise, calor isostérico.

## ABSTRACT

Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with total 8% of weight percentage were prepared by the incipient wetness method. The metals were added to the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in one step (co-impregnation) or in two steps (successive impregnation) as aqueous solutions of hexachloroiridic and tetrachloroauric acids. The percentage of Au atoms in the solids varied between 11 and 89.

The catalysts were characterized by hydrogen chemisorption. The fraction of exposed Ir atoms in the solids prepared by co-impregnation and reduced at 600K increased between 0,63 and 0,67 as the amount of Au increased. For the catalysts prepared by successive impregnation the fraction of exposed Ir atoms varied between 0,65 and 0,3 as the amount of Au increased.

The isosteric heat of adsorption, calculated by the Clausius-Clapeyron equation, decreased linearly as coverage increase. For the solids prepared by co-impregnation and reduced at 600 K the isosteric heat of adsorption for the zero covered varied between 136,2 and 167,8 kJ/mol. For the solids prepared by impregnation successive the isosteric heat of adsorption for the zero covered varied between 104,5 e 151,9 kJ/mol.

The methylcyclopentane hydrogenolysis reaction at 457 K on Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts was studied and the turnover rate varied between  $1,10 \times 10^{-2} /s^{-1}$  and  $4,45 \times 10^{-2} /s^{-1}$ . The small variation in turnover rate as the amount of Au increase suggests that there is an interaction between Au and Ir. In any event, the small change in the TOR confirmed that this reaction is structure insensitive.

The linear Polanyi-type relation was assumed in the expression for the overall reaction rate. A correlation between the TOR and the H<sub>2</sub> isosteric heat of adsorption was found for a surface 50 to 80% covered with H atoms. It was suggested that the surface was covered with both hydrogen and methylcyclopentane, and that hydrogen was present in the rate-determining step.

Key-Words: iridium, methylcyclopentane, hydrogenolysis, isosteric heat.

**SUMÁRIO**

<b>INTRODUÇÃO</b>	1
<b>OBJETIVO</b>	2
<b>CAPÍTULO I : Revisão Bibliográfica</b>	3
1.1 - Considerações Iniciais.....	3
1.2 - Rearranjo da Estrutura da Cadeia Carbônica de Alcanos.....	6
1.3 - Hidrogenólise do Metilciclopentano.....	8
1.4 - Introdução ao Estudo de Materiais.....	14
1.4.1 - Características do suporte Alumina.....	14
1.4.2 - Soluções Precursoras.....	18
1.4.3 - Impregnação, Secagem e Redução.....	21
1.5 - Adsorção e Calor Isostérico.....	26
<b>CAPÍTULO II: Materiais e Métodos</b>	29
2.1 - Preparação dos Catalisadores.....	29
2.1.1 - O Suporte $\gamma$ -Alumina.....	29
2.1.2 - Impregnação Secagem e Redução.....	30
2.2 - Difração de raio-X.....	31
2.3 - Quimissorção de Hidrogênio.....	32
2.4 - Calor Isostérico de Adsorção de Hidrogênio.....	34
2.5 - Testes Catalíticos.....	35
<b>CAPÍTULO III : Resultados e Discussões</b>	39
3.1 - A difração de raio-X.....	39
3.2 - A Quimissorção de Hidrogênio.....	43
3.3 - O Calor Isostérico de Adsorção de Hidrogênio.....	49
3.4 - A Hidrogenólise do Metilciclopentano.....	60
3.5 - A Variação do Calor Isostérico de Adsorção do Hidrogênio com o TOR.....	68

<b>Capítulo IV : Conclusões</b>	73
<b>Capítulo V : Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	75
<b>Capítulo VI : Referências Bibliográficas</b>	77
APÊNDICE A	87
APÊNDICE B	91
APÊNDICE C	93

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Etapas de rearranjo da estrutura da cadeia carbônica de hidrocarbonetos na superfície de catalisadores.	4
Figura 1.2 - Caminhos de reação de reforma de hidrocarbonetos do tipo C <sub>6</sub> .	5
Figura 1.3 - Caminhos da conversão do Metilciclopentano sobre catalisadores bifuncionais.	7
Figura 1.4 Esquema dos mecanismo cíclico e deslocamento de ligação observado por GAULT <i>et. al.</i> (1981) nas isomerização do 2-metilpentano -2-C <sup>13</sup> a 3-metilpentano -2-C <sup>13</sup> .	8
Figura 1.5 - Mecanismo Cíclico.	9
Figura 1.6 - Esquema representativo da hidrogenólise não seletiva (a) e hidrogenólise seletiva (b).	10
Figura 1.7 – Esquema sugerido para sítios ácidos e básicos na $\gamma$ -alumina.	16
Figura 1.8 Seqüência de Transformações de Aluminas.	18
Figura 2. 1– Instalação Experimental da Hidrogenólise do Metilciclopentano.	37
Figura 3.1 – Difratoograma de Raio-X dos de catalisadores coimpregnados Ir-Au/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	39
Figura 3.2 – Isotermas de Adsorção de hidrogênio a 310 K para o catalisador CO8Ir 1Au.	44
Figura 3.3 – Variação na razão H/Ir nos catalisadores de Ir e Au.	48
Figura 3.4 – Isotermas de adsorção de hidrogênio para o catalisador 8Ir:1Au coimpregnado.	50
Figura 3.5 - Isóbaras derivadas das isotermas de adsorção a diferentes temperaturas para o catalisador CO 8Ir:1Au.	52
Figura 3.6 – Representação das Isósteres para o catalisador CO 8Ir:1Au .	53
Figura 3.7 – Variação do Calor Isostérico de adsorção em função do grau de cobertura para o catalisador CO 8Ir:Au.	54
Figura 3.8 - Variação do Calor Isostérico de adsorção em função do grau de cobertura para os catalisadores coimpregnados.	57
Figura 3.9 - Variação do Calor Isostérico de adsorção em função do conteúdo de Ir para os catalisadores preparados.	58

Figura 3.10 – Variação da energia livre de Gibbs padrão no grau zero de cobertura em relação a quantidade de Ir nos catalisadores.	59
Figura 3.11 – Conversão do metilciclopentano em função do tempo para o catalisador 8Ir:1Au coimpregnado.	61
Figura 3.12 – Razão 2-metilpentano/ 3-metilpentano obtida nos testes catalíticos realizados para os catalisadores durante as medidas realizadas entre os primeiros 15 minutos de reação.	63
Figura 3.13 -Variação da taxa de Giro com o Conteúdo de Ir nos catalisadores.	65
Figura 3.14 – Comportamento da taxa de giro inicial da reação de hidrogenólise do metilciclopentano a 457K ( $P_{H_2} = 95,33$ kPa) em função da razão H/Ir dos catalisadores Ir-Au/ $Al_2O_3$ .	67
Figura 3.15 – Variação da Taxa de Giro em função do calor isostérico de adsorção de $H_2$ com o grau de cobertura igual a 0,7 para os catalisadores coimpregnados e impregnados sucessivamente.	69
Figura B.1 - Difratoograma de Raio-X dos de catalisadores Ir/ $\gamma-Al_2O_3$ .	91
Figura B.2 - Difratoograma de raio-X dos de catalisadores Ir-Au/ $\gamma-Al_2O_3$ impregnados sucessivamente.	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela I.1 – Parâmetros apresentados na literatura sobre a reação de hidrogenólise do metilciclopentano.	13
Tabela I.2 – Parâmetros comumente empregados na preparação de catalisadores metálicos.	24
Tabela II.1 – Procedimento experimental de Quimissorção de Hidrogênio	32
Tabela II.2 Procedimento experimental da medida do Calor Isostérico de Adsorção na primeira etapa de análise.	34
Tabela II.3 – Condições Operacionais Utilizadas nos testes catalíticos.	38
Tabela III.1 – Dados de Difração de Raio-x para o Au mássico (Ficha JCPDS-1996: 04-0784).	40
Tabela III.2 – Parâmetros obtidos para os catalisadores a partir da quimissorção de hidrogênio.	45
Tabela III.3 - Grau de cobertura em cada uma das temperaturas de análise para o catalisador 8Ir :1Au coimpregnado com $V_m=4,076 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .	51
Tabela III.4 - Calor Isostérico de adsorção para os catalisadores Ir-Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ para diferentes graus de cobertura.	55
Tabela III.5 - Coeficientes de Desativação $\beta$ [ $\text{minuto}^{-1}$ ].	62
Tabela III.6 – Taxa de Giro (TOR) obtidos da Reação de Hidrogenólise do Metilciclopentano para o tempo de 5 minutos de reação.	64
Tabela A.1– Concentração dos sais precursores em cada amostra.	89
Tabela A.2– Sequência de passos na etapa de impregnação sucessiva.	90
Tabela A.3 - Série de Catalisadores Preparados.	90

## NOMENCLATURA

### LETRAS LATINAS

$Q_{St}$	:	Calor isostérico de adsorção
$C_{H_2IrCl_6.nH_2O}$	:	Concentração Molar do ácido hexacloroirídico n hidratado
R	:	Constante universal dos gases ideias
$C_i$	:	Concentração inicial do precursor antes de cada impregnação
$V_{aliquota}$ (Precursor Metálico)	:	Volume do Precursor Metálico
$C_{aliquota}$ (Precursor Metálico)	:	Concentração do Precursor Metálico
$C_{HAuCl_4.3H_2O}$	:	Concentração do Precursor Metálico de Au tri hidratado
$M_{Au}$	:	Massa do Ouro
$M_{Ir}$	:	Massa do Iridio
$M_{cat}$	:	Massa do catalisador
$m_s$	:	Massa do Suporte
N	:	Número de avogadro
$N_s$	:	Número de sítios ativos localizados na superfície
$N_T$	:	Número total de átomos de irídio depositados
P	:	Pressão
$PM_{Ir}$	:	Peso atômico do Iridio
$PM_{Au}$	:	Peso atômico do Ouro
$PM_{Au}$	:	Peso Molar do Au
$PM_{HAuCl_4.3H_2O}$	:	Peso Molar do ácido tetracloroáurico tri hidratado
$PM_{Ir}$	:	Peso Molar do Ir
$PM_{H_2IrCl_6.nH_2O}$	:	Peso Molar do ácido hexacloroirídico n hidratada
TOR	:	Taxa de giro ( $s^{-1}$ )
$V_0$	:	Taxa específica inicial de reação (5 minutos)
$V_i$	:	Volume inicial de solução antes de cada impregnação
$V_a$	:	Volume de gás adsorvido
$V_{ad}$	:	Volume de HCl 0,6N necessário para a diluição da solução em concentração desejada de precursor

- $\Delta G_0^0$  : Variação da energia livre de Gibbs nas condições padrões no grau de cobertura zero
- $\Delta G_1^0$  : Variação da energia livre de Gibbs nas condições padrões no grau de cobertura igual a 1
- $V_m$  : Volume quimissorvido na monocamada
- $V_e$  : Volume específico
- $V_e$  : Volume específico
- $V_{SP}$  : Volume da solução precursora
- $V_f$  : Volume final decorrente do acréscimo de  $V_{ad}$  em  $V_i$

## LETRAS GREGAS

- $\theta$  : Grau de Cobertura da Superfície
- $\gamma$  : Coeficiente de Distribuição
- $\alpha$  : Coeficiente de Transferência

## SIGLAS

- DRX : Difração de Raio-X
- CNTP : Condições Normais de Pressão e Temperatura
- TPR : Temperatura Programada de Redução
- TEM : Microscopia eletrônica de Transmissão
- NMR : Ressonância Nuclear Magnética

## INTRODUÇÃO

O estudo de ligas metálicas tem assumido múltiplas dimensões ao longo da história. Na catálise, o maior interesse está no desenvolvimento da compreensão do efeito desta associação na atividade catalítica. As alternativas que têm sido propostas para esta descoberta decorre principalmente da combinação de metais de transição do grupo VIII com o grupo IB da tabela periódica (PONEC, 1979). Os orbitais d dos metais de transição desempenham um papel fundamental na quimissorção de moléculas e por extensão em catálise, dependendo da quantidade de elétrons nos orbitais d a adsorção de moléculas pode passar de um modelo tipicamente dissociativo a molecular (LACKMAN *et al.*, 1984).

Os metais do grupo VIII são empregados em reforma catalítica, hidrocraqueamento, oxidação e em um vasto número de aplicações industriais. A sequência de eventos da reforma catalítica mostra com bastante clareza as dificuldades de interpretação para que uma reação tão importante quanto esta seja compreendida e aperfeiçoada. A primeira etapa é a adsorção química do hidrocarboneto de cadeia longa no metal. Neste processo há perda inicial de um átomo de H e depois de outro átomo de H com formação de um alceno. O alceno migra para um sítio ácido, de Bronsted onde recebe um próton e se liga a superfície na forma de um carbocátion. Este pode participar de várias reações, pode romper-se, pode isomerizar-se em forma mais ramificada ou formar anéis. Depois a molécula adsorvida perde um próton, sai da superfície e migra (possivelmente em fase gasosa) como alceno para um sítio metálico, onde é hidrogenada. No final do processo, tem-se uma rica variedade de moléculas pequenas que pode ser recolhida, fracionada e usada como matéria prima para outros processos. Nestas reações normalmente ocorre a deposição de coque sobre o catalisador o que diminui sua atividade e modifica a seletividade.

Reações de reforma requerem dois tipos de funções no catalisador empregado: (i) função hidrogenação - desidrogenação (Metais do Grupo VIII da Tabela Periódica); (ii) função de isomerização e ciclização exercida por óxidos com propriedades ácidas, cujo papel nos catalisadores de reforma é exercido geralmente pela alumina (CIAPETTA *et al.*, 1971). O primeiro catalisador bifuncional foi introduzido em 1949 utilizando Pt como função metálica e

após a Segunda Grande Guerra a introdução de Re e Pt inaugurou a era dos catalisadores bimetálicos.

Catalisadores bimetálicos costumam ser preparados pelo método de impregnação a seco com uma solução contendo sais ou ácidos de dois metais, sendo adicionados ao suporte dissolvidos na mesma solução (coimpregnação) ou separadamente em impregnações independentes (impregnação sucessiva). Neste projeto serão estudados catalisadores bimetálicos de Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na investigação da hidrogenólise do metilciclopentano. Esta reação pode ocorrer segundo um mecanismo em que há um deslocamento de ligação ou uma rota cíclica. A distribuição de partículas depende do suporte utilizado, do tamanho das partículas metálicas, do metal utilizado bem como forma de adição do segundo metal.

## **OBJETIVO**

O objetivo do presente projeto é estudar as diferenças nas propriedades catalíticas de catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por coimpregnação e impregnação sucessiva. Os catalisadores serão testados na reação de hidrogenólise de metilciclopentano e ainda serão caracterizados pela difração de raio-X, quimissorção de hidrogênio e pelo calor isostérico de adsorção de hidrogênio.

## CAPÍTULO I: Revisão Bibliográfica

### 1.1 Considerações Iniciais

As reações de hidrogenólise envolvem a quebra da ligação C-C e a formação da ligação C-H, estas reações são exotérmicas e são catalisadas por vários metais de transição. A reação de hidrogenólise também é empregada como reação teste para estudar o efeito da composição de metal nas propriedades do catalisador. Sua primeira menção ocorreu com o estudo da hidrogenólise do neopentano com partículas de Pt suportadas em zeólitas Y (DALLA BETTA e BOUDART, 1973). BROEKHOVEN et al., (1985) distinguiram três grupos de reações de hidrogenólise por metais: (i) Reações com quebra da ligação C-C terminal na molécula do hidrocarboneto; (ii) Quebra da ligação C-C interna na molécula; (iii) Quebra da ligação C-C em múltiplas posições na molécula.

A probabilidade de ruptura de cada uma das ligações C-C de uma molécula de alcano não são iguais, os metais se diferem consideravelmente na propensão de quebra dessas ligações das moléculas de hidrocarbonetos. Co, Ru, Ni e Rh promovem o craqueamento da ligação terminal com uma tendência a uma quebra múltipla das ligações internas dos hidrocarbonetos em temperaturas moderadas. Em outro extremo encontram-se Pt e Ir que mostram propensão a quebra interna (PAÁL et al., 1988). A reatividade relativa de ruptura das ligações C-C é calculada em termos do fator de reatividade ( $\omega$ ) introduzido por LECLERCQ et al., (1977) em estudos realizados com reações envolvendo hidrogênio com hidrocarbonetos em catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

DAUSCHER et al., (1987) consideraram nas etapas de rearranjo da estrutura da cadeia carbônica de hidrocarbonetos em catalisadores de Pt que espécies fracamente adsorvidas são precursoras de outras fortemente quimissorvidas e propuseram a seguinte sequência de reações elementares: (i) adsorção indiscriminada de moléculas gasosas na superfície do metal para formar moléculas fracamente adsorvidas, ou seja todos os átomos da superfície podem ser considerados como potenciais sítios de adsorção SA ; (ii) migração da molécula do sítio SA para um sítio reativo SR localizado na mesma região da partícula metálica (saliências, cantos, defeitos e arestas); (iii) formação de uma espécie

altamente desidrogenada no sítio reativo cuja capacidade de migração é muito baixa; (iv) rearranjo estrutural das espécies fortemente adsorvidas e (v) rehidrogenação da espécie fortemente adsorvida, migração da superfície e dessorção da molécula isomerizada produzindo o produto de reação. Um esquema ilustrativo das reações elementares pode ser visualizado na Figura 1.1.

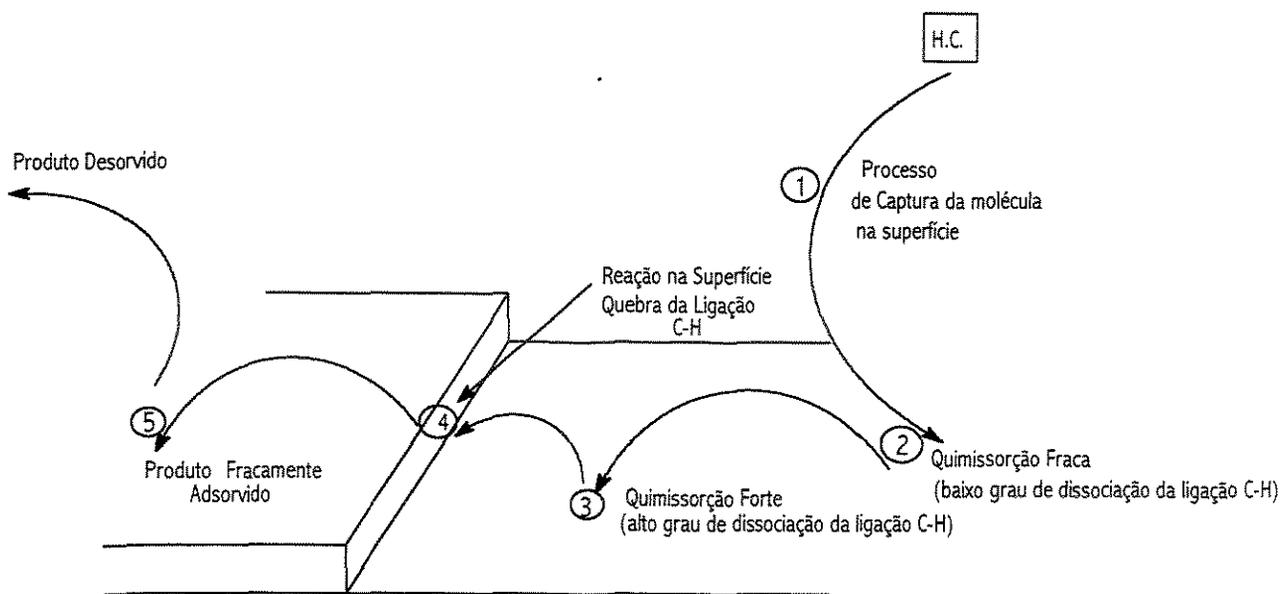


Figura 1.1 Etapas de rearranjo da estrutura da cadeia carbônica de hidrocarbonetos na superfície de catalisadores (DAUSCHER et al., 1987).

As reações de hidrocarbonetos que ocorrem em processos de reforma catalítica podem ser definidas como: desidrogenação, desidroisomerização, isomerização, hidrocraqueamento e desidrociclização (MILLS et al., 1953). O objetivo da reforma catalítica é a transformação de naftas de baixa octanagem em moléculas com alta octanagem (PARERA et al., 1995). Catalisadores bifuncionais consistindo de um componente metálico disperso em um suporte ácido são comumente empregados em reações de reforma catalítica (SINFELT, 1983).

O mecanismo de transformação de hidrocarbonetos sobre catalisadores bifuncionais foi originalmente proposto por MILLS et al., (1953) na descrição da reforma de hidrocarbonetos C<sub>6</sub> (Figura 1.2). A seqüência de reações no sentido vertical ocorre em centros de hidrogenação/desidrogenação e a seqüência de reações no sentido horizontal

ocorre em centros ácidos (SINFELT, 1973 ). As reações de reforma catalítica requerem dois tipos de funções nos catalisadores: (i) a função de hidrogenação e desidrogenação (Metais do grupo VIII da tabela periódica); (ii) e a função de isomerização e ciclização que é promovida por óxidos com propriedades ácidas.

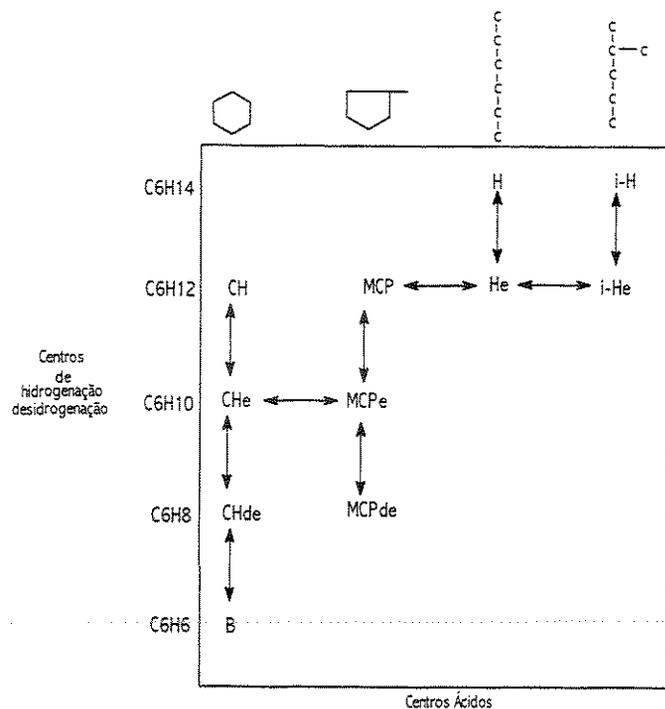


Figura 1.2 - Caminhos de reação de reforma de hidrocarbonetos do tipo C6. B = benzeno; Chde = cicloexadieno; CHe = cicloexeno; CH = cicloexano; MCPde = metilciclopentadieno; MCPe = metilciclopenteno; MCP = metilciclopentano ; He = n-hexeno; i - He = isohexanos; H = hexano; e i-H = isohexanos (Mills et al., 1953).

De acordo com o mecanismo de MILLS et al., (1953), na conversão do metilciclopentano a benzeno, em princípio ocorre desidrogenação a metilciclopenteno em centros de hidrogenação e desidrogenação seguido de isomerização a cicloexeno em centros ácidos. O cicloexeno então retorna a centros de hidrogenação e desidrogenação podendo ser hidrogenado a cicloexano e desidrogenado a benzeno.

Os precursores de coque denotadamente o metilciclopenteno (MCPe) e metilciclopentadieno (MCPde) são produzidos primeiramente pela função metálica por desidrogenação do metilciclopentano (MCP). A função metálica fornece uma

desidrogenação enquanto que a função ácida fornece a expansão do anel. O MCP é primeiramente desidrogenado a MCPe e MCPde. Estas espécies então migram tanto em fase gasosa quanto por difusão na superfície dos sítios ácidos onde são isomerizados a ciclohexeno. Este produto deve então migrar de volta para a superfície metálica onde passa por uma rápida desidrogenação a benzeno.

A desativação de catalisadores bifuncionais de reforma decorre principalmente da deposição de coque em sítios ácidos e básicos. O coque na função metálica é responsável por uma rápida desativação do catalisador como também pela mudança na seletividade da reação. Esta função regula a quantidade de coque nele depositada e no suporte já que é a principal responsável pela formação de espécies precursoras de coque tal como o MCPe e MCPde em ambas as funções. A função ácida desativa mais gradualmente como resultado da incrustação do sítio por cobertura de coque.

Assim, reações envolvendo ruptura da ligação carbono-carbono seguido de hidrogenação, isto é hidrocraqueamento e hidrogenólise, ocorrem com significativo destaque nas reações de reforma. Quando tais reações envolvem somente o componente metálico do catalisador, usualmente são denominadas de hidrogenólise. A seqüência de passos geralmente postuladas para a reação inclui: a) quimissorção de um hidrocarboneto reagente com quebra da ligação carbono-hidrogênio para formar uma espécie adsorvida de hidrocarboneto insaturado; b) ruptura da ligação carbono-carbono da espécie nesta superfície; essas espécies são então hidrogenadas para formar produtos de reação. Quando a ruptura da ligação C-C envolve sítios ácidos no suporte designa-se arbitrariamente reação de hidrocraqueamento. Hidrocarbonetos saturados sofrem hidrocraqueamento por duas diferentes rotas, uma envolvendo sítios ácidos do suporte e outra envolvendo uma ação cooperativa entre estes sítios e os sítios metálicos. Nesta última rota olefinas são observadas como intermediários na seqüência de reação.

## **1.2 Rearranjo de Hidrocarbonetos na Superfície de Metais**

Hidrocarbonetos podem passar por muitos tipos de reações denominadas de hidrocraqueamento, isomerização, desidrociclicização e aromatização. O catalisador

geralmente usado é bifuncional, com a função ácida representada por alumina clorada que serve de suporte para a função metálica representada pelo metal com ou sem componente de liga. A função ácida promove craqueamento e isomerização e a função metálica promove hidrogenação, desidrogenação e hidrogenólise.

Uma reação conveniente para examinar as propriedades catalíticas de catalisadores bifuncionais é a reação de hidrogenólise do metilciclopentano (MCP). Em geral a conversão pode seguir caminhos paralelos requerendo tanto os sítios ácidos como básicos ou ambos conforme a Figura 1.3 (HOFFMEISTER e BUTT, 1992).

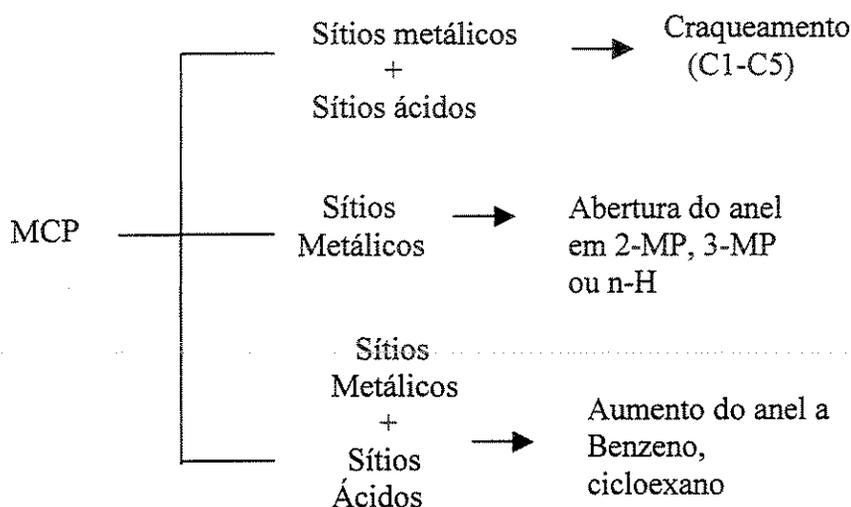


Figura 1.3 - Caminhos da conversão do metilciclopentano sobre catalisadores bifuncionais (HOFFMEISTER e BUTT, 1992).

O primeiro exemplo de rearranjo estrutural de cadeia carbônica envolvendo reações de hidrocarbonetos em metais foi registrado pela escola soviética de catálise. KAZANSKII et al., (1947) estudaram reações de hidrocarbonetos cíclicos especialmente ciclobutanos e ciclopentanos. Com o uso de compostos marcados com carbono 13 tornou-se possível acompanhar o deslocamento dos átomos da cadeia de carbono durante o processo de isomerização, sugerindo que as reações envolvendo rearranjo estrutural da cadeia carbônica de alcanos ocorrem segundo dois tipos de mecanismos: um cíclico e outro envolvendo deslocamento de ligação (GAULT et al., 1960).

No caso de moléculas pequenas o mecanismo de deslocamento de ligação parece ser a rota provável. Já para moléculas com pelo menos cinco átomos de carbono, o mecanismo cíclico é predominante em catalisadores contendo partículas menores do que 2nm, enquanto que em outros catalisadores (partículas metálicas maiores que 2nm ) ambos mecanismos contribuem para a reação.

BARRON et al., (1963) investigaram os mecanismos de isomerização de hexano e heptano observando que a distribuição inicial de produtos na isomerização de hexanos era idêntica a distribuição inicial de produtos na hidrogenólise do metilciclopentano. Estes resultados sugeriram que as três reações de isomerização, desidrociclicização e hidrogenólise envolvem um intermediário cíclico comum. A isomerização e hidrogenólise de hidrocarbonetos estão correlacionados nos produtos da reação e aparentemente a isomerização também ocorre em sítios metálicos (GAULT et al., 1960).

Estudos da isomerização do 2-metilpentano com o carbono terciário marcado a 3-metilpentano permitiram uma distinção entre o mecanismo cíclico predominante para catalisadores contendo 0.2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o mecanismo de deslocamento de cadeia, predominante para catalisadores contendo 10% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conforme o esquema da Figura 1.4 (GAULT et al. 1981)

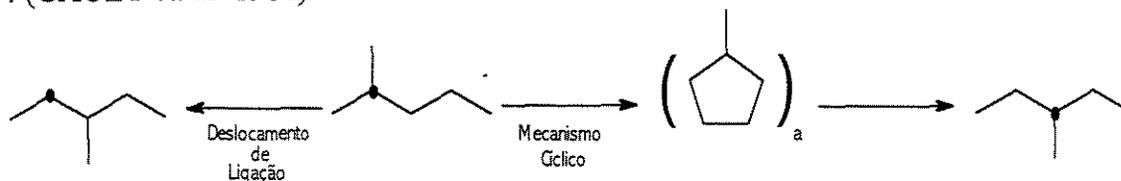


Figura 1.4 Esquema dos mecanismo cíclico e deslocamento de ligação observado por GAULT et al., (1981) nas isomerização do 2-metilpentano -2-C<sup>13</sup> a 3-metilpentano -2-C<sup>13</sup>.

### 1.3 Hidrogenólise do Metilciclopentano

A principal influência na distribuição de produtos da hidrogenólise do metilciclopentano (MCP) provem da estrutura dos catalisadores, seja do tamanho das partículas, do componente metálico bem como da natureza do suporte. Em partículas de Pt

com diâmetros inferiores a 2 nm todas as ligações C-C do MCP possuem a mesma probabilidade de quebra conduzindo à formação de 40% de n-hexano, 40% de 2-metilpentano (2-MP) e 20% de 3-metilpentano (3-MP) (KRAMER et al., 1984). Por outro lado, para sistemas catalíticos com partículas de Pt maiores de 2nm de diâmetro, se destaca o mecanismo seletivo no qual prevalece a formação de 2-MP e 3-MP.

GAULT et al., (1981) investigaram mecanismos de isomerização de hexano e heptano, observando-se que em catalisadores contendo entre 0.2 e 20% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a desidrociclicização em MCP era acompanhada de rearranjos de metilpentanos e n-hexano e que a distribuição inicial de produto na isomerização de n-hexanos era idêntica a distribuição inicial de produto obtida na hidrogenólise do MCP. Estes resultados sugeriram que as três reações, isomerização, desidrociclicização e hidrogenólise, envolvem um intermediário comum com um grupo cíclico contendo 5 carbonos (Figura 1.5).

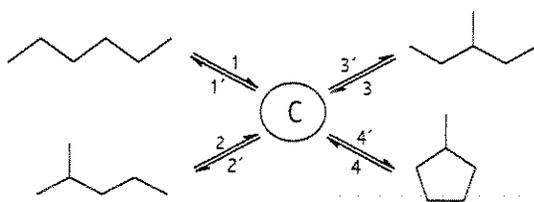


Figura 1.5 - Mecanismo Cíclico (BARRON et al., 1963).

A sequência da Figura 1.5 ilustra a relação entre a isomerização, hidrogenólise e desidrociclicização. A isomerização de n-hexano por exemplo é representado pelos passos consecutivos elementares 1-3', 1-2', a desidrociclicização pela reação 1-4', a hidrogenólise do metilciclopentano pelas etapas elementares 4-1', 4-2', 4-3'.

GAULT et al., (1981) notaram que a distribuição de produtos mudavam substancialmente com a porcentagem de Pt na superfície do suporte. Uma ruptura seletiva da ligação entre carbonos secundários foi observada para catalisadores mais concentrados (>2% Pt) enquanto que para os catalisadores contendo menor concentração do componente ativo (< 1% Pt) a chance de ruptura da ligação entre os cinco átomos de carbono era aproximadamente a mesma, o que pode ser visualizado na Figura 1.6

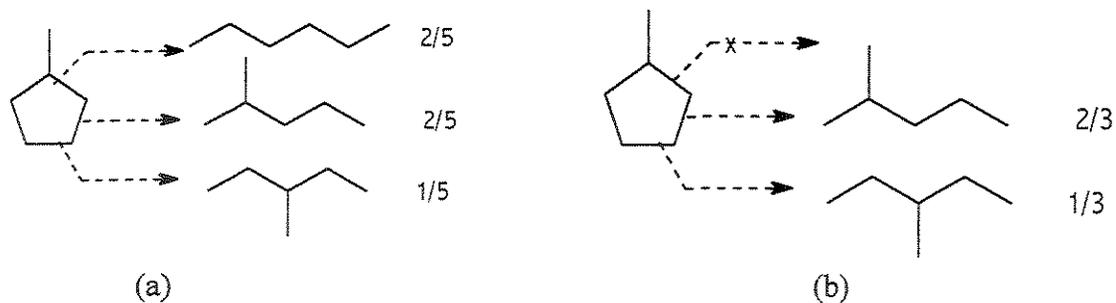


Figura 1.6 - Esquema representativo da hidrogenólise não seletiva (a) e hidrogenólise seletiva (b).

A mudança na distribuição de produtos foi atribuída ao fato de que em partículas metálicas maiores que 2 nm diversas moléculas de metilciclopentano são adsorvidas numa mesma face cristalográfica, ocorrendo um impedimento estérico na ligação entre carbono terciário e secundário do hidrocarboneto. Este impedimento impossibilita a adsorção entre o carbono terciário e secundário e a formação de n-hexano (n-H), caracterizando-se dessa forma a existência de um mecanismo seletivo no qual fundamentalmente produz 2-metilpentano (2-MP) e 3-metilpentano (3-MP). Em princípio a distribuição inicial dos metilpentanos e n-hexano pode ser alterada por reações secundárias tais como hidrocraqueamento, formação de benzeno e isomerização.

Segundo GAULT et al., (1988) a mudança do mecanismo e seletividade com a mudança do tamanho da partícula foi atribuída a existência de três tipos de sítios: (i) sítio A, aparecendo em partículas de Pt menores que 2nm, é responsável por um mecanismo cíclico não seletivo constituído por um ou possivelmente dois ou três átomos metálicos; (ii) sítio B, existiria em cristalitos grandes sendo responsáveis pelos mecanismos de deslocamento de ligação e cíclico seletivo, acreditando-se constituir de um sítio contendo um grupo de átomos metálicos próximos envolvendo cada face do cristalito. Tal sítio não é identificado quando os átomos metálicos se distribuem em planos cristalográficos de baixo índice de Miller. GAULT et al., (1981) em trabalhos realizados com catalisadores contendo 0.2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de alta dispersão ( H/Pt = 1) observaram que a contribuição do mecanismo cíclico é largamente predominante, ao passo que catalisadores contendo 10% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (H/Pt = 0,04) o mecanismo de deslocamento de ligação é o predominante; e

finalmente (iii) um sítio associado com um mecanismo parcialmente seletivo, sítio C, que envolve a quebra de ligações secundárias mas também terciárias.

BARRON et al., (1966) atribuíram o efeito do tamanho da partícula metálica na distribuição de produto a mudanças nos níveis eletrônicos do metal principalmente para as partículas metálicas muito pequenas ( $\bar{d}_p \leq 1\text{nm}$ ) devido ao contato do metal com o suporte isolante ou semicondutor que provocaria transferência de elétrons na interface entre o metal e o suporte. Em partículas metálicas com este diâmetro, uma quantidade de carga é transferida do metal para o suporte conduzindo a um gradiente de potencial na interface metal-suporte. O campo elétrico direcionado do suporte para o metal atua exclusivamente sobre os sítios metálicos adjacentes e é importante para a hidrogenólise não seletiva do metilciclopentano (MCP). Uma maior acidez na superfície do suporte corresponde a um mais baixo nível de Fermi e uma maior contribuição do mecanismo não seletivo (HAYEK et al., 1992).

Por outro lado, de acordo com a classificação estabelecida por BOUDART e MARIADASSOU, (1984) a distribuição de produto pode ser influenciada pelo suporte pelo efeito Schwab do tipo 2 ou ainda por efeitos parasitas como o efeito de migração (spillover), o crescimento epitaxial das partículas metálicas e na redução incompleta do metal.

Existem ainda outros fatores segundo GLASSL et al., (1981) responsáveis pela influência do tamanho da partícula, como por exemplo sítios ácidos no suporte e o pré-tratamento térmico no qual em elevadas temperaturas o catalisador metálico suportado pode sofrer mudança na área específica e na microestrutura promovendo fenômenos que em geral são reconhecidos pela denominação de sinterização. Ou ainda fenômenos espontâneos que ocorrem durante a impregnação dos catalisadores tal como uma força motriz termodinâmica atuando na direção da agregação dos átomos metálicos para a formação estados térmicos mais estáveis dos átomos expostos na superfície do suporte (BOND, 1985).

Um fato notável é que o mecanismo cíclico é seletivo para partículas metálicas grandes, existido um limite de tamanho das partículas de Pt de aproximadamente 2 nm abaixo do qual o mecanismo cíclico seletivo não ocorre. As propriedades eletrônicas do metal a priori podem determinar a natureza do mecanismo, seja por deslocamento de

cadeia ou cíclico, porém os fatores geométricos não devem ser completamente descartados, especialmente se for assumido que um intermediário envolvido no mecanismo requer mais de um átomo metálico na superfície (GAULT et al., 1981). Os fatores geométricos podem tornar-se mais importantes que os eletrônicos especialmente para as partículas metálicas situadas na faixa de 2,0 a 3,0 nm.

Em resumo, nas reações envolvendo rearranjo estrutural da cadeia carbônica cada tipo de mecanismo de reação pode predominar em determinadas faixas de diâmetro de partículas metálicas. Entre os mecanismos destaca-se o cíclico seletivo e não seletivo e um mecanismo de deslocamento de ligação.

A reação de hidrogenólise do metilciclopentano foi empregada neste trabalho como mais uma técnica de caracterização dos catalisadores de Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Parâmetros importantes usados em outros trabalhos tais como temperatura de reação, temperatura da coluna, tipo de coluna para a separação dos produtos, estão apresentados na Tabela I.1.

Tabela I.1 – Parâmetros apresentados na literatura sobre a reação de hidrogenólise do metilciclopentano.

Ref.	H <sub>2</sub> /MCP	Vazão de H <sub>2</sub> /mlmin <sup>-1</sup>	Temperatura do condensador/ K	Temperatura de reação/K	Coluna e Temperatura/K
1	18	-	-	650 ±1	3 m aço inox, DI 3mm, 25%esqualane Chromossorb WAW, 325K
2	14	1	273	623	Capilar 50 m - 5% metl-fenil-silicone
3	18	-	273	573	Chromossorb W - 25% Polipropilenoglicol
4	18	10	273	473	Capilar, 50m - SP2100 silica
5	-	-	273	510-560	Chromosorb W 6m x 1/8 in - 10% esqualano
6	18	-	-	613	-
7	-	-	273	520	-
8	18	20	273	483-563	Chromossorb P - 6m silicone, 353 K

Referências bibliográficas: (1) RASSER et al., (1979); (2) ESPINOSA et al., (2000); (3) GASPAR et al., (2000); (4) CHOW et al., (1988); (5) GLASSL et al., (1981); (6) COQ et al., (1984); (7) KRAMER et al., (1983); (8) ANDERSON et al., (1987)

## 1.4 - Introdução ao Estudo de Materiais

Este item tem o propósito de investigar as contribuições de cada componente utilizados na preparação dos catalisadores de Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A seguir são apresentadas informações da literatura sobre o suporte alumina, os precursores metálicos utilizados e das etapas de preparação dos catalisadores como impregnação, secagem e redução.

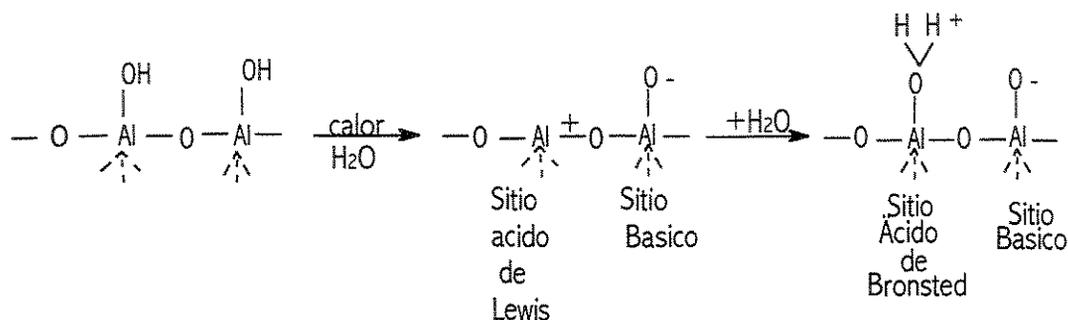
### 1.4.1 - Características do Suporte $\gamma$ -Alumina

A superfície da alumina é constituída pela combinação de cátions de alumínio e ânions de oxigênio, cada um dos quais possuindo um número de coordenação mais baixo do que no interior do suporte. Nas condições ambiente a superfície da alumina é coberta por água quimissorvida, formando uma monocamada de hidroxilas ligadas aos cátions Al<sup>+3</sup>. A desidratação e a desidroxilação da superfície da alumina resulta na presença de um oxigênio coordenativamente insaturado, sítio básico de Lewis e alumínio coordenativamente insaturado, sítio ácido de Lewis (POISSON et al., 1987).

Superfícies de óxidos, exceto aqueles secos a temperaturas superiores a 500K, estão geralmente cobertos com grupos hidroxilas formados por quimissorção de água. Mesmo após um tratamento térmico sob vácuo a 1073K aproximadamente 2% do total de hidroxilas ainda permanecem na superfície (KNOZINGER, 1976). A remoção de água e hidroxilas resulta na criação de íons de oxigênio e cátions Al<sup>+3</sup> (RATNASAMY et al., 1978).

Em geral a alumina apresenta uma superfície fortemente ácida quando aquecida a temperaturas acima de 750 K sob vácuo. A atividade catalítica de uma alumina origina-se dos sítios ácidos de Lewis (receptor de um par de elétrons) ou de sítios ácidos de Brønsted (doador de prótons) que são evidenciados na superfície da alumina através da caracterização com moléculas sonda tal como a piridina (MELCHOR et al., 1986). Os sítios ácidos de Bronsted são muitos mais ativos do que os sítios ácidos de Lewis para as transformações estruturais de hidrocarbonetos (BENESE, 1978). Como origem destes sítios

incluem, grupos hidroxilas restantes da etapa de calcinação; defeitos da estrutura cristalina na qual deve-se incluir vacâncias provocadas pela ausência de átomos na superfície e impurezas contidas na superfície da alumina. Os sítios ácidos e básicos da alumina são descritos em mais detalhes por TANABE, (1987) de acordo com o esquema a seguir:



Os sítios ácidos de Lewis são visualizados com átomos incompletamente coordenados, já o sítio básico é considerado contendo um átomo de oxigênio carregado negativamente. O aumento da acidez causada pela fixação de um halogênio na superfície de uma alumina é promovida de diferentes maneiras, de acordo com o halogênio utilizado: Cl ou F. O tipo de acidez de Lewis ou Brønsted parece depender do conteúdo de Cl fixado na superfície da alumina e do precursor utilizado, o nível máximo de Cl fixado na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  usando HCl gasoso é de aproximadamente 2,5 átomos de cloro por  $\text{nm}^2$  (PARERA et al., 1995).

PERI, (1965) propôs um esquema detalhado para a superfície da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aquecida a 1073 K (Figura 1.7), onde se observam cinco tipos (I a V) de grupos hidróxido isolados, cada um dos quais possui diferente configuração de disposição dos vizinhos mais próximos, cobrindo aproximadamente 10% da superfície mostrada. O modelo de PERI, (1965) para alumina funda-se na hipótese de que a superfície da alumina é constituída por planos expostos preferencialmente em índices (100). Cada sítio possui uma densidade de carga local diferente pelo fato da diferença da configuração dos vizinhos mais próximos. O sítio do tipo I possui 4  $\text{O}^{2-}$  como vizinhos mais próximos e é o mais negativo dos sítios (sítio básico). A ordem decrescente de densidade de carga indica é I>II>III>IV>V e o sítio III é considerado como sendo neutro.

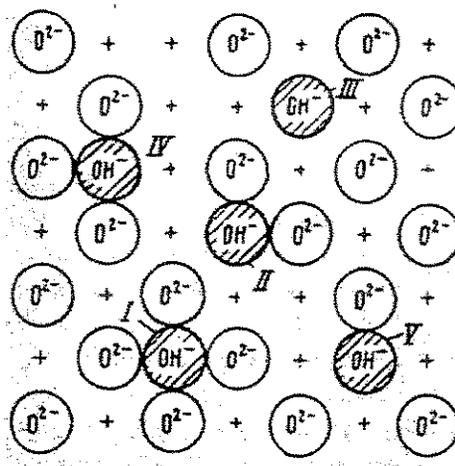
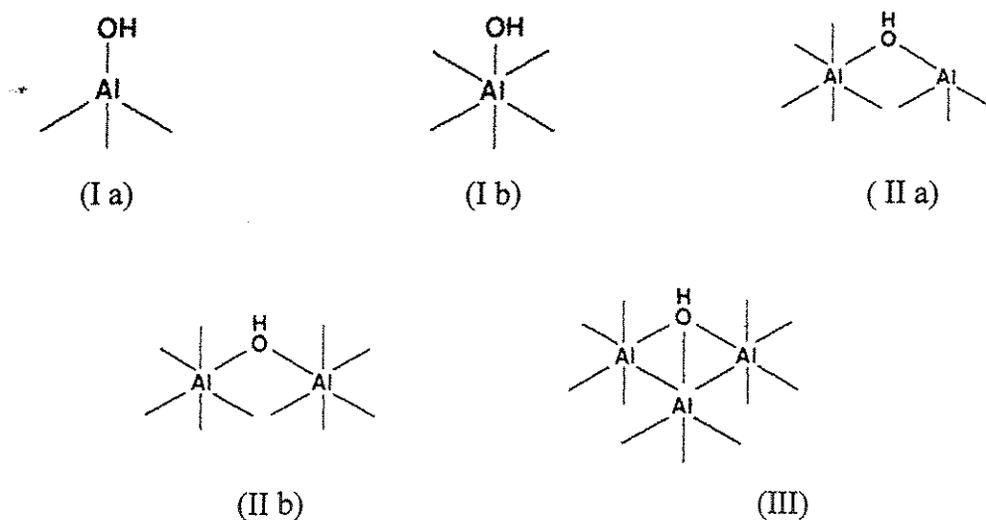


Figura 1.7 - Esquema sugerido para sítios ácidos e básicos na  $\gamma$ -alumina. Números I a V para identificar os tipos de íons hidroxidos isolados, e “+” para denotar um íon  $Al^{3+}$  na camada abaixo da superfície.

RATNASAMY et al., (1978) propuseram uma outra visualização da superfície da alumina. Este modelo é baseado na mistura de planos de baixos índices de Miller, (111), (110) e (100) com uma estrutura de espinélio, expostos na superfície dos cristalitos e estes autores classificaram cinco diferentes grupos OH denominados de acordo com o número de coordenação, tanto para um alumínio tetraédrico como octaédrico bem como a combinação de ambos. O grupos OH possuem diferentes cargas dependendo do ambiente, o tipo III possui uma carga positiva e é esperado ser o mais ácido.



As cinco espécies possuem acidez diferentes e diminuem na seguinte ordem: III, IIa, IIb, Ia, Ib. A população destes tipos de configurações dependem da contribuição relativa das diferentes faces do cristal. Por exemplo se a face (111) do cristal é a predominante, as espécies IIa e IIb prevalecem (PINES et al., 1994).

As aluminas são geralmente preparadas pela desidratação de hidróxidos de alumínio e há diversas formas cristalográficas de alumina (SATTERFIELD, 1991). Entre os hidróxidos de alumínio destacam-se as formas cristalinas de tri-hidróxidos  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (gibbsita, bayerita, nordstrandita) e óxido hidróxidos  $\text{AlOOH}$  (boemita e diaspório). LIPPENS et al., (1970) apresentaram a classificação das aluminas obtidas de hidróxidos em dois grupos: a) aluminas de baixa temperatura ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  onde  $0 < n < 0,6$ ) obtida por desidratação por temperaturas inferiores a 873K; b) aluminas de alta temperatura, obtidas entre 1173 e 1273 K sendo quase anidras.

As estruturas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  são similares sendo baseadas em um arranjo compacto cúbico de oxigênios com uma estrutura de espinélio com uma ligeira deformação. Esta deformação, causada por uma desordem do empacotamento de átomos de oxigênio é mais pronunciada na  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  do que na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Os cátions  $\text{Al}^{+3}$  estão distribuídos sobre 32 sítios octaédricos e 64 sítios tetraédricos (LIPPENS e STEGGERDA, 1970).

A  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  é obtida por calcinação acima de 573 K em ar a partir do tri hidróxido bayerita ou sob vácuo a partir da gibbsita. O precursor usual, bayerita, é obtido na forma de cristais maiores que 1  $\mu\text{m}$ , mas a liberação de água promovida pela calcinação produz microporos nas partículas obtidas. A área específica  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  varia com a temperatura final de calcinação de 500 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$  entre 523 e 723 K e 400 a 250  $\text{m}^2/\text{g}$  entre 723 K e 823 K. A  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é obtida pela calcinação em ar da boemita e suas propriedades são dependentes da boemita precursora que apresenta vários graus de hidratação e organização como a boemita gelatinosa, pseudoboemita e boemita cristalina. A pseudoboemita conduz a obtenção de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com uma área superior a 350  $\text{m}^2/\text{g}$  a 723 K, uma calcinação ao redor de 723 K da boemita altamente cristalina forma  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com uma área de aproximadamente 250  $\text{m}^2/\text{g}$ . A Figura 1.8 ilustra a seqüência de transformações das aluminas.

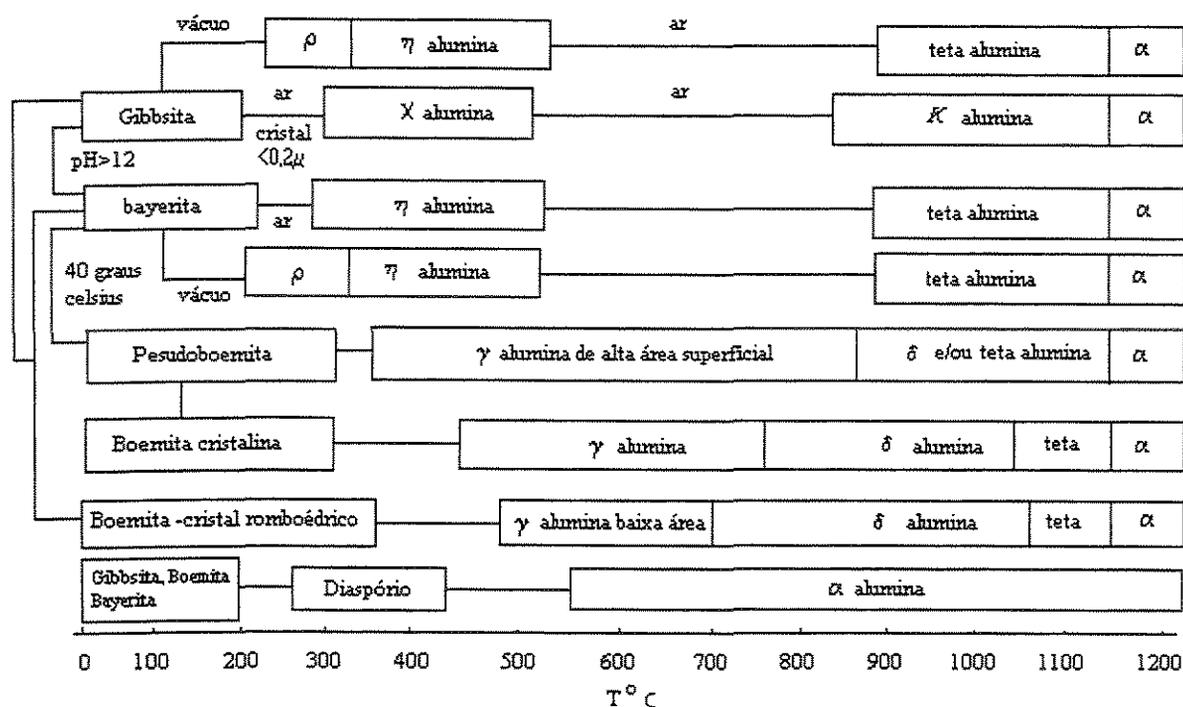


Figura 1.8 Sequência de Transformações de Aluminas. (POISSON e BRUNELLE, 1987).

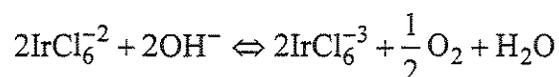
### 1.4.2 - Soluções Precursoras

No preparo das soluções precursoras de metal para impregnação dos catalisadores foram utilizados o ácido hexacloroirídico ( $H_2IrCl_6 \cdot nH_2O$ , com  $1 \leq n \leq 6$ ) e o ácido tetracloroáurico ( $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ ), utilizando-se ácido clorídrico HCl 0,6N para a diluição dos precursores dos metais a fim de obter uma solução mãe de cada um dos metais para posterior impregnação.

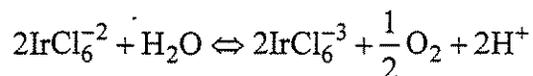
Como regra geral, os elementos de transição formam compostos coloridos cuja característica está associada ao preenchimento incompleto dos orbitais d dos íons desses elementos. Em decorrência de suas estruturas eletrônicas, os metais de transição formam um grande número de complexos. Um composto complexo consiste de um átomo central envolvido por um conjunto de átomos denominados de ligantes. Em geral os complexos mais estáveis são formados por íons pequenos, de carga alta, interagindo com átomos

doadores de elétrons, constituindo desta forma íons complexos de metais de transição com espécies como o  $\text{Cl}^-$ .

O Ir é encontrado na natureza em estado metálico na forma de uma liga natural com o Os mas as vezes também junto com o Au. É um metal cor de prata esbranquiçado, muito duro, com o mais alto ponto de fusão 2450 K da família da Pt exceto em relação ao ósmio (SIDGWICK, 1950). Em solução aquosa neutra, básica ou fracamente ácida o íon Ir (IV) do complexo  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  passa por uma redução espontânea ao estado +3. Em soluções básicas observa-se uma rápida redução em soluções com  $\text{pH} > 11$  (FINE, 1968), ocorrendo uma mudança da cor marrom vermelho escuro para verde oliva (COTTON, 1976):



Em meio fracamente ácido ou neutro o íon Ir (IV) sofre redução seguida de hidratação:

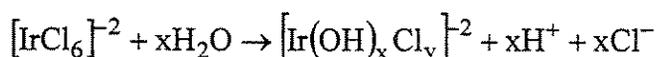


LECLERE et al., (1973) ao estudarem catalisadores Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  contendo entre 3,6 e 36% em massa de metal utilizando espectrofotometria UV-visível identificaram Ir(III) após a redução, formando complexos superficiais com oxigênio, hidroxila ou cloro, sendo que a quantidade de irídio complexado mostrou-se independente do teor total de metal, representando 2% do teor total de metal. Os autores concluíram que tais complexos de Ir(III) não são destruídos pela redução sob hidrogênio a 673 K.

A partir de estudos realizados por LIETZ et al., (1983) com catalisadores de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , possivelmente após a impregnação com solução  $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{HCl}$  no suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ocorre uma adsorção do ânion  $[\text{PtCl}_6]^{-2}$  em sítios de Al positivamente carregados ocorrendo troca de ligação dos grupos  $\text{OH}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  na superfície da alumina pelo ânion  $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ . No

caso do par  $\text{H}_2\text{IrCl}_6\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ocorre uma forte ancoramento do complexo de irídio na superfície da alumina.

No tratamento do suporte contendo o ânion  $[\text{IrCl}_6]^{-2}$  em oxigênio a 573 K os ligantes  $\text{Cl}^-$  são parcialmente substituídos por  $\text{OH}^-$  causando a transformação em novas espécies  $[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]^{-2}$  com quantidades variáveis de ligantes x e y, identificadas como sendo principalmente  $[\text{IrCl}_5(\text{OH})]^{-2}$  e  $[\text{IrCl}_4(\text{OH})_2]^{-2}$ . A reação resultante deste tratamento térmico pode ser expressa pela equação geral LIETZ et al., (1983):

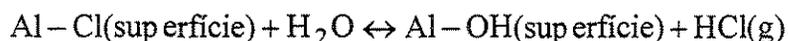


O tratamento de catalisadores contendo as espécies  $[\text{Ir}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]^{-2}$  a 773K em oxigênio ou argônio resulta em novas espécies  $\text{Ir}^{\text{IV}}$  na superfície denotadas por  $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]$  que reduzidos em hidrogênio a 773K forma espécies de Ir altamente dispersas as quais se reoxidadas a 573K originam espécies  $\alpha\text{-}[\text{IrO}_2]$  e  $\beta\text{-}[\text{IrO}_2]$  que são espécies livres de átomos de cloro presentes na superfície do suporte.

Segundo BALCON, (2000) o irídio é capaz de sofrer sinterização em atmosfera oxidante e permanecer estável em atmosferas redutoras. O mecanismo de sinterização não é bem conhecido para o irídio, no entanto é possível citar pelo menos dois mecanismos que tem sido propostos para outros metais suportados. O primeiro mecanismo foi desenvolvido por RUCKENSTEIN e DADYBURJOR, (1977) que admitiram a migração de partículas metálicas. Os cristalitos se movem através da superfície do suporte até encontrar uma segunda partícula conduzindo a coalescência de ambas as partículas em outra maior. O segundo modelo publicado por WANKE e FLYNN, (1974) é baseado na migração de espécies moleculares. Espécies atômicas e moleculares podem ser formadas de cristalitos menores, que são então capazes de se mover na superfície do suporte até serem bloqueados por cristalitos maiores. Dessa forma as partículas maiores crescerão com dispêndio de partículas menores. Para cristalitos grandes a taxa de perda de átomos metálicos para formar espécies moleculares será mais baixa que a taxa de espécies se ligando e o reverso deve ser verdadeiro para pequenos cristalitos. Quando as taxas estão igualadas, o processo de sinterização está completo. Neste caso pode-se esperar uma distribuição bimodal do

tamanho de partícula. Para o mecanismo de RUCKENSTEIN, (1977) pequenas partículas segregam conduzindo a formação de cristalitos maiores com distribuição monomodal das partículas e nesse caso partículas pequenas se formam apenas no início do processo antes de se mover na superfície do suporte. MCVICKER et al., (1978) mostraram que o suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estando dopado com CaO, SrO e BaO inibe completamente a sinterização oxidativa de Ir nas temperaturas acima de 923 K. O irídio em presença de oxigênio é conhecido por formar iridatos estáveis ( $\text{M}\text{IrO}_3$ ) com óxidos de Ca, Sr e Ba.

Após uma temperatura final de redução a 673 K, aproximadamente 1% em massa do cloro permanece na superfície do catalisador. Para eliminar completamente o cloro proveniente do precursor recomenda-se utilizar temperaturas superiores a 723 K depois do passo de secagem. Todavia é possível também diminuir o conteúdo de cloro do catalisador por tratamento sob fluxo de gás contendo 1% $\text{H}_2$  e 2% $\text{H}_2\text{O}$  em argônio por 20h a 723 K. Neste caso ocorre a seguinte reação de deslocamento de íons de cloro por íons hidróxidos:



Em presença de hidrogênio mesmo em baixas quantidades, as partículas metálicas são preservadas e o processo de sinterização não acontece. As moléculas de hidrogênio estabilizam os cristalitos em função da adsorção do hidrogênio na superfície dos átomos de Ir, impedindo a formação de espécies cloradas e oxiclорadas. A presença de cloro na superfície acelera a sinterização de catalisadores de Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os íons cloretos na superfície da alumina ajudam na formação de espécies móveis de oxiclорoirídio.

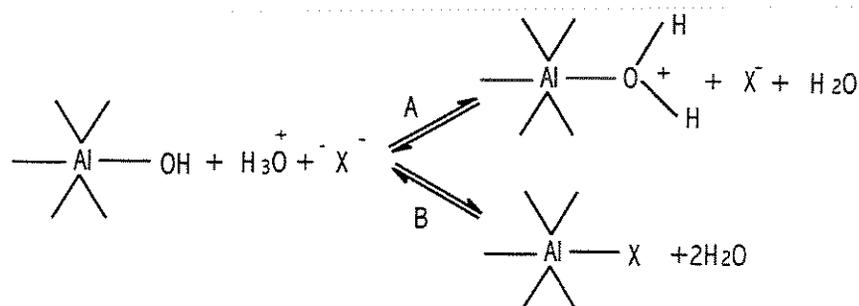
### 1.4.3 - Impregnação, Secagem e Redução

Na preparação foi utilizada a técnica de coimpregnação, na qual os dois metais são adicionados ao suporte numa única etapa e a técnica de impregnação sucessiva na qual a adição do segundo metal é feita após a secagem e redução do primeiro metal adicionado.

A distribuição do componente ativo na superfície do poro do suporte é determinada pelos passos de impregnação e secagem. Os princípios de distribuição

dependem do tipo de ligação entre um componente precipitado, da superfície do suporte e também das condições de transferência de massa no interior dos poros do suporte (NEIMARK et al., 1981). A taxa de difusão determina o tempo de impregnação. Na técnica de impregnação incipiente a força capilar exercida na solução impregnante possibilita a rápida penetração (de 12 segundos), podendo até gerar pressões de centenas de atmosferas a ponto de alterar a estrutura do suporte (MAATMAN et al., 1957). Quando a solução aquosa entra em contato com a alumina a porção de ar presente no interior dos poros será comprimida sob efeito da ação da força capilar. É a natureza hidrofílica da alumina aliada com a presença de microporos que promove uma alta pressão capilar no interior dos poros do suporte.

Na impregnação incipiente do suporte com a solução precursora do metal os grupos hidroxilas presentes na superfície de uma alumina de transição comportam-se como base em relação aos prótons de um ácido HX em uma solução aquosa. Neste processo ocorre a formação de cargas positivas devido a protonação dos grupos hidroxilas de acordo com o mecanismo A representado a seguir:



No mecanismo B o grupo  $\text{X}^-$  é trocado com o grupo OH da alumina. Em um meio ácido ocorre o processo de ataque e dissolução da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Abaixo de  $\text{pH} = 4$  a solubilidade do suporte aumenta com a diminuição do pH. Em valores de pH mais baixos que o ponto de carga zero (ZPC) que é aproximadamente 8 para a alumina, a superfície é positivamente carregada pela protonação dos grupos hidroxilas seguindo o caminho A. Em pH básico espécies solúveis são negativamente carregadas e escritas como  $\text{AlO}_2^-$ . Quando o pH difere substancialmente do pH correspondente a ZPC a solubilidade aumenta tanto no meio ácido como básico. O meio ácido corresponde a zona de adsorção de ânion e o meio básico corresponde a zona de adsorção de cátion.

Existe uma dependência entre o pH e as características de adsorção das superfícies de óxidos com o ponto isoelétrico. Quando um óxido está em contato com uma solução de pH abaixo de seu ponto isoelétrico, sua superfície tende a polarizar positivamente e adsorve ânions para compensar a carga da superfície. O mesmo óxido em contato com uma solução de pH acima de seu ponto de carga zero (PCZ) polariza sua superfície negativamente e adsorve cátions da solução. Três fatores parecem determinar a adsorvidade de um dado sistema de impregnação: o pH da solução de impregnação; as espécies químicas do impregnante a ser adsorvido e o ponto isoelétrico da superfície do suporte (KOMIYAMA, 1985).

A alumina calcinada se reidrata e se reidroxila na temperatura ambiente em presença do ar. Este fenômeno corresponde a adsorção dissociativa de água conduzindo na criação de grupos OH. Estes grupos hidroxilas devem desempenhar um comportamento anfótero em meio aquoso. Esta característica translada em diferentes ionizações de grupos OH em função do quanto a solução impregnante é ácida ou básica. Em meio ácido a alumina se torna polarizada positivamente e em meio básico a superfície da alumina se torna polarizada negativamente.

A secagem é empregada após etapa de impregnação para possibilitar a eliminação da solução aquosa presente no interior dos poros. Esta operação ocorre na superfície externa do suporte e avança para o interior, determinando uma redistribuição significativa dos precursores presentes nas partículas do suporte (CHE et al., 1989). Os catalisadores em que soluções precursoras de metal são preparadas com o uso de HCl a redistribuição pode ser ignorada (PARERA et al., 1995). Depois da etapa de secagem, um tratamento adicional do catalisador é geralmente efetuado para obter o componente ativo, tal tratamento é geralmente efetuado a elevadas temperaturas e muitas vezes em atmosferas redutoras.

Com o propósito de fornecer subsídios para a compreensão da proposta deste trabalho, é de grande importância estabelecer os diferentes parâmetros empregados na preparação de catalisadores metálicos que influenciam nas propriedades estruturais e catalíticas dos sólidos. Sendo assim, a Tabela I.2 retrata uma coletânea de parâmetros encontrados na literatura para a preparação de catalisadores metálicos suportados.

Tabela I.2 – Parâmetros comumente empregados na preparação de catalisadores metálicos

REF	Teor de Metal	Área do Suporte	Solução Impregnante	Secagem	Calcinação	Redução
1	30% Ni	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 227 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	–	723 K, 24 h	–
2	2% Pt	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	373K, 10 h	–	623 K
3	Ir-Au c/ Au 0-86 mol%	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	$\text{HAuCl}_4$	380K	–	620K
4	1%Pt 0,06-4% Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	–	–	–	Toda a noite (GHSV=6lh-1.gcat <sup>1</sup> )
5	0,2-10% Pt	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	Metanol	–	–	–
6	0,83%Pt	$\text{SiO}_2 = 80 \text{ mesh}$	Troca iônica	373K	–	573K
7	6,8 e 10,7% Ir	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 199 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	–	373 K, 2h	–	750 K ,600 K
8	1,0–30% Ir	$\text{Al}_2\text{O}_3$ A-201 Alumina A1-111-71 (Harshaw)	$\text{H}_2\text{IrCl}_6$	393K, 4h	673 ,2 h 773 , 1 h	673 por 4h 773 por 4h
9	2 – 10% Ir	$\text{SiO}_2 = 380 \text{ m}^2/\text{g}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 150 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{H}_2\text{IrCl}_6$	423 K	–	673 K, 4 h
10	Pd 0,75%	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 160 \text{ m}^2/\text{g}$	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	393K, 24h	573 K	573 K
11	Pt 2 %	$\text{SiO}_2 = 300 \text{ m}^2/\text{g}$	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	393K	673 K	573 –773K

12	Pt 2 %	SiO <sub>2</sub> = 300 m <sup>2</sup> /g	-	393K, 16h	673 K	573 -773K
13	Pt 0,4 %	-	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	393K, 12h	773K	873K, 6h
14	Ir 36%	η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =250m <sup>2</sup> /g	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	393K	-	673K
15	Rh 2%	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =320m <sup>2</sup> /g	RhCl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	383K	-	673-1073K
16	50%Pt 50%Ir	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =248m <sup>2</sup> /g	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	360K	-	650K, 8h
17	10%Pt -90%Au	SiO <sub>2</sub> = 200 m <sup>2</sup> /g	-	-	-	573K
18	Ir 0,25%	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =164m <sup>2</sup> /g	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	-	-	573K, 12h
19	Ir 1,5 %	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =2004m <sup>2</sup> /g	IrCl <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	395K,16h	-	773K
20	10%Pt/19%Au	SiO <sub>2</sub> = 200 m <sup>2</sup> /g	0,1M H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 0,1MPt(IV)Cl	393K	773K,0,25h	473K, 3h

Referencias bibliográficas: **(1)** MIKI *et al.*, (1977); **(2)** LECLERCQ *et al.*, (1977); **(3)** FOGER *et al.*, (1980); **(4)** COQ *et al.*, (1984); **(5)** COROLLEUR *et al.*, (1972); **(6)** MCVICKER *et al.*, (1988); **(7)** ALVAREZ (1999); **(8)** CUNHA (1995); **(9)** BARROS (1999); **(10)** NORMAND *et al.*, (1993); **(11)** e **(12)** ANDERSON *et al.*, (1987); **(13)** STRAGUZZI *et al.*, (1980); **(14)** LECLÈRE *et al.*, (1973); **(15)** FUENTES *et al.*, (1980); **(16)** FOGER *et al.*, (1979); **(17)** FOGER *et al.*, (1980); **(18)** GARIN *et al.*, (1981); **(19)** KIP *et al.*, (1986); **(20)** CLARKE *et al.*, (1980)

## 1.5 - Adsorção e o Calor Isostérico

Em 1925, TAYLOR considerou que a reação na catálise heterogênea ocorre predominantemente em centros ativos distintos da superfície catalítica chamadas de sítios catalíticos. A ligação de moléculas e átomos a uma superfície é a adsorção. A substância que é adsorvida é denotada adsorvato e o material que adsorve é o adsorvente ou substrato.

A natureza das interações adsorvato-adsorvente é estabelecida pela variedade de sítios ativos existentes em um cristalito que se situam em diferentes posições e o ambiente coordenativo de átomos no cristalito (SOMORJAI, 1977). Superfícies apresentam defeitos e um desses defeitos superficiais é o degrau que separa duas camadas planas regulares de átomos, os terraços. As arestas podem por sua vez, exibir defeitos pela irregularidade. Uma razão da formação do defeito talvez seja o rápido crescimento do cristal que não propicia às partículas tempo necessário para se acomodarem em estados de menor energia potencial e acabam ficando numa posição intermediária quando sobre elas se forma nova camada de partícula. A concentração relativa de átomos em terraços, degraus, bordas, pode ser variada por corte do cristal metálico em diferentes planos cristalográficos. Pode-se distinguir superfícies com baixos índices de Miller com alta coordenação e superfícies de alto índice de Miller com um grande número de átomos metálicos de baixa coordenação.

As moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida: física e química. Na adsorção física (fisissorção) há uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. As interações de Van der Waals são de longo alcance mas fracas. A energia envolvida quando a adsorção física ocorre é geralmente similar ao calor de liquefação de gás, ou seja aproximadamente de 2 a 6 kcal/mol (HILL, 1977). Na adsorção química (quimissorção) os átomos ou moléculas se unem a superfície do adsorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia apresentada na quimissorção é significativamente superior do que a envolvida na fisissorção, geralmente encontrada na faixa de 50-100 kcal/mol. Geralmente a quimissorção é considerada como sendo um processo exotérmico, porém se uma molécula se dissocia na quimissorção e a energia de dissociação da molécula é maior do que a energia de formação de ligações com a superfície

então o processo pode ser endotérmico, já que a energia livre de Gibbs muda acompanhando qualquer processo espontâneo.

A quimissorção de gases por metais está relacionada ao número de átomos metálicos expostos. Vários gases incluindo CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> podem ser utilizados para este propósito. A quantidade de adsorção na saturação depende da temperatura de evacuação. ADAMS et al, (1962) encontraram que o volume quimissorvido aumenta com o aumento da temperatura de evacuação acima de 523K. Para calcular a fração de átomos expostos é necessário a obtenção do volume adsorvido de hidrogênio ou outro gás que corresponda a completa cobertura do metal. Para tanto pode-se fazer a medida de uma isoterma, extrapolar esta na pressão zero e tomar este valor como o volume adsorvido do gás. A segunda aproximação é medir duas isotermas e entre uma medida e outra aplicar evacuação a baixa pressão e tomar o valor do volume adsorvido como sendo a diferença entre os volumes obtidos pela extrapolação a pressão zero na faixa linear de cada uma das isotermas.

O gás livre e o gás adsorvido estão em equilíbrio dinâmico e o grau de cobertura da superfície depende da pressão do gás em equilíbrio. A variação do grau de cobertura a uma temperatura constante é uma isoterma de adsorção. A isoterma de Langmuir é baseada em três hipóteses: a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros; a superfície é uniforme e a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos. A medida de recobrimento de uma superfície na adsorção é expressa pelo grau de cobertura  $\theta$  :

$$\theta = \frac{\text{Número de sítios de adsorção ocupados}}{\text{Número de sítios de adsorção disponíveis}}$$

O grau de cobertura também pode ser expresso pelo quociente entre o volume de gás adsorvido na amostra e o volume de gás que corresponde ao recobrimento da amostra por uma camada monomolecular do gás.

O calor isostérico é uma propriedade para caracterização da força de adsorção e grau de heterogeneidade da superfície. Em geral, o calor de adsorção diminuirá com o aumento do grau de cobertura da superfície, apesar de uma grande variedade de resultados

ser observada (WEBB et al., 1997). A superfície do catalisador possui sítios de adsorção com diferentes distribuições de energias de adsorção, estes sítios podem ser constituídos de um único átomo ou de um conjunto de átomos, e possuem diferentes atividades e seletividades dependendo da posição e coordenação dos átomos metálicos, influenciando na natureza da interação adsorvente- adsorbato.

O calor diferencial de adsorção é definido com uma mudança diferencial na energia  $\delta Q$  que ocorre quando um número infinitesimal de moléculas  $\delta N$  são transferidas sobre pressão (P), temperatura (T) e área superficial do adsorventes constantes do seio da fase gasosa para a superfície do adsorvente (PAN et al., 1998). Em muitos sistemas está experimentalmente estabelecido que o calor de adsorção diminui com o aumento do grau de cobertura, postula-se três razões para a explicação desta diminuição: (i) heterogeneidade na superfície; (ii) interações entre as espécies adsorvidas; (iii) heterogeneidade induzida pela quimissorção. Neste trabalho será utilizado para determinar o calor isostérico de adsorção a equação de Clausius – Clapeyron:

$$\left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{\theta} = \frac{Q_{st}}{RT^2}$$

A equação quando integrada, proporciona o cálculo do calor isotérico das isotermas de adsorção obtidas experimentalmente para duas ou mais temperaturas. Se estiverem disponíveis duas temperaturas a equação integrada assume a forma:

$$Q_{st} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} (\ln P_2 - \ln P_1)_{\theta}$$

onde  $P_1$  e  $P_2$  correspondem as pressões de equilíbrio nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  respectivamente, quando o grau de cobertura é  $\theta$ . No entanto se estiverem disponíveis várias temperaturas a equação integrada assume a forma:

$$(\ln P)_{\theta} = -\frac{Q_{st}}{RT} + \text{constante}$$

Esta equação representa uma isóstere de adsorção, ou seja a relação entre pressão e temperatura em relação a um grau de cobertura, sendo o calor isostérico obtido a partir da inclinação das isósteres.

## CAPÍTULO II : Materiais e Métodos

Este capítulo reúne o levantamento dos procedimentos experimentais deste trabalho, dando ênfase a etapas de preparação dos catalisadores, caracterização físico-química e medidas cinéticas. Pretende servir como uma introdução aos procedimentos utilizados nos experimentos realizados nos laboratórios LEPAC (Laboratório para o Estudo de Processos de Adsorção e Catálise) e Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

### 2.1 - Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores metálicos suportados foram preparados pela técnica de impregnação incipiente, onde o suporte seco é impregnado com um volume de solução correspondente a quantidade requerida para preencher o volume representado pelos poros do suporte. Foram preparados catalisadores bimetálicos de Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por impregnação sucessiva e coimpregnação. Além destes catalisadores foram também preparados para efeito de estudo comparativo catalisadores monometálicos de Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Após impregnadas as amostras foram secadas e depois então reduzidas com hidrogênio para originar um metal com valência zero.

#### 2.1.1 - O Suporte $\gamma$ -Alumina

O suporte utilizado foi a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 221 gentilmente fornecido pela Degussa na forma de grãos com formato esférico de diâmetro entre 2mm e 4mm. Antes da introdução das soluções contendo os íons Ir<sup>+4</sup> e Au<sup>+3</sup> nos poros da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os grãos foram moídos e peneirados entre 0,0175mm e 0,0045mm e posteriormente calcinados em ar estático a 800K por 4h. Desta forma obteve-se uma fração estreita de tamanho das partículas de suporte para posterior impregnação e evitou-se possíveis contaminantes orgânicos presentes na superfície da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O ponto úmido da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi determinado pelo volume de solução de Ni(NO)<sub>3</sub> adicionado gota a gota a 1,0 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a intenção de causar uma mudança na cor da

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi previamente secada a 473 K por 2 h em uma mufla (EDGCON-3P) numa cápsula de porcelana. No decorrer da impregnação a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passa da coloração branca para esverdeada quando é atingido o ponto úmido. O volume do ponto úmido foi determinado por três medições e cujo valor médio foi de 1,0 cm<sup>3</sup>/g.

A área superficial da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi medida em um aparelho de adsorção volumétrica marca Micromeritics modelo ASAP 2000 do Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP segundo método BET. Antes da adsorção de N<sub>2</sub>, a amostra foi pré-tratada termicamente em mufla a 673K por 3h. O valor da área superficial foi igual a 250 m<sup>2</sup>/g; o volume de poros 0,427 cm<sup>3</sup>/g e diâmetro médio de poros igual a 6,8nm.

### 2.1.2 - Impregnação, Secagem e Redução

Os precursores H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O (1 ≤ n ≤ 6) Aldrich Cod 208973-01 e HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O Trihydrate Aldrich Cod ALDR 244597-01 foram utilizados na preparação de soluções mães dos metais por dissolução individual dos ácidos em HCl de acidez livre de 0,6N.

Na preparação dos catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por coimpregnação foi utilizado simultaneamente as soluções aquosas de ácido hexacloroirídico e ácido tetracloroáurico até o ponto úmido de cada uma das amostras com 2,0 g de suporte, para ao final obter um teor metálico nominal de 8% em massa nas razões atômicas Ir: Au de 1:8, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 4:1, 8:1.

Antes de cada impregnação dos catalisadores preparados por coimpregnação, foi pesada em uma balança analítica (OHAUS modelo AS200) 2,0g ± 0,0002g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previamente secada a 473 K por 2 h em uma mufla (EDGCON-3P), posteriormente deixou-se o suporte resfriar em um dessecador sob vácuo até a temperatura ambiente por 15 minutos. Após esta etapa procedeu-se a impregnação até o ponto úmido do suporte com uma micropipeta automática da qual extraiu-se o volume de cada solução precursora necessário para cada impregnação.

Após impregnadas, as amostras foram secadas à vácuo (13,33 kPa) através de um sistema dotado de uma bomba a vácuo (ROBINAR VACUMASTER) por um tempo de 2 h

a temperatura ambiente e em seguida à temperatura de 373K por 15 h em uma estufa (FANEM modelo 315-SE). Após a etapa de secagem, procedeu-se a redução das amostras a 600 K sob fluxo de H<sub>2</sub> (Instituto de Física-UNICAMP, 99,999%, min. <3ppm N<sub>2</sub>, < 1ppm H<sub>2</sub>O, < 1ppm O<sub>2</sub>, não apresentando traços de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> até o limite de detecção 50ppb). Por fim após a redução, as amostras foram passivadas com nitrogênio comercial e armazenadas em dessecador. Os catalisadores preparados por coimpregnação foram tratados neste trabalho pelo prefixo CO seguido pela razão atômica de Ir: Au, relativa a cada caso.

Para a preparação dos catalisadores por impregnação sucessiva o procedimento foi semelhante ao do método de coimpregnação. Porém, primeiramente impregnou-se os sólidos com o precursor de Ir submetendo estes a uma redução com temperatura de 750K por 4 horas e posteriormente passivação com nitrogênio comercial. Após esta etapa, os sólidos foram submetidos à impregnação com o precursor de Au, sendo estes reduzidos a 600K por 4 horas e ao final passivados com nitrogênio comercial e armazenados em dessecador até o momento de uso. Esta série de catalisadores foi designada pelo prefixo IS seguido pela razão atômica Ir : Au de cada componente metálico. Antes da impregnação com o precursor de Au, 1,0 g de cada uma dessas amostras impregnadas somente com o precursor de Ir foi separada, dando origem aos catalisadores Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes sólidos, os monometálicos, foram designados neste trabalho somente pela porcentagem do componente metálico Ir.

Para todas as amostras preparadas foi empregado um tempo de 4 horas de redução. Após a redução as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente em fluxo de H<sub>2</sub> e ao fim desta etapa as amostras foram passivadas com N<sub>2</sub> comercial e expostas à atmosfera durante toda a noite.

## 2.2 - Difração de Raio -X

Um dos mais importantes usos da difração de raio-X (DRX) é a determinação qualitativa das fases presentes na amostra. A identificação de fases está baseada na

comparação do difratograma com padrões que podem ser amostras conhecidas existentes no laboratório ou de dados coletados pelo International Centre for Diffraction Data. A caracterização por difração de raio-X da forma original dos catalisadores preparados neste trabalho foram realizadas em um Difratômetro de raios-X marca Philips Analytical, modelo X'Pert PW3050 do Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Foi realizada uma varredura contínua de espectro utilizando a metodologia do pó, com uma radiação  $K\alpha$  - Cu de comprimento de onda  $\lambda=1,5506\times 10^{-10}$  m, entre os ângulos de  $10$  e  $85^\circ$  e velocidade de  $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ , sendo os dados analisados e tratados no programa PC-APD-4.0.

### 2.3 - Quimissorção de Hidrogênio

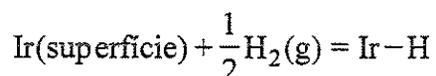
As medidas das isotermas de adsorção foram realizadas em aparelho volumétrico MICROMETRICS modelo ASAP 2010C do Laboratório de Calibração e Recursos Analíticos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (Projeto PADCT/CAPES 1295/94). Uma determinada massa de catalisador entre 0,2 e 1,0g foi colocada no módulo de quimissorção. A sequência de tratamento da superfície dos catalisadores seguiu o seguinte procedimento experimental apresentado na Tabela II.1:

Tabela II.1 – Procedimento experimental de Quimissorção de Hidrogênio

Etapa	Procedimento	Propósito
1	Evacuação a 400 K por 1 hora ( $1,33 \times 10^{-6}$ kPa)	Remover ar e umidade
2	Fluxo de hidrogênio a 400 K por 5min. ( $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )	Preparar para a redução
3	Redução com hidrogênio a 600 K por 60 min.	Redução do Ir
4	Evacuação a 600 K por 2 horas	Remover $\text{H}_2$ da fase gás e $\text{H}_2$ adsorvido
5	Evacuação a 310 K por 10 min.	Preparar para a adsorção
6	Análise a 310 K	

O mesmo procedimento de tratamento de superfície foi empregado para as amostras preparadas por impregnação sucessiva e para os catalisadores monometálicos. Após a sequência de tratamentos térmicos, as adsorções de H<sub>2</sub> foram obtidas através de medidas de 14 pressões de equilíbrio crescentes variando entre 1,33 e 66,67 kPa, com as quais obteve-se a primeira isoterma correspondente ao hidrogênio total adsorvido. Uma segunda isoterma foi obtida após vácuo secundário de 1,33×10<sup>-6</sup> kPa por 15 minutos correspondendo a adsorção reversível de H<sub>2</sub>. Os dados de quimissorção requerem pressões baixas durante a evacuação uma vez que contaminantes podem saturar completamente a superfície do sólido em um tempo muito curto. O valor de hidrogênio irreversivelmente adsorvido foi obtido pela subtração dos valores extrapolados da faixa linear 20 e 50 kPa entre primeira e segunda isotermas de adsorção de hidrogênio para a temperatura de 310K.

Assumindo-se que a estequiometria de adsorção química de hidrogênio sobre irídio seja 1, pode se determinar o número de átomos superficiais do metal de Ir por grama de catalisador. Podendo ser assumida a seguinte expressão:



Esse parâmetro permite determinar o número de sítios ativos expostos na superfície, N<sub>s</sub> (ver Apêndice C). O diâmetro da partícula metálica em nm pode ser calculado entre o inverso da razão do número de sítio ativos expostos pelo número total de átomos metálicos depositados (BOUDART, 1984). É geralmente aceito na quimissorção de hidrogênio, em metais do grupo VIII da tabela periódica, que a molécula de hidrogênio passe por uma adsorção dissociativa e que cada átomo de hidrogênio seja adsorvido por um átomo metálico (SINFELT, 1975).

## 2.4 - Calor Isostérico de Adsorção de Hidrogênio

O calor isostérico de adsorção foi determinado pela equação de Clausius Clapeyron. Procedeu-se com uma sequência de adsorção de hidrogênio a diferentes temperatura :310, 360, 410, 460, 510, 560, 600K, a mesma para todos os catalisadores que foram preparados. O método de determinação do calor isostérico consiste em representar os dados iniciais de isotermas de adsorção de volume adsorvido ( $V_a$  g/cm<sup>3</sup> CNTP) versus P(kPa) em dados que possam ser graficados em função de  $\ln P$  versus  $T^{-1}$ , que são os parâmetros relacionados pela equação de Clausius Clapeyron, sendo o  $Q_{st}/R$  o valor obtido pela inclinação de cada isóstere no gráfico.

O procedimento experimental empregado na determinação da medida de calor isostérico para os catalisadores está apresentado na Tabela II.2 a seguir

Tabela II.2 Procedimento experimental da medida do Calor Isostérico de Adsorção na primeira etapa de análise

Procedimento	Propósito
Evacuação a 400 K 1h	Eliminação de ar e umidade
Fluxo de H <sub>2</sub> a 400 K por 5 minutos	Preparação para a redução
Fluxo de H <sub>2</sub> a 600K por 60 minutos	Redução do Ir
Evacuação a 610 K 120 minutos	Eliminação o H <sub>2</sub> da fase gás adsorvido
Evacuação a 600 K 10 minutos	Preparação para adsorção
Análise 600 K	

As demais temperaturas de análise foram 560K, 510K, 460K, 410K, 360K, 310K. Foram tomadas medidas iniciando-se da mais alta temperatura de análise para a mais baixa. Com a etapa 1 completa (Tabela II.3), anteriormente a cada temperatura de análise procedeu-se o pré-tratamento com evacuação a 610K por 1 hora; evacuação na temperatura de análise por 10 minutos e análise em seguida. Para cada uma das temperaturas de análise obteve-se uma isoterma  $V_a$  (g/cm<sup>3</sup> CNTP) versus P(mmHg) fornecendo maior volume

adsorvido de hidrogênio quanto menor a temperatura. Nos resultados para cada uma das 7 temperaturas de análise foram obtidos 14 valores de pressões. Procedeu-se então a determinação do  $V_a$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$  CNTP) para valores específicos de pressões iguais a 1,33, 2,67, 4,00, 5,33, 6,67; 13,33; 20,00; 26,67; 33,34; 40,00; 53,34 e 66,67kPa que foram adotados para todos os cálculos. Na determinação  $V_a$  ( $\text{g cm}^{-3}$  CNTP) para cada valor de pressão especificado, aplicou-se um método numérico de cálculo a partir de Spline com o aplicativo Power Spline “The Modified Spline Technique Program Version 3.0-2000”, desenvolvido no Departamento de Processos Químicos (DPQ) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. O método consistiu em determinar 1000 pontos no intervalo de pressão definido (1,33-66,67Kpa) com a intenção de obter o quanto possível um intervalo linear e assim através de interpolações obter o valor de  $V_a$  ( $\text{g cm}^{-3}$  CNTP) para cada pressão desejada.

Após esta etapa, determinou-se as isóbaras graficando-se grau de cobertura ( $\theta$ ) versus  $T(\text{K})$  em função do valor de cada pressão. Para a obtenção do grau de cobertura correspondente determinou-se o volume da monocamada. O volume da monocamada foi determinada pela extrapolação dos dados da isoterma de adsorção na temperatura de 310K para a pressão zero. Assim, com o volume da monocamada foi determinado o grau de cobertura correspondente a cada isoterma de adsorção. Novamente com os dados do gráfico  $\theta$  versus  $T(\text{K})$  aplicou o método de Splines com graus de cobertura entre 0,3 e 1,0, determinou-se a temperatura correspondente a cada grau de cobertura e com isso determinou-se a variação  $P$  versus  $T$ . Finalmente graficou-se as isósteres  $\ln P$  versus  $T^{-1}/\text{K}^{-1}$ , sendo este representado por retas, sendo o  $Q_{st}/R$  o valor obtido pela inclinação de cada reta no gráfico.

## 2.5 Testes Catalíticos

Previamente aos testes catalíticos cada catalisador foi secado em estufa a 393 K por 15 horas. Foi pesado uma massa de catalisador (metal mais suporte) de  $50 \text{ mg} \pm 0,002 \text{ g}$  a qual foi introduzida no reator. A amostra foi então pré tratada em fluxo de He dinâmico

(40 ml/min) a temperatura ambiente por 15min seguido por H<sub>2</sub> dinâmico (50ml/min) a temperatura ambiente por 15 minutos.

Em seguida sob fluxo de H<sub>2</sub> (50ml/min) elevou-se a temperatura do reator até 600K (menor temperatura de redução utilizada na preparação dos catalisadores) em aproximadamente 30 minutos e manteve essa temperatura por 1 hora para a redução do catalisador. Diminuiu-se a temperatura do reator até a temperatura de reação (457K ± 2<sup>o</sup>C) sob fluxo de 5 ml/min H<sub>2</sub> e fechou-se o reator

O H<sub>2</sub> (Instituto de Física Unicamp, <5ppm de H<sub>2</sub>O e < 3ppm de O<sub>2</sub>) foi então borbulhado no MCP em um saturador mantido a 298 ± 1K, passando em seguida por um condensador mantido a 273 ± 0,2 K com o uso de etileno glicol como fluido refrigerante em banho termostático circulante. A esta temperatura em <sup>o</sup>C a pressão de vapor do reagente é calculada segundo a equação de Antoine (LANGE, 1967) e igual a 5,17 kPa:

$$\log_{10} P = 6,86283 - \frac{1186,059}{T(^{\circ}\text{C}) + 226,042}$$

A mistura H<sub>2</sub> e MCP passou pelo condensador por cerca de 1 hora, tempo para a estabilização da mistura gasosa, o que foi constatado pela obtenção de cromatogramas idênticos para duas ou três injeções consecutivas. Manteve-se uma razão molar de H<sub>2</sub>/MCP igual a 18. A mistura reacional foi introduzida no microreator em vidro borosilicato contendo catalisador. Abriu-se então o reator e após 5 minutos fez-se a primeira injeção no cromatógrafo sendo as injeções regularmente espaçadas no decorrer de uma hora de reação.

Como o tempo de cada cromatograma foi de 55 minutos e os catalisadores se desativaram em períodos iguais ou menores que 60 minutos, foi preciso que cada ponto experimental no gráfico conversão versus tempo de reação fosse determinado com o emprego de nova amostra, fazendo-se variar apenas o intervalo entre a abertura do reator e a injeção da mistura reacional no cromatógrafo. As medidas da velocidade específica de reação da hidrogenólise do metilciclopentano (MCP) em fase gasosa e à pressão

atmosférica local de 95,33 kPa foram realizadas num sistema reacional de fluxo contínuo conforme a Figura 2.1.

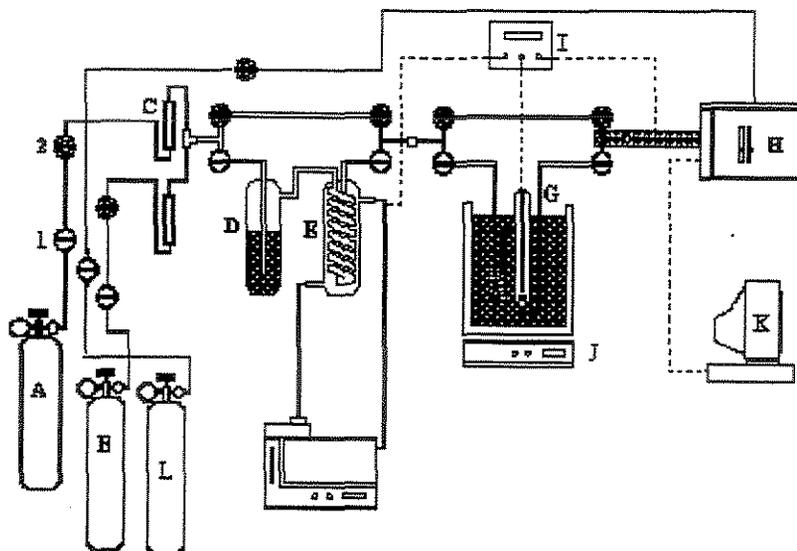


Figura 2.1 – Instalação experimental para a hidrogenólise do metilciclopentano em fase gasosa. (1) Válvula de entrada de gases, (2) Válvula controladoras de vazão, (A) Cilindro de hélio, (B) Cilindro de hidrogênio, (C) Medidor de Fluxo, (D) Saturador com MCP, (E) Condensador, (G) Reator de Fluxo Contínuo, (H) Cromatógrafo a gás, (I) Controlador e indicador de temperatura, (J) Forno, (K) Leitor de dados, (L) Cilindro de ar sintético 4.7 FID.

Os gases resultantes da reação foram analisados em cromatógrafo marca HP 6890 com o uso do detetor de condutividade térmica e FID. A coluna cromatográfica empregada foi de aço inoxidável com diâmetro de 3mm e comprimento 4 m, com recheio de 25% esqualano Chromosorb WAW 100/120 mesh, mantida a 363 K, usando-se hélio como gás de arraste a uma vazão de  $40\text{cm}^3/\text{min}$ . Empregou-se um aparelho de controle e medição de vazão de  $\text{H}_2$  e He MKS tipo 247 com 4 canais, um sistema de aquecimento constituído de fitas térmicas ligado a um controlador de temperatura COEL LW 2000 para evitar possível condensação de produtos entre a saída do reator e entrada do cromatógrafo.

A taxa de giro (TOR) foi definida como sendo a taxa de consumo de metilciclopentano por sítio ativo por segundo, considerando que um átomo superficial de Ir equivale a um sítio ativo. A taxa de giro foi determinada para valores experimentais medidos nos primeiros 5 minutos de reação e foi definida segundo a equação:

$$\text{TOR} = \frac{v_0}{N_s}$$

onde  $v_0 / \frac{\mu\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{g}_{\text{cat}}}$  é a taxa específica inicial (5 minutos de reação) de consumo de metilciclopentano (MCP) e  $N_s$  é o número de sítios ativos de adsorção medidos por quimissorção de hidrogênio. Finalmente pode-se resumir na Tabela II.3, as condições operacionais empregadas na realização dos testes catalíticos.

Tabela II.3 – Condições Operacionais Utilizadas nos testes catalíticos

Parâmetro	Valor
Vazão de H <sub>2</sub>	5 ml/min
Temperatura do Saturador	298 K
Temperatura do Condensador	273 K
Temperatura do Reator	457 K
Pressão parcial do MCP	5,17 kPa
Massa de Catalisador no reator	50 mg
Vazão do FID	400 ml/min
Temperatura da Coluna	363 K
Vazão de gás na coluna	40 cm <sup>3</sup> /min
Tempo do Cromatograma	60 minutos
H <sub>2</sub> /MCP	18

## Capítulo III : Resultados e Discussões

### 3.1 - A Difração de raio-X

A difração de raio-X pode ser empregada para determinar as posições relativas de átomos num sólido e por conseguinte a sua estrutura. Pode ainda relacionar as propriedades químicas e físicas de catalisadores sólidos com suas propriedades durante uma reação química. Os difratogramas de raio-X dos sólidos Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por coimpregnação e reduzidos a 600K estão apresentados na Figura 3.1.

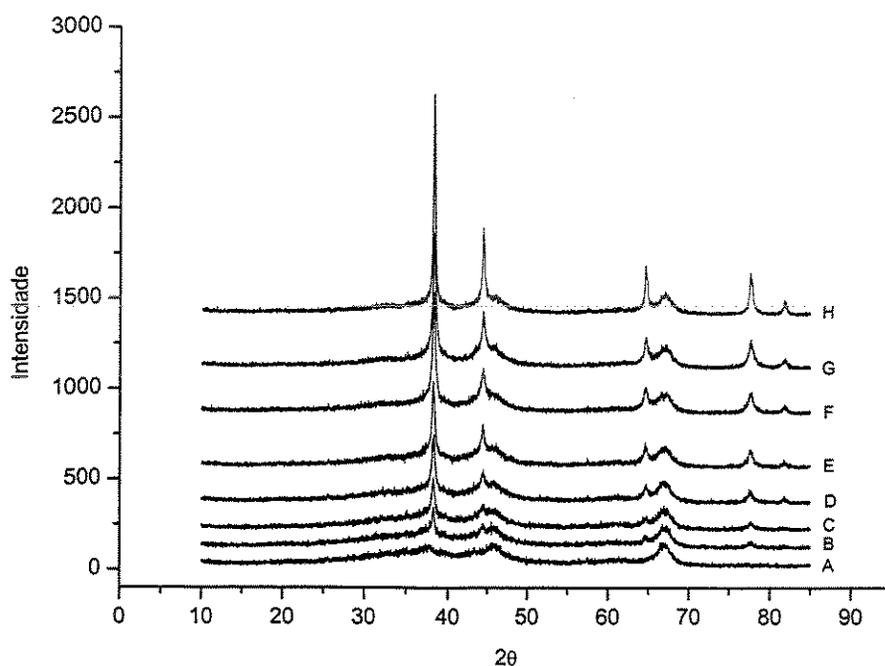


Figura 3.1 – Difratograma de raio-X dos de catalisadores coimpregnados Ir-Au/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Onde: (A)  $\gamma$ -alumina; (B) CO 8Ir:1Au; (C) CO4Ir:1Au; (D) CO2Ir:1Au; (E) CO1Ir:1Au; (F) CO1Ir:2Au; (G) CO1Ir:4Au; (H) CO1Ir:8Au.

Pode-se observar uma modificação do sinal do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro a medida que se acrescenta as soluções contendo os precursores metálicos. Em todos estes catalisadores bimetalicos, nota-se que o pico referente ao Au torna-se cada vez mais intenso a medida

que o conteúdo de Au é aumentado nas amostras. A identificação do Au foi confirmada por comparação das linhas de difração com as fichas 04-0784 do Banco de Dados de Difração de Pó do Joint Commite of Powder Diffraction Standard (JCPDS) 1996:

Tabela III.1 – Dados de Difração de Raio-x para o Au mássico ( Ficha JCPDS-1996: 04-0784)

2 $\theta$	38,184	44,392	64,576	77,547	81,721
Intensidade	100	52	32	36	12
Plano	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)

Os difratogramas dos catalisadores preparados por impregnação sucessiva e monometálicos estão apresentados no Apêndice B.

Notam-se picos referentes ao Au principalmente para os ângulos 2 $\theta$  iguais a aproximadamente a 38 $^{\circ}$ , 45 $^{\circ}$ , 65 $^{\circ}$ , 78 $^{\circ}$  e 82 $^{\circ}$  (Tabela III.1). A forma como os átomos de Au afetam os átomos de Ir dependerá da posição do Au, se interno à partícula ou na superfície destas.

Comparando os difratogramas dos catalisadores coimpregnados com os catalisadores impregnados sucessivamente (Apêndice B) percebe-se que a intensidade dos picos atribuídos ao Au (Ficha JCPDS) nos sólidos preparados por impregnação sucessiva são mais intensas do que àquelas referentes ao Au dos catalisadores preparados por coimpregnação.

A diferença observada entre os difratogramas dos catalisadores impregnados sucessivamente e coimpregnados pode ser analisada sob dois ângulos. O primeiro é que ao introduzir os dois metais em uma única etapa de impregnação (coimpregnação) o preenchimento preferencial dos poros menores é igualmente provável para ambos os precursores metálicos. No caso da impregnação sucessiva o preenchimento dos poros menores deve ocorrer com os precursores  $[\text{IrCl}_6]^{-2}$  introduzidos na primeira etapa, fazendo com que a distribuição dos precursores de  $[\text{AuCl}_4]^{-}$  se de em maior quantidade em poros maiores onde possivelmente há uma maior probabilidade de aglomeração dos átomos de

Au, uma vez que a área relativa é menor nestes poros (LE PAGE, 1978). O segundo aspecto é que na impregnação sucessiva a introdução inicial do precursor de  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  pode ter promovido uma distribuição preferencial na entrada dos poros, ao passo que ao introduzir o  $[\text{AuCl}_4]^-$  pode ter ocorrido segregação deste também próximo ou sobre as partículas de Ir, ficando o irídio total ou parcialmente coberto. A distribuição na entrada dos poros é geralmente resultado da etapa de secagem dos catalisadores durante a etapa de preparação. Nesta etapa, o líquido da solução precursora da fase ativa no interior dos poros do suporte é extraído por forças capilares até próximo a superfície externa do suporte onde é então vaporizado e o precursor é depositado nesta região (GEUS e VANDILLEN, 1997). Já na coimpregnação, como a quantidade total de metal introduzida nos poros da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi de 8% de teor metálico, pode ter ocorrido uma distribuição mais uniforme dos precursores conforme observado anteriormente por CUNHA, (1995) em catalisadores Ir/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com teores metálicos compreendidos entre 1,0 e 30,0% em massa preparados através do método de impregnação incipiente.

Porém nenhuma garantia existe de que os ânions clorados  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  e  $[\text{AuCl}_4]^-$  tenham se adsorvido nos mesmos sítios do suporte da alumina gama. Nesse caso, as partículas de Au e Ir formadas nas etapas de redução podem conter apenas um metal. O menor ponto de fusão de Au, 1337 K (BOND e THOMPSON, 1999), poderia também ter levado a sinterização das partículas metálicas de Au resultando na segregação de uma fase ou encapsulamento do metal mais ativo, o Ir, o que reduziria drasticamente o comportamento catalítico. Ainda não pode ser descartada a hipótese de que durante o processo de redução tenha ocorrido a formação de uma liga metálica dada a proximidade dos raios iônicos do Ir e Au. No entanto se a liga de Ir-Au estivesse presente nas amostras, os picos dos difratogramas deveriam estar deslocados (ESPINOSA et al., 2000).

A identificação do Au por comparação das linhas de difração com as fichas JCPDS, (1996) sugerem uma formação de partículas de Au com maior diâmetro. Isto pode estar associado ao fato da ligação de espécies  $[\text{AuCl}_4]^-$  com a superfície ser fraca, promovendo uma mobilidade destas espécies durante a etapa de preparação dos catalisadores e conseqüentemente a uma aglomeração. De acordo com CHANG et al., (1998) há seis tipos principais de espécies de Au envolvidas na impregnação: cinco complexos dissolvidos na forma  $\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}^-$  e uma espécie precipitada, o  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . De

acordo com BALCON et al., (2000) após uma redução a 600 K ainda há permanência de íon cloro na superfície do suporte. A maior parte do cloro residual migra para o suporte nele fixando-se. A presença de cloro permite a formação de espécies oxiclорadas conduzindo a uma aglomeração de partículas. A taxa de difusão do metal no suporte pode ainda ser afetada pela cobertura da superfície, pela energia de ligação com a superfície e pela presença de contaminantes na superfície (CONNER, 1995).

Outra razão da formação de grandes partículas de Au está associada a maior mobilidade das espécies Au<sup>0</sup> no suporte, que depende da temperatura de redução. Em regra geral, a mobilidade de átomos metálicos aumenta para temperaturas superiores a ¼ da temperatura de fusão. Assim no caso do Au a mobilidade aumenta acima de 334 K. Em estudos de deposição de Au em TiO<sub>2</sub> observou-se que em temperaturas entre 160 e 300K há formação de partículas que crescem em ilhas bidimensionais. A 473 K o Au forma ilhas tridimensionais. A análise de LEED mostrou que o Au cresce ao longo da orientação cristalográfica (111) da TiO<sub>2</sub> (BOND e THOMPSON, 1999). Como a temperatura de redução foi a mesma para catalisadores preparados por coimpregnação e para a segunda etapa dos sólidos preparados por impregnação sucessiva, a temperatura não deve ter contribuído significativamente na maior intensidade de picos de difração de raio-X referentes aos átomos de Au.

Em todos os sólidos, no entanto, não foi observado nenhum pico de difração referente ao Ir. Particularmente nos sólidos monometálicos, Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, todos os difratogramas são semelhantes aos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugerindo que as partículas de Ir possuam um diâmetro de partícula inferior a 5 nm. KAMPERS et al., (1990) prepararam catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de forma semelhante aos desse trabalho e encontraram, pela técnica de EXAFS, partículas de diâmetro médio de 0,9 nm contendo 12 átomos com morfologia semi-esférica. GATES, (1995) testou catalisadores Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 1% em massa e os dados de EXAFS mostraram que o Ir formava partículas contendo aproximadamente 20 átomos em média, e ainda que o suporte afetava a estabilidade dessas partículas.

A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui uma estrutura cúbica de faces centradas (cubo-octaédrica), onde os graus são constituídos de lamelas perpendiculares ao plano (111). Não pode ser

desprezada então a hipótese de que as partículas de Ir cresçam nessa mesma direção e possuam a mesma estrutura da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o que corresponderia a um crescimento epitaxial das partículas metálicas sobre o suporte, conforme foi atribuído por CUNHA, (1995) no estudo de interação metal-suporte com catalisadores de Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tal hipótese é plausível tendo em vista a existência de uma forte interação entre o Ir e o suporte a qual certamente provoca uma elevada energia interfacial. RAMOS e RUIZ, (1992) investigaram catalisadores de Ir suportados em carvão pela técnica de caracterização por microscopia eletrônica de transmissão e mostraram que as estruturas das partículas de Ir eram planares. Foi encontrado que o crescimento do irídio dentro da estrutura da zeólita NaX resultou na formação de cristais com eixos cristalográficos paralelos aos correspondentes da zeólita. O fenômeno de crescimento epitaxial na superfície do suporte está relacionado com a formação de partículas metálicas em forma de disco (STAKHEEV et al., 1999).

A técnica de difração de raio-x foi utilizada neste trabalho com a intenção de descartar a formação de partículas com diâmetro maior do que 10 nm. As partículas metálicas de Ir geralmente se distribuem no suporte formando partículas com diâmetro inferior a 5 nm. Os resultados de quimissorção de hidrogênio apresentados adiante, revelam concordância com este comportamento.

### 3.2 - A Quimissorção de Hidrogênio

Uma análise sobre a razão entre a quantidade de átomos de H adsorvidos irreversivelmente e a quantidade total de Ir, (H/Ir), nos referentes catalisadores preparados, foi realizada utilizando-se a quimissorção de hidrogênio a partir do volume de hidrogênio adsorvido irreversivelmente. Na Tabela III.2 são apresentados os resultados desta avaliação.

Nos experimentos de quimissorção de hidrogênio obteve-se duas isotermas, uma correspondente a adsorção total (irreversível e reversível) e outra a adsorção reversível. A diferença entre os valores obtidos pela extrapolação a pressão zero na faixa linear (20-50 kPa) de cada uma das isotermas forneceu o volume de hidrogênio irreversivelmente adsorvido. Em todos os casos, as isotermas mostraram uma região aproximadamente linear na faixa de pressão entre 20 e 50 kPa.

A determinação do volume de hidrogênio irreversivelmente adsorvido foi realizada da mesma forma para todos os catalisadores. Na Figura 3.2 são apresentadas as isotermas de adsorção de hidrogênio 310 K para o catalisador 8Ir:1Au preparado pela técnica de coimpregnação.

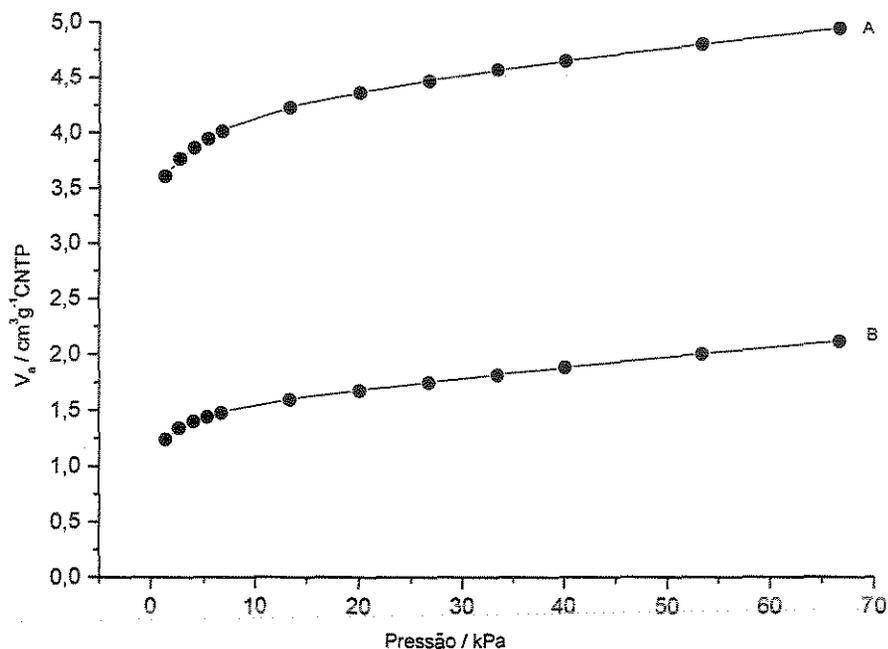


Figura 3.2 - Isotermas de Adsorção de hidrogênio a 310 K para o catalisador CO 8Ir:1Au. Onde: (A) Volume total Adsorvido, (B) Volume Adsorvido reversivelmente.

O exame dos resultados contidos na Tabela III.2 permite evidenciar que para uma mesma série de catalisadores, a queda do volume de hidrogênio adsorvido ocorre quando se aumenta o teor de Au e diminui-se o teor de Ir. No entanto, a razão entre a quantidade de átomos de hidrogênio adsorvidos irreversivelmente e a quantidade total de Ir para os sólidos preparados por coimpregnação permaneceu praticamente constante, sugerindo que as partículas de Au e as de Ir estão segregadas ou estão presentes em partículas que contêm ambos os metais apresentando uma razão semelhante de Au/Ir de tal forma que a influência do Au sobre o Ir seja a mesma em todos os casos.

Tabela III.2 – Parâmetros obtidos para os catalisadores a partir da quimissorção de hidrogênio.

Catalisador	H <sub>2</sub> adsorvido irreversivelmente /cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> CNTP <sup>(a)</sup>	H/Ir <sup>(b)</sup>
CO 8Ir : 1Au	2,60 ± 0,0089	0,63
CO 4Ir : 1Au	2,22 ± 0,0086	0,60
CO 2Ir : 1Au	1,92 ± 0,0095	0,62
CO 1Ir : 1Au	1,47 ± 0,029	0,64
CO 1Ir : 2Au	1,03 ± 0,011	0,67
IS 8Ir : 1Au	2,67 ± 0,013	0,65
IS 4Ir : 1Au	2,16 ± 0,012	0,58
IS 2Ir : 1Au	1,57 ± 0,078	0,62
IS 1Ir : 1Au	1,07 ± 0,017	0,47
IS 1Ir : 2Au	0,45 ± 0,0043	0,30
7,09 % Ir	2,41 ± 0,016	0,58
6,37% Ir	2,06 ± 0,015	0,56
5,29% 2Ir	1,50 ± 0,013	0,49
3,95% Ir	0,86 ± 0,016	0,35
2,62 % Ir	0,31 ± 0,028	0,20

<sup>(a)</sup>: volume obtidos entre a diferença dos valores da extrapolação da faixa linear (20-50kPa) a pressão zero da primeira e segunda isotermas.

<sup>(b)</sup>: razão entre a quantidade de átomos de H adsorvidos irreversivelmente e a quantidade total de Ir. Ver Apêndice C.

Os catalisadores preparados por coimpregnação apresentaram valores da razão H/Ir aproximadamente iguais a  $0,63 \pm 0,04$ , sendo o maior valor aquela obtida para o catalisador CO1Ir:2Au igual a 0,67. ALVAREZ, (1999) no estudo de catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por coimpregnação com redução a 750 K observou uma ligeira diminuição nesta razão com o incremento do conteúdo de Au. Esta diferença de comportamento pode ter origem na preparação dos catalisadores, como o efeito do cloro; dos sítios ácidos do suporte e do tratamento térmico, uma vez que os catalisadores coimpregnados deste trabalho foram reduzidos a 600 K.

Os resultados da Tabela III.2 sugerem também que a adição da solução precursora de Au aos sólidos monometálicos contendo somente Ir promoveu o aumento da quantidade de hidrogênio quimissorvido irreversivelmente. Uma possibilidade para esse fenômeno seria a adsorção de átomos de hidrogênio na superfície do Au decorrente de adsorção do hidrogênio previamente dissociado na superfície da partícula de Ir. O mesmo fenômeno foi observado por ANDERSON et al., (1979) em sistema de Pt-Au e atribuíram a este a ocorrência de um possível transbordamento de átomos de hidrogênio para a superfície do Au a partir da adsorção na superfície da Pt.

A comparação entre os catalisadores Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzidos a 750K e os catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzidos a 600 K revelam, então, que o Au provocou um aumento na quantidade relativa de hidrogênio quimissorvido irreversivelmente. ROUABAH e FRAISSARD, (1993) na caracterização físico química de catalisadores Pt - Au constataram que o número de H<sub>2</sub> adsorvido por átomos de Pt crescia com o aumento do conteúdo de Au. Estes autores atribuíram a isto um aumento do *spillover* do hidrogênio; uma quimissorção de mais de um átomo de hidrogênio por átomo superficial de Pt ou ainda a uma possível adsorção no Au de H<sub>2</sub> previamente dissociado na superfície da Pt.

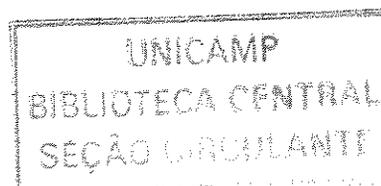
A diminuição da quantidade de hidrogênio adsorvida dos catalisadores impregnados sucessivamente em relação aos catalisadores coimpregnados a medida que a quantidade de Au é aumentada, sugere um encobrimento parcial dos sítios metálicos de Ir pelo Au no primeiro caso. O encobrimento dos átomos ativos de Ir pelos átomos de Au foi sugerido também por FOGER e ANDERSON, (1980) para catalisadores Ir-Au/aerosil no estudo da reação de hidrogenólise de n-butano, neoexano e neopentano e caracterização por

adsorção de hidrogênio. Uma razão para este encobrimento pode estar associada a resultados obtidos por BALAKRISHNAN et al., (1991) em estudos envolvendo catalisadores de Pt-Au/SiO<sub>2</sub>, onde sugeriram que o Au é um metal inativo na quimissorção de hidrogênio. Outra razão para este fenômeno também pode estar associada às condições de preparação, uma vez que estes catalisadores foram reduzidos a 600K. De acordo com estudos realizados por BAILAR et al., (1973) a mobilidade do Au aumenta acima de 550K.

Em geral, na combinação de metais do grupo VIII com os do grupo IB, como o metal do grupo IB possui mais baixo calor de sublimação espera-se que este se concentre na superfície do metal do grupo VIII. BOUDART, (1973) mostrou que a liga Ni 0,95 e 0,05 Au é enriquecida com Au na superfície durante aquecimento à vácuo e que o grau de enriquecimento na superfície pode também ser função do tamanho da partícula. Uma outra possibilidade desta combinação seriam as partículas metálicas encontrarem-se separadas uma das outras como em uma mistura física de sólidos monometálicos.

A miscibilidade mútua de Ir e Au é muito limitada, sendo a solubilidade do Ir em Au líquido menor que 1 mol% e do Au em Ir líquido menor que 2 mol% (ELLIOTT, 1965). Entretanto, levando em conta os resultados de adsorção de hidrogênio deste trabalho, não se pode ter a confiança de que os catalisadores de Ir-Au se apresentem numa fase metálica simples. Uma razão para acreditar que as partículas metálicas coexistam em mais do que uma fase metálica é suportada no aumento da adsorção de H<sub>2</sub> evidenciado para os catalisadores impregnados sucessivamente em relação aos catalisadores monometálicos conforme ilustrado na Figura 3.3.

Através da Figura 3.3 pode-se observar uma diminuição da quantidade de hidrogênio adsorvido dos demais catalisadores em relação aos catalisadores coimpregnados quando se diminui o teor de Ir.



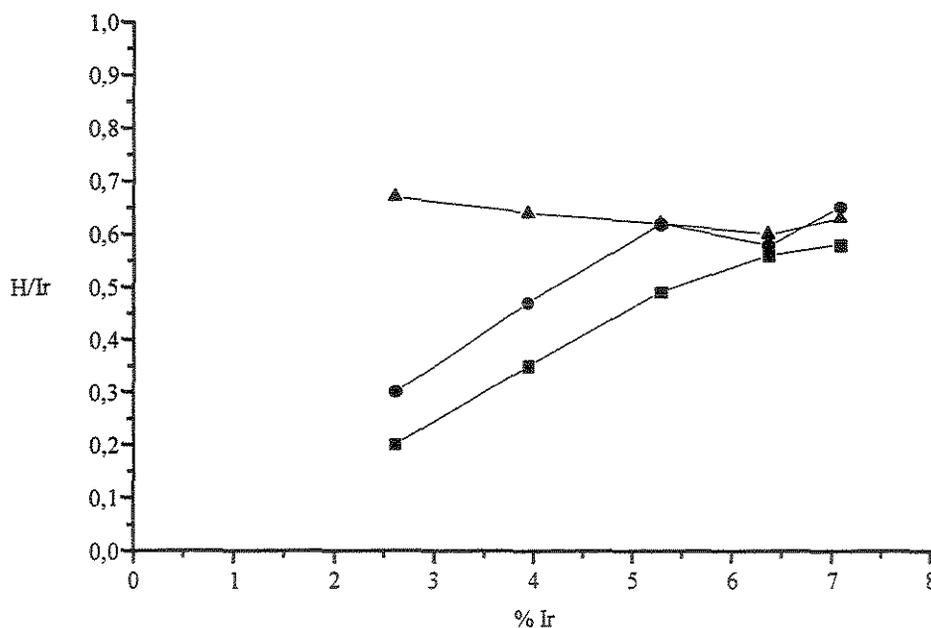


Figura 3.3 – Variação na razão H/Ir nos catalisadores de Ir e Au. Onde: ▲ - Catalisador Coimpregnado; ● - Catalisador Impregnado Sucessivamente; ■ - Catalisador Monometálico.

De acordo com a Figura 3.3 nota-se também que para as amostras com conteúdo de Ir superior ou igual a 6,37% em massa, os valores da razão H/Ir entre os catalisadores preparados pelos diferentes métodos são aproximadamente equivalentes. Porém, abaixo de 5,29% de Ir em massa observa-se uma diferença acentuada entre os valores da razão H/Ir dos sólidos preparados por coimpregnação e por impregnação sucessiva. Por outro lado, uma comparação entre os catalisadores impregnados sucessivamente e os monometálicos nos leva a concluir que a introdução do Au aumentou a quantidade de hidrogênio adsorvido.

Enquanto os catalisadores preparados por coimpregnação apresentaram valores da razão H/Ir praticamente constantes em toda a faixa de conteúdo de Ir, os catalisadores monometálicos e impregnados sucessivamente contendo quantidade de Ir abaixo de 5,29% apresentaram valores de H/Ir que diminuíam conforme diminuía-se o conteúdo de Ir e a diferença em relação aos catalisadores coimpregnados se tornou mais acentuada nesta faixa.

CUNHA, (1995) observou que os catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram uma diminuição da razão H/Ir quando o conteúdo de Ir variava de 4% a 1%, este fenômeno foi atribuído ao fato de que em catalisadores contendo uma porcentagem baixa de Ir ocorre uma possível adsorção dos íons metálicos situados na entrada dos poros da alumina durante a impregnação, promovendo então uma distribuição não uniforme de partículas nos poros do suporte.

O tamanho médio das partículas dos catalisadores Ir/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido pelos experimentos envolvendo quimissorção de hidrogênio variou entre 1,7 e 5,0 nm, sendo que o diâmetro da partícula de Ir aumentou com a diminuição da quantidade de Ir nos sólidos, notando-se que ao contrário de se observar um crescimento do diâmetro das partículas a medida em que se aumentava o teor de Ir, o que se acabou observando foi justamente o contrário. O cálculo do diâmetro das partículas de Ir foi feito através da correlação de BOUDART e MARIADASSOU, (1984) (ver Apêndice C). Esse resultado está em concordância com os resultados obtidos pela difração de raio-X uma vez que não foi possível a visualização de picos referentes à partículas de Ir nos catalisadores preparados.

Em resumo, os catalisadores bimetálicos apresentaram uma maior quantidade de hidrogênio quimissorvido de que em relação aos catalisadores monometálicos. Entre os catalisadores bimetálicos, os preparados por coimpregnação apresentaram maior quantidade de hidrogênio quimissorvido do que em relação aos catalisadores impregnados sucessivamente, com exceção ao catalisador CO8Ir:1Au.

### 3.3 O Calor Isostérico de Adsorção de Hidrogênio

O calor isostérico de adsorção foi obtido da inclinação das isósteres obtidas no gráfico  $\ln P_{H_2} \times 1/T$  (Figura 3.6) num grau de cobertura constante, de acordo com a equação de Clausius-Clapeyron, onde  $P_{H_2}$  é a pressão de hidrogênio, T é a temperatura de adsorção em K, R é a constante universal dos gases ideais.

A partir das análises em aparelho volumétrico MICROMETRICS modelo ASAP 2010C obteve-se isotermas de volume adsorvido ( $V_a$  -g/cm<sup>3</sup> CNTP) versus pressão (P-kPa)

e pelo método de Splines obteve-se valores de  $V_a$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$  CNTP) para cada uma das pressões desejadas, mostradas na Figura 3.4.

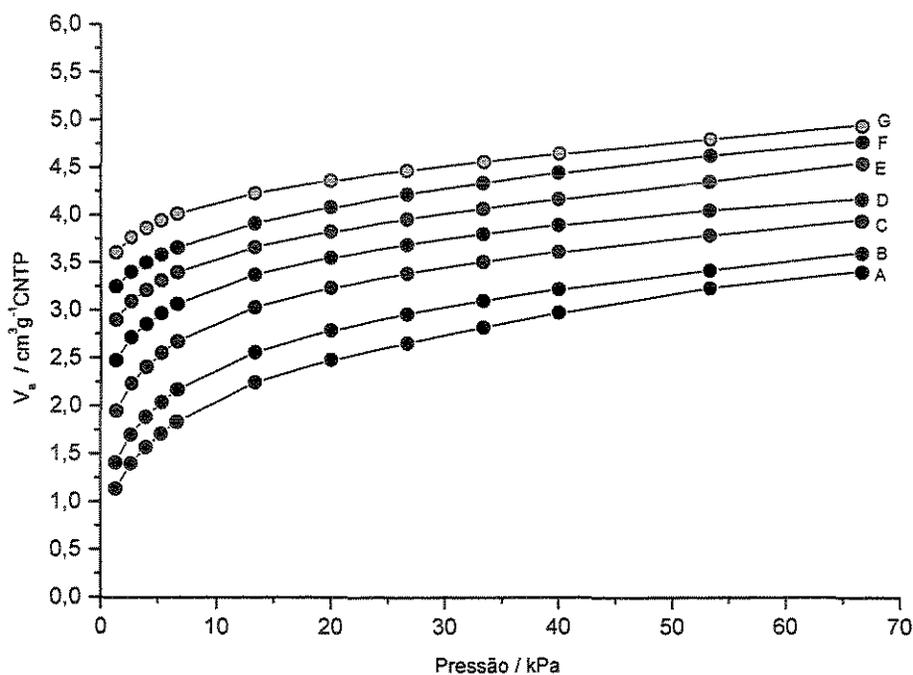


Figura 3.4 – Isotermas de adsorção de hidrogênio para o catalisador 8Ir:1Au coimpregnado. Onde: (A) 600 K; (B) 560 K; (C) 510 K; (D) 460 K; (E) 410 K; (F) 360 K; (G) 310 K.

A partir dos dados da isoterma de  $V_a$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$  CNTP) versus  $P$ (kPa) obteve-se o grau de cobertura para as diferentes temperaturas de análise obtidas. O grau de cobertura é a razão entre o valor do volume adsorvido encontrado para cada catalisador e o volume da monocamada. A seguir nas Tabelas III.3 estão apresentados os valores dos graus de cobertura para o catalisador 8Ir:1Au e as respectivas isóbaras estão apresentadas na Figura 3.5.

Tabela III-3 Grau de cobertura em cada uma das temperaturas de análise para o catalisador 8Ir : 1Au coimpregnado com  $V_m=4,076 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

T(K)	660	560	510	460	410	360	310
P(k Pa)							
1,33	0,28	0,35	0,48	0,61	0,72	0,79	0,88
2,67	0,34	0,42	0,55	0,67	0,76	0,83	0,92
4,00	0,38	0,46	0,59	0,70	0,79	0,86	0,95
5,33	0,42	0,50	0,63	0,73	0,81	0,88	0,97
6,67	0,45	0,53	0,66	0,75	0,83	0,89	0,98
13,33	0,55	0,63	0,74	0,83	0,89	0,96	1,04
20,00	0,61	0,68	0,79	0,87	0,94	1,00	1,07
26,67	0,65	0,73	0,83	0,91	0,97	1,04	1,09
33,34	0,69	0,76	0,86	0,93	0,99	1,07	1,12
40,00	0,73	0,79	0,89	0,96	1,02	1,09	1,14
53,34	0,79	0,84	0,93	0,99	1,06	1,14	1,18
66,67	0,83	0,88	0,97	1,02	1,12	1,17	1,21

O dados do gráfico da Figura 3.5 são usados para gerar as isósteres referente a cada grau de cobertura. Neste trabalho foi, adotado o método de Spline como método para a determinação das respectivas temperaturas relacionadas a cada grau de cobertura selecionado para a obtenção de cada uma das isósteres representadas na Figura 3.6.

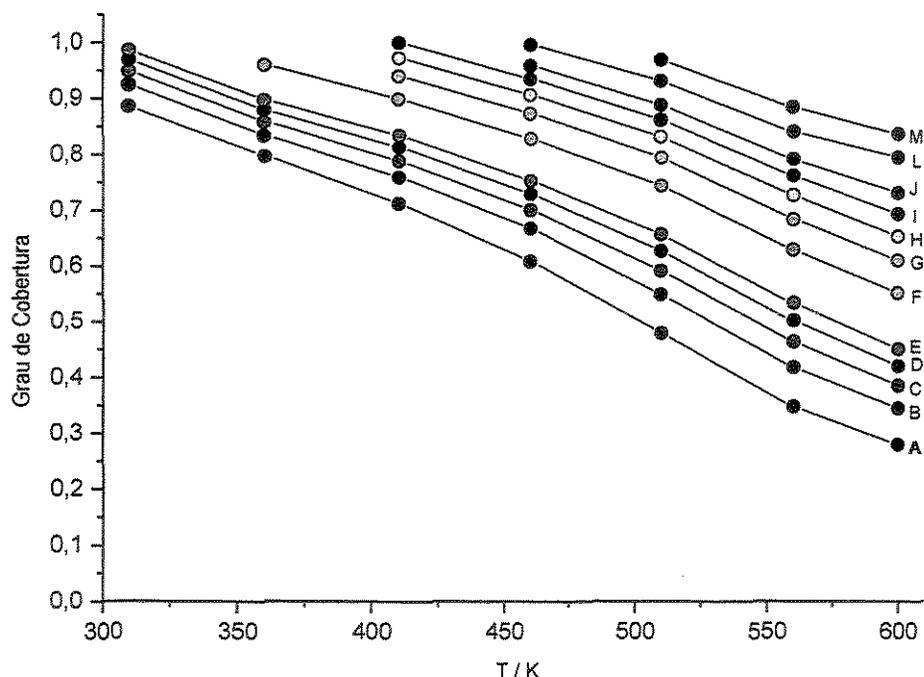


Figura 3.5 - Isóbaras derivadas das isotermas de adsorção a diferentes temperaturas para o catalisador CO 8Ir:1Au. Onde: (A) 1,33 kPa; (B) 2,67 kPa; (C) 4,00 kPa; (D) 5,33 kPa; (E) 6,67 kPa; (F) 13,33 kPa; (G) 20,00 kPa; (H) 26,67 kPa; (I) 33,34 kPa; (J) 40,00 kPa; (L) 53,34 kPa; (M) 66,67 kPa.

Das isósteres obtidas pelo gráfico de  $\ln P$  versus  $1/T$  da Figura 3.6 obteve-se o calor isostérico pela inclinação de cada uma das isósteres por ajuste de uma reta, porém as isósteres nem sempre se aproximam de uma reta (DULAURENT et al., 2000). Deste modo foi obtido a variação do calor isostérico em função do grau de cobertura, como representado pela Figura 3.7.

O valor do calor isotérico de adsorção é significativamente afetado por imprecisões experimentais. Por exemplo, uma mudança no calor isostérico da ordem de aproximadamente  $\pm 5 - \pm 8 \text{ kJmol}^{-1}$  é observada considerando uma variação de  $\pm 2 \text{ K}$  na temperatura (DULAURENT et al., 2000)

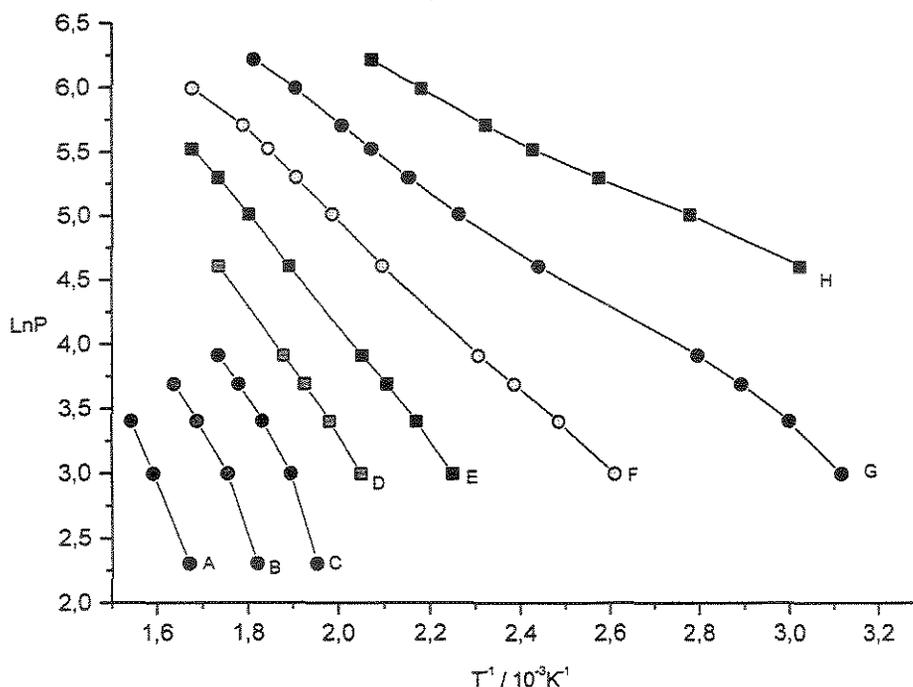


Figura 3.6 – Representação das Isótermas para o catalisador CO 8Ir1Au, com graus de cobertura iguais a: (A) 0,3; (B) 0,4; (C) 0,5; (D) 0,6; (E) 0,7; (F) 0,8; (G) 0,9; (H) 1,0.

A Figura 3.7 mostra uma diminuição aproximadamente linear do calor isostérico em função do grau de cobertura. A medida que aumenta o grau de cobertura da superfície do Ir o calor isostérico de adsorção decresce de  $73,8 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $\theta = 0,3$ ) para  $13,8 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $\theta = 1,0$ ).

A diminuição do calor isostérico de adsorção com o aumento do grau de cobertura é observado para vários metais nobres. TRACY e PALMBERG, (1969) na investigação de adsorção de CO em Pd (100) notaram que o calor isostérico de adsorção decrescia com o aumento da cobertura, porém diminuía bruscamente com a distância entre as moléculas de CO tornando menores as forças de ligação entre Pd e CO.

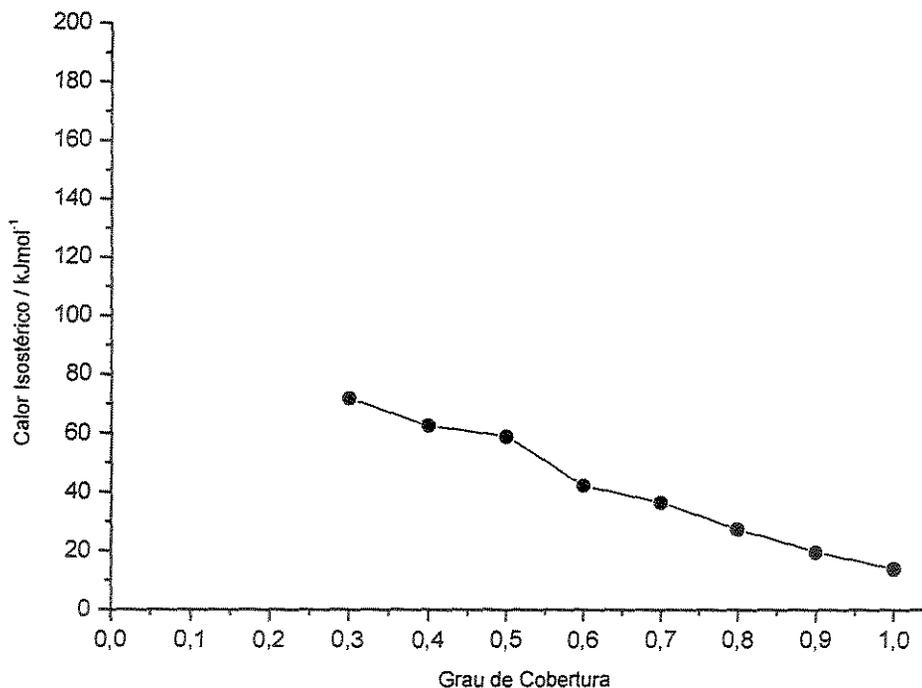


Figura 3.7 - Variação do Calor Isotérico de adsorção em função do grau de cobertura para o catalisador CO 8Ir 1Au.

Extrapolando por um ajuste exponencial da curva da Figura 3.7 para cobertura de  $\theta = 0$  obtém-se um valor de aproximadamente igual a  $168 \text{ kJmol}^{-1}$  o que está de acordo com os valores de ALVAREZ, (1999) e CLARK, (1974) os quais observaram para o catalisador Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  valores de 190 e  $175 \text{ kJmol}^{-1}$  respectivamente.

A Tabela III.4 revela os valores de calor isotérico determinados para diferentes graus de cobertura para os catalisadores preparados. Baixos valores de calor isotérico ocorrem após completa a monocamada com valor entre 13,8 e 22,8 kJ/mol, podendo ser atribuído a uma fraca adsorção molecular no Ir. GUIL et al., (1998) em estudos de variação do calor de adsorção de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  em catalisadores de Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Ir/ $\text{SiO}_2$  por técnicas de adsorção microcalorimétricas evidenciou que para altos valores de grau de cobertura o valor de calor isotérico foi da ordem de 17-18 kJ/mol.

Tabela III.4 Calor Isostérico de adsorção para os catalisadores Ir-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para diferentes graus de cobertura.

Catalisador	Grau de Cobertura da Superfície						
	0,0	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
CO 8Ir : 1Au	167,8	59,0	42,2	36,5	27,4	19,6	13,8
CO 4Ir:1Au	136,2	56,1	47,3	40,5	31,6	20,6	17,1
CO 2Ir : 1Au	166,5	49,5	49,0	41,4	34,9	21,8	18,6
CO 1Ir : 1Au	172,6	54,8	47,8	40,4	31,9	22,4	16,1
CO 1Ir : 2Au	164,9	54,2	55,4	50,2	41,6	27,2	22,1
IS 8Ir : 1Au	139,2	48,0	41,7	31,4	23,4	19,4	10,4
IS 4Ir : 1Au	110,6	47,8	43,9	38,4	32,2	24,6	20,2
IS 2Ir : 1Au	112,0	45,0	40,7	40,3	32,2	22,0	22,6
IS 1Ir : 1Au	151,9	53,0	48,5	44,8	30,9	22,9	22,8
IS 1Ir : 2Au	104,5	-	39,1	32,8	27,9	20,9	21,3
7,09% Ir	196,2	-	45,9	41,9	33,5	26,7	18,4
6,37% Ir	107,9	45,44	39,5	34,2	27,9	20,9	19,3
5,29% Ir	120,7	50,8	43,7	36,3	28,1	22,5	19,9
3,95% Ir	106,7	46,7	39,1	35,6	28,0	22,9	21,3
2,62% Ir	165,6	-	46,5	35,2	29,0	24,12	-

A diminuição do calor isostérico com o aumento do grau de cobertura das superfícies dos átomos de Ir pode estar associada a força repulsiva se opondo a aproximação entre átomos de hidrogênio quimissorvidos. Tal energia de repulsão entre espécies adsorvidas atua com mais intensidade a medida que a superfície de Ir se torna progressivamente mais ocupada (ANDREW, 1967). Possivelmente, os sítios ativos situados em degraus da superfície do catalisador são preenchidos primeiros e quando todos estes estiverem saturados, a adsorção continua nos sítios situados em terraços onde a ligação é mais fraca.

Quando da combinação de um metal do grupo VIII com um metal do grupo IB da tabela periódica a formação de partículas grandes de átomos ativos é inibida. Porém este não é o único modo como os componentes das ligas influenciam um ao outro. É possível, em princípio, que os átomos do grupo VIII promova aos átomos vizinhos IB maior atividade como por exemplo por suprimento de hidrogênio pelo efeito *spillover*, ou pelo menos as propriedades de átomos individuais do grupo VIII devem mudar quando estes estão dispersos em uma matriz de um metal do grupo IB.

Em ligas de metais do grupo VIII com um do grupo IB há enfraquecimento da força de ligação nas vizinhanças do metal do grupo VIII (PONEC, 1979). Em princípio, isto influencia as propriedades de quimissorção com conseqüente diminuição da energia de ligação H - Ir com o aumento da cobertura da superfície.

No caso de ligas pode ocorrer também uma modificação na estrutura eletrônica com o estreitamento da banda d de um dos metais, o que promoveria a diminuição da sobreposição dos orbitais quando as posições da vizinhança deste metal são ocupadas pelo um átomo da liga. Este efeito conduziria a um aumento na densidade local de estados alterando suas propriedades catalíticas. O acúmulo de um dos componentes na superfície é conduzida no sentido de se atingir um estado de mais baixa energia na superfície do sistema. Os metais podem também formar partículas bimetálicas onde os metais se distribuírem uniformemente no interior dessas partículas.

A diminuição do calor isostérico sugere uma maior interação entre os metais possivelmente pela deposição do Au sobre os sítios de Ir (ALVAREZ, 1999). Porém de acordo com a Figura 3.8, nota-se que nos catalisadores Ir-Au / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a adição do Au

aparentemente não promove diminuição do calor isostérico de adsorção de hidrogênio a medida que o conteúdo de Au aumenta na série dos catalisadores coimpregnados.

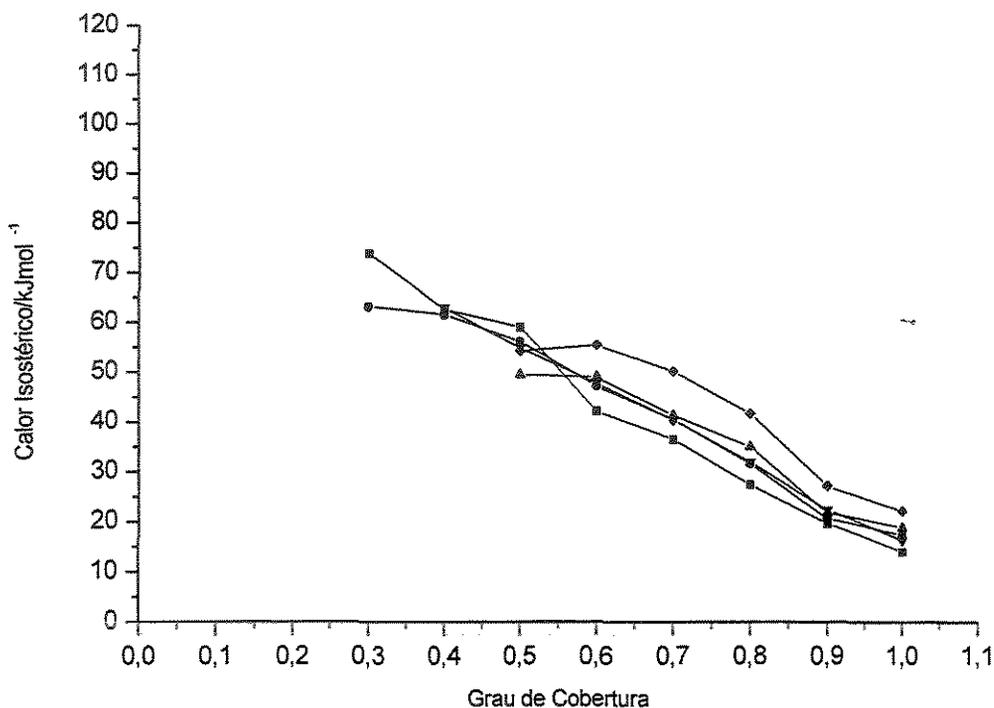


Figura 3.8 - Variação do Calor Isostérico de adsorção em função do grau de cobertura para os catalisadores coimpregnados. Onde: ▲ CO1Ir:2Au; ● CO 8Ir: 1Au; ■ CO 4Ir :1Au ▼ CO 1Ir:1Au; ◆ CO 2Ir: 1Au.

A Figura 3.9 revela o resultado do calor isotérico de adsorção de hidrogênio por extrapolação  $\theta = 0$ . No gráfico pode-se observar que o calor isostérico dos catalisadores preparados por coimpreganação foi maior em relação aos preparados por impregnação sucessiva em todas as amostras. Tal fato pode ser atribuído ao aumento da adsorção de  $H_2$  nos catalisadores preparados por coimpregnação comparado com aqueles preparados pelo método sucessivo, sugerindo que o Au provocou encobrimento das partículas de Ir.

Levando-se em conta os dados dos catalisadores coimpregnados de Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ALVAREZ, (1999) observa-se que houve uma diminuição do calor isotérico.

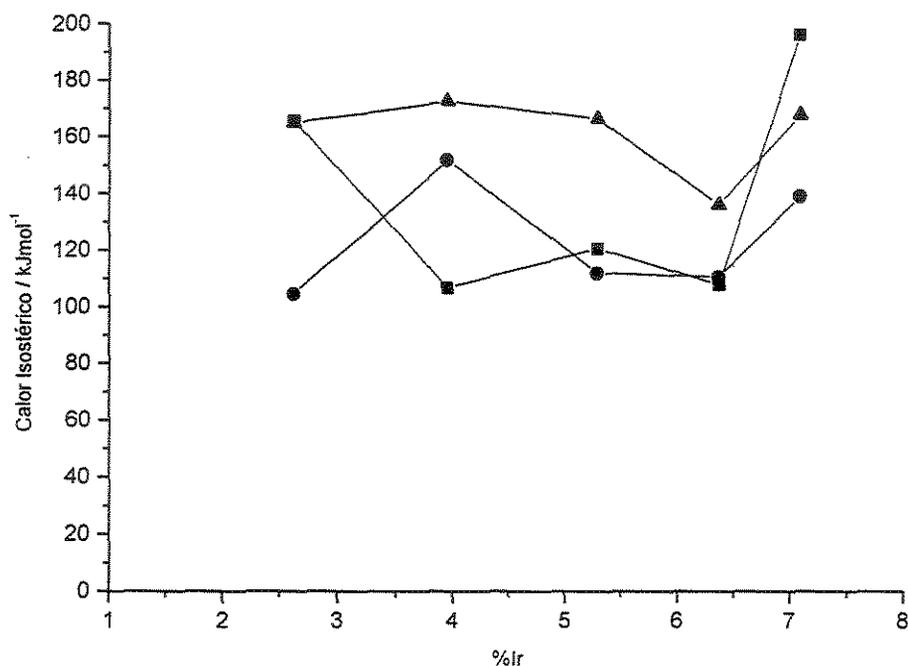


Figura 3.9 - Variação do Calor Isotérico de adsorção em função do conteúdo de Ir para os catalisadores preparados. Onde: ▲ - Catalisador Coimpregnado; ● - Catalisador Impregnado Sucessivamente; ■ - Catalisador Monometálico.

Um ajuste dos dados das isotermas de adsorção de hidrogênio nas várias temperaturas de análise do calor isotérico de adsorção do hidrogênio para uma isoterma de Freundlich torna possível a obtenção de valores de  $\Delta G^0$ , ou seja da variação da energia livre de Gibbs nas condições padrões para os graus de cobertura 0 e 1. A expressão da isoterma de Freundlich segundo BOUDART e MAIADASSOU, (1984) assume a seguinte forma:

$$\theta = \frac{\gamma \cdot (K_1^0)^\gamma}{[\exp(\gamma \cdot f)] - 1} \frac{\pi}{\sin(\gamma \pi)} [A]^\gamma = a \times P_{H_2}^\gamma$$

onde  $K_1^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_0^0}{RT}\right)$  é a constante de equilíbrio de adsorção de hidrogênio, que depende do  $\Delta G^0|_{\theta=0}$ , que é a energia livre de Gibbs nas condições padrões no grau de cobertura da superfície igual a zero;  $f = \frac{\Delta G^0|_{\theta=1} - \Delta G^0|_{\theta=0}}{RT}$  e  $\gamma$  é o coeficiente de distribuição. Os valores de  $\Delta G^0|_{\theta=0}$  foram obtidos através do ajuste por potências das curvas  $\theta$  vers  $P_{H_2}$ . Cada uma das curvas possuem a forma geral  $\theta = \text{const} \times P_{H_2}^\gamma$ . O ajuste por potencia das curvas de cada um dos catalisadores em cada temperatura de análise do calor isostérico de adsorção do hidrogênio forneceu os valores de  $a$  e  $\gamma$ . Da regressão não linear desses dados, através do programa POLYMATH, obteve-se os valores de  $\Delta G^0|_{\theta=0}$  e  $\Delta G^0|_{\theta=1}$ . O gráfico da Figura 3.10 revela o comportamento de  $\Delta G^0|_{\theta=0}$  em relação a porcentagem de Ir para os todos os catalisadores preparados.

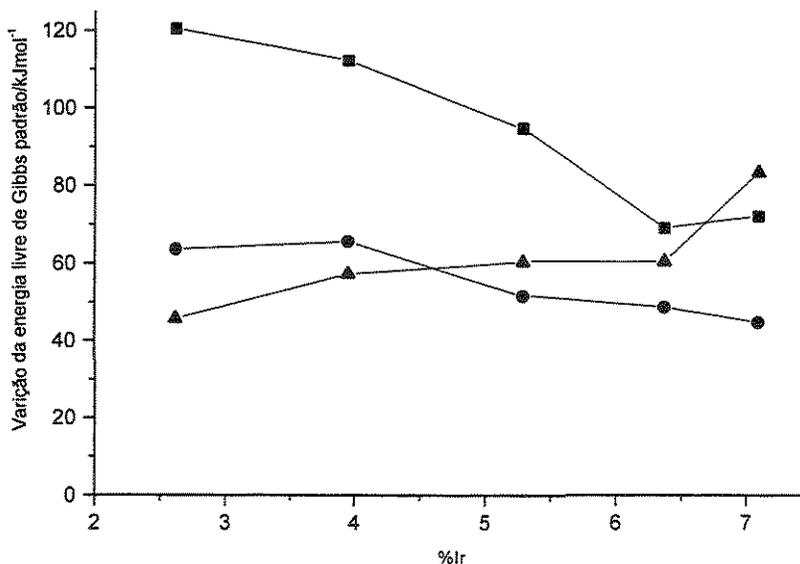


Figura 3.10 – Variação da energia livre de Gibbs padrão no grau zero de cobertura em relação a quantidade de Ir nos catalisadores. Onde: ▲ - Catalisador Coimpregnado; ● - Catalisador Impregnado Sucessivamente; ■ - Catalisador Monometálico.

O gráfico da Figura 3.10. revela uma variação da energia livre de Gibbs no grau de cobertura zero para os catalisadores monometálicos de  $120 \text{ kJmol}^{-1}$  a  $72 \text{ kJmol}^{-1}$ . Para os catalisadores bimetálicos, observa-se que a adição do Au promoveu realmente modificação do comportamento do Ir. Mudanças nas propriedades de adsorção observadas com a adição de um metal ao outro pode ser explicado pelo efeito geométrico ou de diluição, explicando-se as diferenças na reatividade da superfície em termos da mudança da concentração de vários sítios metálicos na superfície. Pode-se levantar a possibilidade da existência de Au se depositando no topo da camada superficial sobre o Ir. Levando em conta ainda a relação entre os dados da Tabela III.2 com o gráfico da Figura 3.10, pode-se considerar que para os catalisadores monometálicos a energia livre de Gibbs está sendo influenciada fundamentalmente pelo diâmetro da partícula metálica, uma vez que a energia livre diminui conforme ocorre a diminuição do diâmetro da partícula.

### 3.4 - A Hidrogenólise do Metilciclopentano (MCP)

A atividade catalítica diminuiu drasticamente durante a reação no período entre 5 e 60 minutos de reação (Figura 3. 11). Essa desativação pode ser atribuída à formação de coque, muito provavelmente proveniente da polimerização de intermediários de reação nos sítios ácidos da alumina. A taxa de giro (TOR) foi medida nos pontos experimentais correspondentes aos primeiros 5 minutos de reação. Estes resultados estão de acordo com àqueles obtidos por KRAMER, (1983) que realizou estas medidas de modo similar e constatou grande queda da ativada do catalisador.

Os dados também estão de acordo com ESPINOSA et al., (2000) nos estudos para catalisadores Pt-Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  onde todos os catalisadores desativaram durante a corrida, fato que foi atribuído ao acúmulo de resíduos carbonáceos na superfície do catalisador. A formação de coque pode ser considerada a causa de desativação mais frequente nas reações envolvendo substâncias orgânicas sobre catalisadores sólidos ácidos ou bifuncionais, ocorrendo bloqueio dos sítios ativos ou até mesmo obstrução do interior da estrutura porosa do suporte (KARGE, 1991).

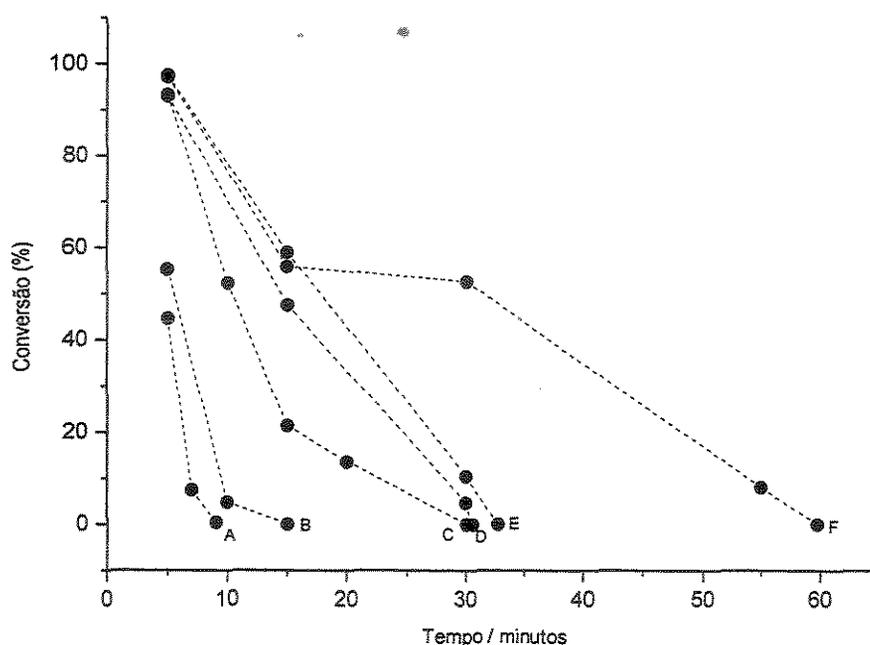


Figura 3.11 – Conversão do metilciclopentano em função do tempo para os catalisadores coimpregnados. Onde (A) CO1Ir:4Au; (B) CO1Ir:2Au; (C) CO 1Ir:1Au; (D) CO 2Ir:1Au; (E) CO 4Ir:1Au; (F) CO 8Ir:1Au.

O aumento do conteúdo de Au acarretou uma desativação mais severa dos catalisadores, em concordância com FOGER, (1980) em estudos envolvendo catalisadores de Ir-Au/aerosil empregados em reações de hidrocarbonetos alifáticos. Metais do grupo IB da tabela periódica reduzem a atividade de metais do grupo VIII na reação de hidogenólise de alcanos (PONEC e SACHTLER, 1972). PONEC e JONGSTE, (1988) em estudos de espectroscopia eletrônica consideraram que o efeito da adição de Au a um metal do grupo VIII é puramente geométrico, já BURCH, (1991) considera que não há efeito geométrico desacompanhado de efeito eletrônico.

A desativação dos catalisadores obedeceu a uma lei cinética de primeira ordem que neste trabalho foi definida segundo FOGLER (1992) de acordo com a função  $a=e^{-bt}$ , como pode ser visualizados na Tabela III.5 a seguir:

Tabela III.5 Coeficientes de Desativação  $\beta$  [minuto<sup>-1</sup>]

Catalisador	Coimpregnado	Sucessivo	Monometálico
8Ir:1Au	0,0479	0,0482	0,0768
4Ir:1Au	0,0913	0,0610	0,1425
2Ir:1Au	0,1228	0,1401	0,2663
1Ir:1Au	0,1336	0,4053	0,1565
1Ir:2Au	--	0,4016	--

Onde  $a$  é a atividade do catalisador definida como a razão entre a taxa de reação no tempo  $t = t$  (tempo transcorrido de reação) e a taxa de reação no tempo  $t = 5$  minutos de reação. Assim, foi observado completa desativação dos catalisadores durante 60 minutos de reação contínua, em concordância com KRAMER, (1984). A constatação da presença de coque nas amostras desativadas se deu por ensaios de regeneração com 3 fluxos intercalados de He (20 minutos) com O<sub>2</sub> (5 minutos) a 600K, com posterior redução do catalisador a 600 K e reação. Constatou-se que o catalisador readquiria mesma atividade catalítica quando comparados com resultados dos respectivos catalisadores frescos. Registrou-se a formação de CO<sub>2</sub> por cromatografia, não sendo observada a formação de água durante a regeneração, o que indica uma formação de coque pobre em hidrogênio na superfície do catalisador.

Os principais produtos obtidos foram o 2-metilpentano (2-MP) e 3-metilpentano. Estes dados estão em concordância com os experimentos realizados por KARPINSKI e CLARKE, (1974) em reações de alcanos com catalisadores de Ir-Au. Estes autores registraram que, diferentemente da Pt, a reação de hidrogenólise do metilciclopentano sobre catalisadores de Ir fornece um mecanismo exclusivamente seletivo. A proporção de alcanos de baixa cadeia carbônica (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) nos testes catalíticos pode ser considerada desprezível, sendo constatados em grande parte nos primeiro 10 minutos de reação numa faixa de 1-2%, o que indica que a interferência de reações secundárias tal como craqueamento apresentaram pouca relevância. A razão entre os produtos de reação 2-MP/3-MP foi aproximadamente igual a 2,1 para qualquer tempo de reação e composição de Ir no

catalisador. Além disso, o Au não apresentou nenhuma influência sobre esta razão (Figura 3. 12).

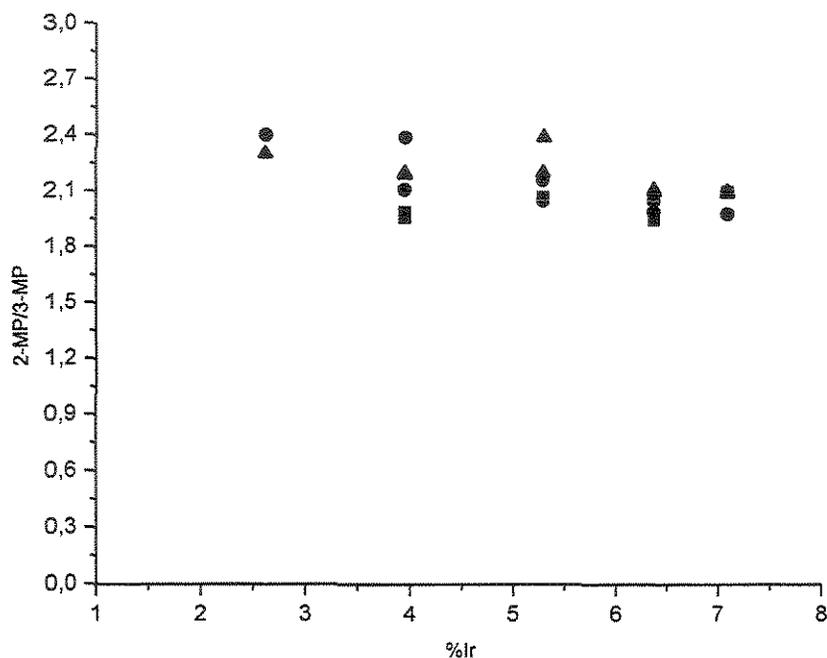


Figura 3.12 – Razão 2-metilpentano/ 3-metilpentano obtida nos testes catalíticos realizados para os catalisadores durante as medidas realizadas entre os primeiros 30 minutos de reação. Onde: ▲ - Catalisador Coimpregnado; ● - Catalisador Impregnado Sucessivamente; ■ - Catalisador Monometálico.

Pode-se então considerar que houve predominância de um mecanismo cíclico seletivo onde são formados principalmente 2-MP e 3-MP. Uma vez que as ligações na cadeia carbônica não são energeticamente equivalentes, pode-se atribuir a tal mecanismo aos sítios de borda de acordo com BARRON, (1966). Uma possível explicação é que superfícies de partículas com baixos índices de Miller, isto é (100), (111), (110) a tensão do anel é sempre a mesma para um dado plano, dessa forma a taxa de quebra de ligação será sempre a mesma para um dado plano. Já em partículas com índices de Miller altos (993) há uma desordenação generalizada e cada anel formado terá uma tensão diferente do outro e portanto a taxa de quebra de ligação C-C do anel é diferente para cada sítio (BARRON, 1966).

A reação se comportou como insensível a estrutura estando de acordo com DAUSCHER (1987), apesar de existir controvérsias em relação a grandeza de variação da taxa de giro para a atribuição de sensibilidade ou insensibilidade. Se levarmos em conta a maior diferença dos valores obtidos entre os catalisadores empregados na reação de hidrogenólise do metilciclopentano observa-se na Tabela III.6 os valores de  $1,10 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $4,45 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . De acordo com BOUDART, (1969) que classificou as reações como sendo sensíveis e não sensíveis a estrutura considerou que para uma reação ser sensível a estrutura esta deve apresentar uma variação na taxa de giro de pelo menos 10 vezes.

Tabela III.6 – Taxa de Giro (TOR) obtidos da Reação de Hidrogenólise do Metilciclopentano para o tempo de 5 minutos de reação.

Catalisador	$V_0/10^{+18}$ moléculas De MCP $\text{s}^{-1} \text{gcat}^{-1}$	$N_s/10^{+19}$ Sítios $\text{g.cat}^{-1}$	TOR/ $10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
CO 8Ir : 1Au	2,15	13,96	1,54
CO 4Ir : 1Au	2,13	11,95	1,79
CO 2Ir : 1Au	2,04	10,30	1,98
CO 1Ir : 1Au	2,06	7,92	2,61
CO 1Ir : 2Au	1,53	5,53	2,76
IS 8Ir:1Au	2,07	14,43	1,44
IS 4Ir : 1Au	1,86	11,60	1,61
IS 2Ir : 1Au	1,65	8,44	1,96
IS 1Ir : 1Au	1,51	5,79	2,60
IS 1Ir : 2Au	0,71	2,43	2,93
7,09 % Ir	1,97	12,92	1,53
6,37% Ir	1,74	11,09	1,57
5,29 % Ir	0,88	8,04	1,10
3,95 % Ir	1,10	4,62	2,38
2,62 % Ir	0,73	1,65	4,45

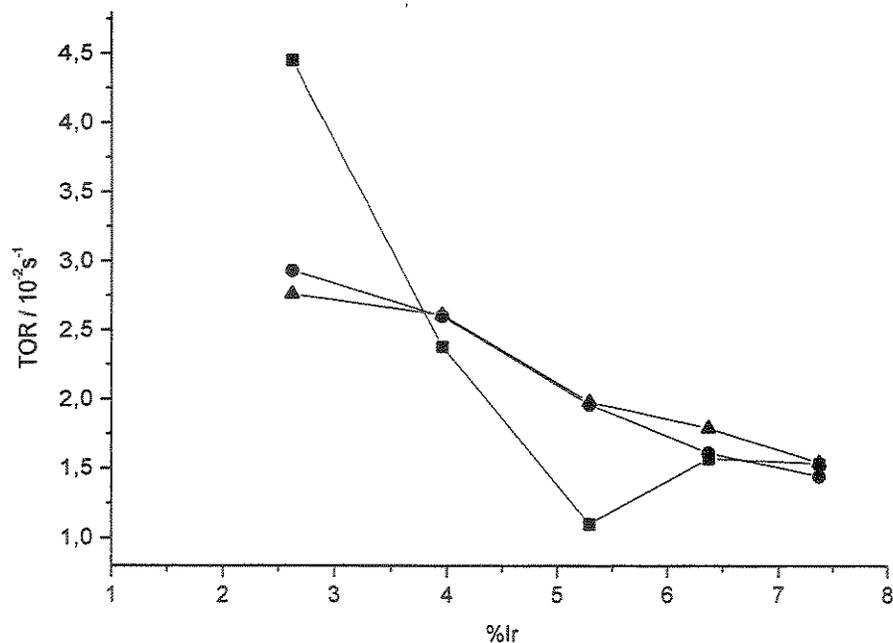


Figura 3.13 -Variação da taxa de Giro com o conteúdo de Ir nos catalisadores. Onde: ▲ - Catalisador Coimpregnado; ● - Catalisador Impregnado Sucessivamente; ■ - Catalisador Monometálico.

Segundo os resultados apresentados na Figura 3.13, nota-se que a taxa de giro tanto para os catalisadores bimetalícos como para os catalisadores monometalícos aumentou com a diminuição do teor de Ir. O aumento da taxa de giro com adição de Au em reações insensíveis a estrutura também já foi anteriormente observado para catalisadores de Pd-Au por LAM et al., (1979). Os catalisadores bimetalícos preparados por coimpregnação e impregnação sucessiva apresentam valores de taxa de giro praticamente semelhantes. Para os catalisadores monometalícos nota-se um afastamento em relação ao valores de taxa de giro dos catalisadores bimetalícos, principalmente para o catalisador contendo 2,62% de Ir. Considerando os respectivos valores de diâmetro de partículas apresentados na Tabela III.2, o que ocorre sobretudo para os catalisadores monometalícos é um aumento da taxa de giro com o aumento do diâmetro da partícula. A variação da taxa de giro de é conduzida principalmente por alterações eletrônicas em partículas metálicas pela interação metal-suporte (STAKHEEV, 1999). O efeito do suporte sobre as partículas metálicas se torna

mais evidente quando da diminuição do diâmetro da partícula metálica. Os suportes ácidos, como a alumina gama, promovem mudança eletrônica principalmente dos átomos metálicos arranjados próximos a sua superfície, como resultado a densidade de elétrons próxima da superfície do suporte aumenta enquanto que os átomos metálicos arranjados em posição oposta ao suporte se tornam eletrodeficientes. Uma comparação entre os catalisadores impregnados sucessivamente e os catalisadores monometálicos revela que a adição do Au promoveu uma mudança na taxa de giro de reação. Tal comportamento reforça então a possibilidade de que a adição de Au nos sólidos monometálicos compensou um possível efeito do suporte sobre as partículas de Ir através do aumento da densidade de elétrons nas regiões vizinhas do Ir o qual outrora apresentava-se eletrodeficiente pelo efeito de interação com o suporte.

A taxa de giro para estes catalisadores está de acordo com ALVAREZ, (1999) quando o teor metálico do Au está situado entre 1-2 % do teor metálico total, em catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 8% de teor metálico. RIBEIRO et al., (1997) sugeriram que catalisadores metálicos suportados com tamanhos de partículas menores a 2nm podem apresentar uma queda na taxa de reação devido a presença da forte interação entre metal-suporte. Segundo CHE e BENNETT, (1989) consideraram que caso existam diferenças significativas de TOR, estas devem existir para valores de diâmetro de partículas abaixo e acima de 2,0 nm, por ser em torno deste diâmetro que surgem na estrutura das partículas metálicas.

Por outro lado, a possibilidade de que as partículas metálicas não reduzidas nos catalisadores de Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possam ter interferido no valor da taxa de giro pode ser considerada mínima, já que o Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontra-se reduzido a 473 K (HUANG et al., 1989). Já no caso do Au, a presença de partículas metálicas de Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são obtidas após a secagem a 383 K e a redução completa ocorre a 473 K (BASSI et al., 1980). Isto pode sugerir que os catalisadores bimetálicos Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados pelas técnicas de coimpregnação e impregnação sucessiva estão reduzidos.

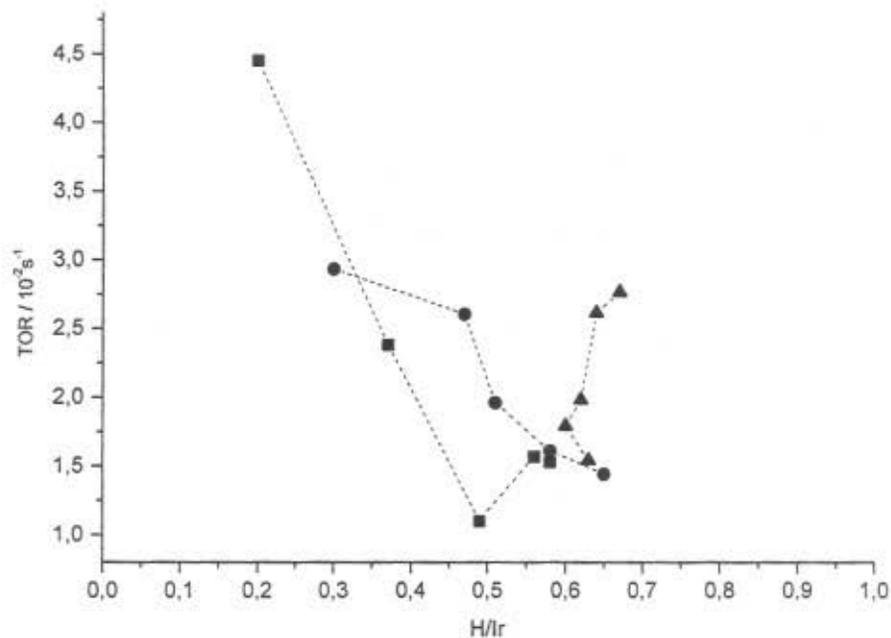


Figura 3.14 – Comportamento da taxa de giro inicial da reação de hidrogenólise do metilcilopentano a 457K ( $P_{H_2} = 95,33$  kPa) em função da razão H/Ir dos catalisadores Ir-Au/ $Al_2O_3$ . Onde: ▲ - Catalisador coimpregnado; ● - Catalisador Impregnado Sucessivamente; ■ - Catalisador monometálico.

Pelo gráfico da Figura 3.14 nota-se que para os catalisadores impregnados sucessivamente a taxa de giro diminui com o aumento da razão H/Ir, o mesmo acontece para os catalisadores monometálicos com exceção as amostras 3,95% Ir e 2,62 % Ir. As variações na taxa de giro estão ligadas fundamentalmente ao parâmetro morfologia espessura. As condições de redução são particularmente importantes, já que elas afetam fortemente a distribuição final de partículas metálicas e altas temperaturas de redução favoreceram uma coalescência das partículas.

### 3.5 - A Variação do Calor Isostérico de adsorção do hidrogênio com o TOR

O calor isostérico de adsorção é um efeito global que contempla várias contribuições, incluindo a energia de interações mútuas tanto atrativas como repulsivas entre as moléculas durante o processo de adsorção, bem como é resultado de diferenças entre a energia de ligação entre o metal e o hidrogênio e da ligação hidrogênio – hidrogênio em fase gasosa (BEHM et al., 1981). A variação na energia de ligação entre o metal e o hidrogênio resultará em uma mudança no calor de adsorção e poderá resultar também numa mudança da taxa de giro de reação, sendo este um parâmetro característico a cada tipo de metal. BOUDART e MARIADASSOU, (1984) assumiram que a taxa de uma reação global pode ser obtida assumindo que os sítios ativos na superfície de um catalisador são termodinamicamente e cineticamente idênticos, podendo a taxa ser expressa pela seguinte relação:

$$v = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \prod (C_i)^{\alpha_i} \quad (1)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $C_i$  é a concentração do componente  $i$ ,  $\alpha_i$  a ordem da reação em relação ao componente  $i$ . A relação de Polany pode ser então, usada para comparar a energia de ativação da reação com o calor de adsorção de reação conforme a equação a seguir:

$$E = E^0 + \alpha \Delta H \quad (2)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de transferência que varia de 0 a 1. A combinação da equação de Polany com a equação da taxa, nos revela uma relação entre a velocidade e o calor de reação:

$$\ln v = A' - \frac{\alpha}{RT} \Delta H \quad (3)$$

onde  $A' = \ln A + \sum_i \alpha_i \ln C_i - \frac{E^0}{RT}$  e  $\Delta H$  é o calor de reação. Desse modo, por esta

expressão, pode-se avaliar a variação da taxa de giro de reação pelo calor isostérico de adsorção de hidrogênio em relação a um grau de cobertura. O gráfico da Figura 3.15 revela o comportamento da taxa giro em relação ao calor isostérico de adsorção de hidrogênio para um grau de cobertura igual a 0,7 determinados experimentalmente.

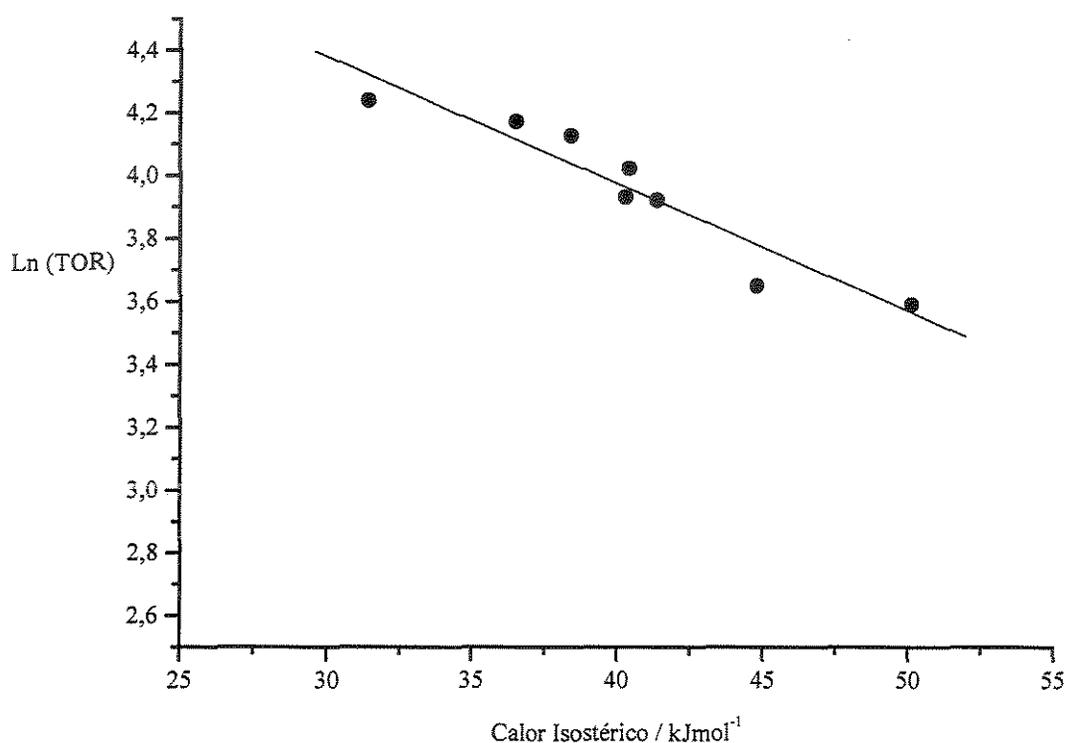


Figura 3.15 – Variação da Taxa de Giro em função do calor isostérico de adsorção de H<sub>2</sub> com o grau de cobertura igual a 0,7 para os catalisadores co-impregnados e impregnados sucessivamente.

De acordo com o gráfico da Figura 3.15 quando a superfície do catalisador encontra-se 70% encoberta, nos catalisadores coimpregnados e impregnados sucessivamente, uma correlação linear  $R = 0,95$  foi obtida. Foram desconsiderados os pontos referentes aos catalisadores CO 1Ir:1Au e IS1Ir:2Au por apresentarem maior desvio

da linearidade. O valor do coeficiente de transferência avaliado  $\alpha$  foi de 0,15 o que está em concordância com ALVAVAREZ, (1999) e os estudos de TEMKIN, (1957). Porém nenhuma garantia pode-se ter de que a adsorção do hidrogênio seja a etapa determinante da reação, a princípio o hidrogênio seria pelo menos um participante da etapa limitante da reação.

Uma avaliação da taxa de giro de reação pelo calor de reação também se torna possível pela equação (3). Considerando um caso especial de um processo estacionário em que os reagentes e produtos saem no estado padrão (298K e 1atm) e os termos de calor sensível são iguais a zero, o balanço de energia seria reduzido a  $Q=\Delta H$ , onde:

$$\Delta H = \sum_{\text{Produtos}} (n_i \times \Delta \hat{H}_{fi}^0) - \sum_{\text{Reagentes}} (n_i \times \Delta \hat{H}_{fi}^0) \quad (4)$$

De acordo com o formalismo BOC-MP, a entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) de uma espécie sobre uma superfície metálica em casos de adsorção forte, como a de hidrocarbonetos, onde há espécies com elétrons desemparelhados tais como CH, CH<sub>2</sub>, o calor assumiria o valor máximo:

$$Q_A = \frac{Q_A^2}{Q_A + D_A} \quad (5)$$

onde  $Q_A$  é o calor de adsorção da espécie A e  $D_A$  é a energia de dissociação da espécie A. De acordo com um dos mecanismos propostos por GAULT et al., (1981) a reação de hidrogenólise do metilciclopentano ocorreria pelo mecanismo cíclico seletivo levando a formação de 2-metilpentano e 3-metilpentano nas proporções de 2/3 : 1/3. Observou-se nos testes catalíticos esta proporção obtida entre estes compostos. Então a combinação da expressão (5) com a (4) levaria a:

$$\Delta H_C = \frac{\frac{2}{3} Q_C^2}{Q_C + D_{2-MP}} + \frac{\frac{1}{3} Q_C^2}{Q_C + D_{3-MP}} - \frac{Q_C^2}{Q_C + D_{MCP}} \quad (6)$$

onde  $Q_C$  é o calor de adsorção do carbono,  $D_{MCP}$  é a energia de dissociação do metilciclopentano,  $D_{2-MP}$  e  $D_{3-MP}$  é a energia de dissociação do 2-metilpentano e 3-

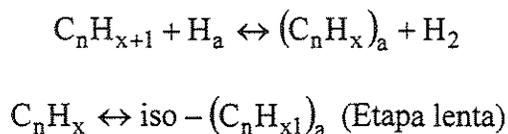
metilpentano, as quais foram consideradas iguais e representada por  $D_{MP}$ , então rearranjando os termos tem-se:

$$\Delta H_C = \frac{Q_C^2 \times (D_{MCP} - D_{MP})}{(Q_C + D_{MP}) \times (Q_C + D_{MP})} \quad (7)$$

onde  $\Delta H_C = \delta \times Q_H$ , onde  $\delta \cong 3$  de acordo com SHUSTOROVICH, (1990). Substituindo na equação (6) e rearranjando tem-se:

$$\Delta H_C = \frac{\delta^2 \times Q_H^2 \times (D_{MCP} - D_{MP})}{\delta^2 \times Q_H^2 + (D_{MP} + D_{MCP}) \times \delta \times Q_H + (D_{MP} - D_{MCP})} \quad (8)$$

A substituição do parâmetro  $\Delta H_C$  na equação (3) torna possível a avaliação da variação da taxa de giro pelo calor de reação por um gráfico semelhante ao da Figura 3.15. Para um grau de cobertura igual a 0,7 obtém-se um coeficiente de transferência ( $\alpha$ ) de aproximadamente 0,5, estando este em concordância com BOUDART e MARIADASSOU, (1984), revelando a princípio que a isomerização está presente na etapa limitante da reação. GAULT, (1981) em estudo de isomerização de hidrocarbonetos consideraram como etapa limitante da reação de hidrogenólise do metilciclopentano a isomerização de espécies altamente desidrogenadas conforme o esquema a seguir:



Porém se o hidrogênio não participa da etapa limitante da reação, então pelo menos deve existir uma dependência com relação a pressão de hidrogênio na reação. Este efeito direto pode ser interpretado em termos da competição na adsorção entre o hidrogênio e o hidrocarboneto reagente. Outra possibilidade seria o efeito indireto do hidrogênio, ou seja, a concentração de hidrogênio governaria a transformação de metal-H a metal-carbono-H e metal-carbono, para então ocorrer a dessorção dos produtos. Segundo LECLERCQ et al., (1977) a posição de uma quebra da ligação carbono-carbono de uma cadeia de alcano, expressa pelo valor de reatividade relativa  $\omega$ , é fortemente afetada pela pressão de hidrogênio. O hidrogênio também deve ser considerado como um dos fatores que controlam a desativação de catalisadores de reforma, como também a seletividade por

controle da quantidade de carbono. PARERA, (1995) observou que hidrocarbonetos depositados na superfície podem ser removidos após testes catalíticos sob diferentes pressões de hidrogênio.

Segundo BARTHOLOMEW, (1983) em reações envolvendo hidrocarbonetos onde ocorre a coadsorção do hidrocarboneto e do hidrogênio, ocorre inicialmente a ativação da ligação H-H e da ligação C-H para depois então ocorrer a ruptura da ligação C-C que é dependente pressão de  $H_2$  e do hidrocarboneto. Uma fraca adsorção de  $H_2$  estaria associada a uma alta energia de ativação para adsorção e desse modo a etapa limitante do processo seria a taxa de adsorção de hidrogênio e a concentração do complexo adsorvido na superfície seria baixa. Por outro lado uma forte adsorção de  $H_2$  estaria associada com uma baixa energia para adsorção e então a taxa de quebra do hidrocarboneto adsorvido seria a etapa limitante do processo, sendo a concentração do complexo alta na superfície.

## CAPÍTULO IV : Conclusões

Uma comparação dos difratogramas com as fichas do Banco de Dados de Difração de Pó do Joint Commite of Powder Diffraction Standard (JCPDS) 1996 revelaram a presença de picos relacionados a fase do Au , muito provavelmente consequência da etapa de preparação dos catalisadores. As partículas metálicas de Ir se distribuíram no suporte formando partículas com diâmetro inferior a 5 nm. Para clusters bimetálicos de dispersão muito elevada, nos quais possivelmente os átomos metálicos são superficiais o estudo de Difração de Raios-X fornecem poucas informações.

A quimissorção de hidrogênio evidenciou um aumento da quantidade de hidrogênio quimissorvido para os catalisadores bimetálicos em relação aos catalisadores monometálicos. Os catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados sucessivamente quando comparados com os catalisadores monometálicos, Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentam um volume de hidrogênio quimissorvido maior. Já os catalisadores coimpregnados com exceção CO 8Ir : 1Au revelaram quantidades de hidrogênio quimissorvido superiores aos catalisadores impregnados sucessivamente.

O calor isotérico de adsorção de hidrogênio para os catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou uma constante diminuição para constantes incrementos no grau de cobertura revelando uma heterogeneidade da superfície. Uma comparação entre os valores de calor isotérico para o grau zero de cobertura entre os catalisadores preparados por impregnação sucessiva com coimpregnados, revelou que para estes últimos o calor isotérico foi sempre superior, revelando possivelmente que os catalisadores preparados pelo método sucessivo o Au provocou encobrimento das partículas de Ir, resultando assim a diminuição do calor isotérico.

A reação de hidrogenólise do metilciclopentano sobre os catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se comportou como sendo insensível a estrutura. Os principais produtos obtidos foram o 2-metilpentano e 3-metilpentano prevalencendo para estes catalisadores mecanismo exclusivamente seletivo. A razão entre as quantidades obtidas do 2-MP e 3-MP

---

mostrou-se aproximadamente igual a 2 e a adição do Au não provocou modificação desta razão. A taxa de giro da reação aumentou com a diminuição do calor isostérico.

## **CAPÍTULO V : Sugestões para Trabalhos Futuros**

Estudar a caracterização dos catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por microscopia eletrônica de transmissão, para análise da distribuição, tamanhos e morfologia das partículas metálicas.

Estudar a caracterização dos catalisadores bimetálicos pela técnica de Emissão de Raios-x acoplada à Microscopia de Ultra-Resolução, a qual permite estudar a composição de ligas de cada partícula individualmente, determinado as distribuições de cada partícula.

Avaliar as energias de ativação dos catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de hidrogenólise do metilclopentano a fim de determinar se ocorre a interação metal –metal.

**CAPÍTULO VI: Referências Bibliográficas**

- ADAMS, C. R., BENESI, H. A., CURTIS, R. M., MEISENHEIMER, R. G., *Journal of Catalysis*, **1**, 336 (1962)
- ANDERSON, J. B. F.; BURCH, R.; and CAIRNS, J. A. The Influence of Metal- Support Interactions on the Reaction of Methylcyclopentane over Supported Pt Catalysts. *Journal of Catalysis*, **107**, 351-363 (1987).
- ANDERSON, J. B. F.; BURCH, R.; and CAIRNS, J. A. The Influence of Metal- Support Interactions on the Reaction of n-Hexane over Supported Pt Catalysts. *Journal of Catalysis*, **107**, 364-374 (1987).
- ANDREW, K. G. Chemistry of Solids: An Introduction to the Chemistry of Solids and Solid Surfaces. Chapman and Hall LTD, 1967
- ALVAREZ M. E. T. Hidrogenação de Benzeno sobre Catalisadores de Ir-Au /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Campinas-SP: UNICAMP, 1999, Tese (Mestrado)
- BAILAR J. C., EMELÉUS H. J., NYHOLM S. R., TROTMAN-DICKENSON A. F. Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press, Oxford, 1973.
- BALCON, S., MARY, S., KAPPENSTEIN, C., GENGEMBRE, E. Monopropellant Decomposition Catalysts. II. Sintering studies on Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, influence of chloride anions. *Applied Catalysis A.*, **196**, 179-190, (2000).
- BALAKKRISHNAN, K., SCHWANK, J. Neopentane reactions over bimetallic Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> e Pt-Au/SiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*, **132**, 2, 458-475 (1979).
- BARRON, Y., CORNET, D., MAIRE, G., E GAULT, F. G. The Mechanism of Isomerization of Hexanes on Platinum Catalysts. *Journal of Catalysis*, **2**, 152 (1963).
- BARRON, Y., MAIRE, G., MULLER, J. M., E GAULT, F. G. The Mechanisms of Hydrogenolysis and Isomerization of Hydrocarbons on Metals. *Journal of Catalysis*, **5**, 428 (1966).

- BARROS, R. S. Efeito do Suporte sobre Catalisadores Ir/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir/SiO<sub>2</sub> nas Reações de Hidrogenação do Benzeno e Tolueno e Hidrogenólise de Ciclopentano. Cachoeira Paulista: INPE, 1999, 4 p. Tese ( Mestrado).
- BASSI, I. W; GARBASSI F; VLAIC, C; MARZI A; TAUSZIK, G. R; COCCO, G; GALVAGNO, S; PARRAVANO G. Bimetallic Ruthenium-Gold on Magnesia Catalysts – Chemical Physical Properties and Catalytic Activity. *Journal of Catalysis*, **64**, 405, 1980.
- BENESI, H. . A. e WINQUIST H. C. Surface acidity of solid acid catalysts. *Advances in Catalysis*, **27**, 98 (1978).
- BEHM, R. J., CHRISTMANN. K., and ERTL G. Adsorption of Hydrogen on Pd (100). *Surface Science*, **99**, 320-340 (1980)
- BOND. G. C. The origins of Particle Size Effects in Heterogeneous Catalysis. *Surface Science*, **156**, 966-981, (1985).
- BOUDART, M. Four decades of actives centers. *Advances in Catalysis*, **20**, 153 (1969)
- BOUDART, M. e MARIADASSOU, G. D. Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions. Princeton University Press, 201-209, (1984).
- BROEKHOVEN E. H. V. and PONEC V. Mechanism of Skeletal Reactions of Hydrocarbon on Metals. *Progress in Surface Science*, **19(4)**, 351-400 (1985).
- CHANG, C. K., CHEN, Y. J., YEH, C. T. Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction. *Applied Catalysis A.*, **174**, 13-23, (1998).
- CHE, M. and BENNETT, C. O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals. *Advances in Catalysis*, **36**, 55-172 (1989).
- CHOW, M., and McVICKER, G. B. Conversion of Methylcyclopentane and Acyclic Hexanes over Supported Platinum Catalysts. *Journal of Catalysis*, **112**, 303-312 (1988).
- CIAPETTA, F. G.; and WALLACE, D. N. Catalytic Naphtha Reforming. *Catalysis Reviews* , **5 (1)**, 67-158 (1971).

- CLARK A The Chemisorption Bond. London, Academic Press Inc, 1974
- CLARKE, J. K. A.; KANE, A. F; and BAIRD.T. Reaction of Alkanes and Cycloalkanes on Silica- Supported Platinum and Platinum – Gold Alloy Catalysts. *Journal of Catalysis*, **64**, 200-212, (1980).
- CONNER, W. C. and FALCONE, J. L. Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, **95**, 759-788 (1995)
- COQ, B. e FIGUERAS, F. Conversion of Methylcyclopentane on Platinum –Tin Reforming Catalysts. *Journal of Catalysis*, **85**, 197 (1984).
- COROLLEUR, C. , CORELLEUR, S. R., GAULT F. G. Mechanisms of Hydrogenolysis and Isomerization of Hydrocarbons on Metals. *Journal of Catalysis*, **24**, 385 (1972).
- COROLLEUR, C. , TOMANOVA, D., GAULT F. G. Mechanisms of Hydrogenolysis and Isomerization of Hydrocarbons on Metals. *Journal of Catalysis*, **24**, 401 (1972).
- COTTON, F. A.; and WILKINSON, G. Basic Inorganic Chemistry. John Wiley, (1976).
- CUNHA, D. S. Catalisadores Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Interação Metal Suporte. Lorena-SP: FAENQUIL, 1995, 141p. Tese (Doutorado)
- DALLA BETTA, R.A; BOUDART, M, in: H. Hightower (Ed), Proc. 5th Int. Cong. on Catalysis, North Holland, Amsterdam, p 1329, (1973).
- DAUSCHER, A., GARIN, F. e MAIRE ,G. Correlations between the Surface Structure of Platinum Single Crystals and Hydrocarbon Skeletal Rearrangement Mechanisms: Approach to the Nature of the Active Sites. *Journal of Catalysis*, **105**, 233 (1987).
- DULAURENT, O . and BIACH, D. Adsorption isobars for CO on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at high temperatures using FTIR spectroscopy: isosteric heat of adsorption and adsorption model. *Applied Catalysis A: General*, **196**, 271-280 (2000)
- ELLIOTT R. P. Constitution of Binary Alloys. McGraw Hill, New York, 1965.
- ESPINOSA, G., ANGEL, G. D., BARBIER, J., BOSH, P., LARA, V., ACOSTA, D. Catalytic behavior and active sites structure of PtAu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts prepared by surface redox reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **164**, 253-262 (2000)

- FINE D.W. On the Spontaneous Reduction of Hexachloroiridate (IV) in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, **8**, 1014, (1970).
- FOGER, K. E ANDERSON, J. R Hydrocarbon Reactions on Supportes Iridium Catalysts. *Journal of Catalysis*, **59**, 325 (1979).
- FOGER, K. E ANDERSON, J. R. Skeletal Reactions of Hydrocarbons over Supported Iridium-Gold Catalysts. *Journal of Catalysis*, **64**, 448 (1980).
- FUENTES, S., and FIGUERAS, F. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Alumina-Supported Rhodium Catalysts. *Journal of Catalysis*, **61**, 443-453 (1980).
- GARIN, F.; GIRARD, P.; WEISANG, F.; and MAIRE, G. 1-3 Bond Shift Isomerization of Methylcyclopentane on Iridium Catalysts. *Journal of Catalysis*, **70**, 216, (1981).
- GASPAR, A., DIEGUEZ, L. C., Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A.*, **201**, 241-251 (2000).
- GATES, B. C. Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure and Catalysis. *Chemical Reviews*, **95**, 511-522 (1995)
- GAULT, F. G. , MAIRE, G. Mechanisms of Skeletal Rearrangements of Hydrocarbons on Metal: Elementary Steps. *Journal of Molecular Catalysis*, **48**, 99-116,(1988).
- GAULT, F. G. Mechanisms of Skeletal Isomerization of Hydrocarbons on Metal. *Advances in Catalysis*, **30**, 1 (1981).
- GAULT, F. G., *Ann. Chim. (Paris)* **13**, 5, 645 (1960).
- GEUS, J. W., VAN DILLEN, A. J. Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation. In: Handbook of Heterogeneous catalysis, Eds, ERTL, G., KNOZINGER, H., WEITKAMP, J. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, v.1, p.240-257.
- GLASSL, H., HAYEK, K. E KRAMER, R. Electron Microscopy of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Model of Catalysts. *Journal of Catalysis*, **68**, 388 (1981).
- GUIL, J. M; MASIÁ, A. P; PANIEGO, R. A; MENAYO, J. M. T. Energetics of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> adsorption on Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir/SiO<sub>2</sub> catalysts. Dependence on support and on metal particle size. *Thermochimica Acta*, **312**, 115-124 (1998)

- HAYEK, K., KRAMER, R., PÁAL, Z. Metal-support boundary sites in catalysis. *Applied Catalysis A.*, **162**, 1-15, (1997).
- HILL, C. G. Na introducion to Chemical Engineering Kinetcs & Reactor Design. Jhon Wiley & Sons, 1977.
- HOFFMEISTER, M., and BUTT, J. B. Selectities in methylcyclopentane and n-hexane conversion on some metal-loaded SAPO-11 catalysts. *Applied Catalysis A.*, **82**, 169-184 (1992).
- HUANG, Y. J., FUNG S. C., GATES, W. E; McVICKER, G. B. Pt-Ir//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts The Effect of Pt-Ir Interaction on Ir Agglomeration and Catalytic Performance. *Journal of Catalysis*, **118**, 1, 192-202, 1998.
- KAMPERS, F. W., KONINGSBERGER, D. W. EXAFS Study of Influence of Hydrogen Desortion and Oxygen Adsorption on the Structural Properties of Small Iridium Particles Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **89**, 1137-141 (1990).
- KAZANSKII, B. A., RUMYANTSEVA, Z. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR*, p183, (1947).
- KARGE, H. Introduction to Zeolite Science and Practice. van Bekkum, H, p.531, 1991.
- KOMIYAMA, M. Design and Preparation of Impregnated Catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **27**, n.2, p341-372, (1985).
- KNOZINGER, H. Specific Poisoning and Characterization of Catalytically Active Oxide Surfaces. *Advances in Catalysis*, **25**, 184-271, (1976).
- KRAMER, R. e ZUEGG, H. The Hiydrogenolysis of methylcyclopentane on Platinum Model Catalysts: Particle Size Effect Due to a Reaction Ocurring at the Phase Boundary Metal-Support. *Journal of Catalysis*, **80**, 446-456 (1983).
- KRAMER, R. e ZUEGG, H. The Hydrogenolysis of Methycyclopentane on the Platinum Model Catalysts. *Journal of Catalysis*, **85**, 530 (1984).
- LACKMAN, A . F. C. Modeles Theoriques de la Chimisorption sur Metaux. cap.II do livro *Catalyse par les Metaux*, Ed. CNRS, 1984).

- LAM Y. L., BOUDART M. Preparation of Small Au-Pd Particles on Silica. *Journal of Catalysis*, **50**, 530-540, 1977
- LECLERCQ, G., LECLERCQ, L., e MAUREL, R. Hydrogenolysis of Saturated Hydrocarbons. *Journal of Catalysis*, **50**, 87 (1977).
- LECLÈRE, C.; and CONTOUR, J. P. The State of Supported Iridium in a Hydrazine Decompositin Catalyst. *Journal of Catalysis*, **29**, 31-39 (1973).
- LE PAGE, J. F. Catalyse de Contact. Paris, Institut Français du Pétrole, cap. 5, 1978.
- LIETZ, G.; LIESKE, H.; SPINDLER, H.; HANKE, W.; and VOLTER, J. Reactins of Platinum in Oxygen- and Hydrogen-Treated Pt/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Journal of Catalysis*, **81**, 17-25 (1983).
- LIPPENS, B. C.; STEGGERDA J. J. Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis. ( B.G. LINSEN ed.) Academic Press, New York, chapter 4, (1970).
- MAATMAN, R. W., and PRATER C. D. Adsorption and Exclusion in Impregnation of Porous Catalytic Supports. *Industrial and Engineering Chemistry*, **49** (2), 253 (1957).
- McVICKER, G. B., GARTEN, R. L., BAKER T. K. Surface Area Atabilization of Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by CaO, SrO, and BaO under Oxygen Atmospheres: Implication on the Mechanism of Catalyst Sintering and Redispersion. *Journal of Catalysis*, **54**, 129-142, (1978)
- MCVICKER, G. B. E CHOW M. Conversion of Methylcyclopentane and Acyclic Hexanes over Supported Platinum Catalysts. *Journal of Catalysis*, **112**, 290 (1988).
- MELCHOR, A., GARBOWSKI, E., MATHIEU, M. V. and PRIMET, M. Chlorinated Alumina – Acid Properties and Catalytic Activity towards n-Butane Isomerization. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **82**, 1893-1901 (1986).
- MIKI, Y; YAMADAYA, S. and OBA M. The Selectivity in Ring Opening of Ciclohexane and Methylcyclopentane over a Nickel –Alumina Catalyst. *Journal of Catalysis*, **49**, 278 (1977).
- MILLS, G.A HEINEMANN, H.; MILLIKEN, T. H. Houdriforming Reactions. Catalytic mechanism. *Industrial and Engineering Chemistry*. **45**: 134-137; (1953).

- NEIMARK, A. V., KHEIFEZ, L. I., and FENELONOV, V. B. Theory of Preparation of Supported Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, **20**, 439-450 (1981).
- PAÁI, Z.; TÉTÉNYI P. and DOBROVOLL SZKY, M., *Reacion Kinetic Catalysis. Letter.*, **163**, 37, (1988).
- PAN, H.; RITTER, J. A.; and BALBUENA, P.B. Examination of the Approximations Used in determination the Isosteric Heat of Adsorption from the Clausius \_Clapeyron Equation. *Langmuir*, **14**, 6323-6327, (1998).
- PARERA, J.M.; AITANI, A.M. and ANTOS, G.J Catalytic Naphtha Reforming –Science ans Technology. Reference Books, (1995).
- PERI, J. B. A Model For the Surface of  $\gamma$  - Alumina. *The Journal of Physycal Chemistry*, **69**, n.1, 220 (1965).
- PINES, A. and BELL, A. T. NMR Techniques in Catalysis. A Series of References Books and Textbooks, California, (1994).
- POISSON, R.; BRUNELLE, J. P. and NORTIER, P. Catalyst Supports and Supported Catalysts. A B. Stiles, Butterworth, Boston, 11-15, (1987).
- PONEC, V., and JONGSTE, H. C. Eletronic Structure and Ensemble Size Effects in Hydrocarbon Reactions on Alloys. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**, 7-8 (1979)
- PONEC, V., SACHTLER, W. M. H. The Reactions between Cyclopentane and Deuterium on Nickel and Nickel-Cooper Alloys. *Journal of Catalysis*, **24**, 250-261, 1972
- RASSER J.C.; BEINDORFF W.H. and SCHOLTEN J. J. F. Characterization and Performance of Platinum –Iridium Reform Catalysts. *Journal of Catalysis*, **59**, 211-222 (1979).
- RATNASAMY, P.; and KNOZINGER, H. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis reviews –Science Engineering*, **17(1)**, 31-70 (1978).
- RICHARDSON, J. T. Principles of catalyst development. Plenum Press, New York, 1986, capítulo 6.

- RIBEIRO, F., SCHACH, <sup>a</sup> E., BARTHOLOMEW, C. H., SOMORJAI, G. A. Reproducibility of turnover rates in heterogenous metal catalysis: Compilation of data and guidelines for data analysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **39**, n. 1-2, p.49-76, (1997)
- ROUABAH D., FRAISSARD J. Pt-Au/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Preparation, Characterization and Dehydrogenation Activity. *Journal of Catalysis*, **144**, 30-37 (1993)
- RUCKENSTEIN, E. DADYBURJOR, B. Mechanisms of Aging of Supported Metal Catalysts. *Journal of Catalysis* **48**, 73-56 (1977)
- RAMOS, R., I; RUIZ, G. Sulfur – Resistant Carbon-Supported Iridium Catalysts: Cyclohexane Dehydrogenation and Benzene Hydrogenation. *Journal of Catalysis*, **135**, 458-466, 1992.
- SATTERFIELD, C. N. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. McGraw-Hill, NewYork, (1991).
- SIDGWICK, N. V. Chemical Elements and their Compounds. Clarendon Press, (1950).
- SINFELT, J. H. Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals. *Advances in Catalysis*, **23**, 91 (1973).
- SINFELT, J. H. Heterogeneous Catalysis by Metals. *Progress in Solid State Chemistry*, **10**, 55-69 (1975).
- SINFELT, J. H. Bimetallic Catalysts – Discoveries, Concepts and Applications. John Wiley & Sons, New York (1983).
- SHUSTOROVICH, E. *Advances in Catalysis*, **37**, 101 (1990).
- SOMORJAI, G. A. Active sites in Catalysis. *Advances in Catalysis*, **26**, 1(1977)
- STAKHEEV, A. Y. and KUSTOV, L.M. Effects of the Support on the Morphology and Eletronic Properties of Supported Metal Clusters: Modern Concepts and Progress In 1990s. *Applied Catalysis A: General*, **188**, 3-35 (1999).
- STRAGUZZI, G. I.; ADURIZ, H. R.; and GIGOLA, C. E. Redispersion of Platinum on Alumina Support. *Journal of Catalysis*, **66**, 171-183 (1980).

- TANABE K. Solids acids and bases. Academic, New York 44-45 (1987).
- TAYLOR, H. S. A theory of catalytic surface. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **108**, 105 (1925)
- TEMKIN, M. I., Zhur. Fiz. Khim, **31**, 1957
- TRACY, J. C; PALMBERG P. W. Simple Technique for Binding Energy Determinations: CO on Pd(100). *Surface Science*, **14**, 274-277, (1969)
- WANKE, S. and., FLYNN, P. C., *Journal of Catalysis*, **34**, 400, (1974)
- WEBB, P. A.; and ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation , (1997).

## APÊNDICE A

### Preparação dos Catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A obtenção de um teor metálico de 8% em massa numa amostra de 2,0 g de suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas razões atômicas desejadas de Ir:Au (1:8, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 4:1 e 8:1) iniciou-se com a preparação de soluções mães de cada um dos sais precursores dos metais para a preparação de um total de 14 catalisadores. O volume total de solução precursora dos componentes metálicos a serem impregnados no suporte foi determinado a partir do volume específico da alumina obtido experimentalmente através do ponto úmido. O volume da solução precursora que dependendo do método pode conter somente Ir e somente Au (Impregnações Sucessivas) ou Ir e Au (Coimpregnação) foi determinado pela seguinte equação:

$$V_{SP} = m_s \cdot V_e \quad A.1$$

onde  $V_{SP}$  volume da solução precursora (2,0ml);  $m_s$  massa do suporte (2,0g);  $V_e$  volume específico (1g/cm<sup>3</sup>).

O precursor H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O adquirido apresentava-se em três frascos cada um dos quais com uma massa nominal de 1,00g. Em uma balança analítica (OHAUS ) pesou-se cada um dos frascos cheios e vazios encontrando-se uma massa total de 3,1406g a qual foi diluída em HCl 0,6N para a obtenção da solução mãe de Ir de partida para as impregnações envolvendo os métodos de coimpregnação e impregnação sucessiva. O precursor HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O também fora adquirido em três frascos cada um dos quais com uma massa nominal de 1,00g e na balança analítica determinou-se uma massa total de 3,2758g a qual foi também diluída em HCl 0,6N obtendo-se a solução mãe de partida.

O procedimento de impregnações iniciou-se pela etapa de coimpregnação com a extração em micropipetas automáticas de frações de volume de cada uma das soluções mães (Ir e Au) e cada uma das alíquotas dos metais quando unidas se complementavam para dar uma soma em volume que correspondia a 2,0 ml (volume necessário para saturar 2,0 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ).

As concentrações das soluções mães de cada um dos metais foram tomadas no ponto de partida da etapa de coimpregnação sendo superiores a amostra mais concentrada de cada metal (8Ir:1Au; 1Ir:8Au) na etapa de impregnação sucessiva cuja massa de cada um dos metais nas razões atômicas desejadas das amostras foram determinadas através da combinação das equações A.2 e A.3.

$$m_{\text{total}} = m_{\text{Ir}} + m_{\text{Au}} + m_{\text{sup orte}} \quad \text{A.2}$$

$$\% \text{Metal} = \frac{m_{\text{Ir}} + m_{\text{Au}}}{m_{\text{total}}} \cdot 100\% \quad \text{A.3}$$

Com a massa de cada metal obteve-se a massas equivalentes a cada sal precursor metálico para cada uma das amostras pelas equações A.4 e A.5

$$m_{\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O} (1 < n < 6)} = \frac{PM_{\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O} (1 < n < 6)}}{PM_{\text{Ir}}} \cdot m_{\text{Ir}} \quad \text{A.4}$$

$$m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = \frac{PM_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}}{PM_{\text{Au}}} \cdot m_{\text{Au}} \quad \text{A.5}$$

Onde  $PM_{\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = 406,9359 \text{ g/mol}$ ;  $PM_{\text{Ir}} = 192,22 \text{ g/mol}$ ;  $PM_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 393,8193 \text{ g/mol}$  e  $PM_{\text{Au}} = 196,966 \text{ g/mol}$ . Com a massa de cada sal precursor obteve-se a concentração representativa de cada amostra pelas equações A.6 e A.7:

$$C_{\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O} (1 < n < 6)} = \frac{m_{\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O} (1 < n < 6)}}{V_{\text{SP}}} \quad \text{A.6}$$

$$C_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{SP}}} \quad \text{A.7}$$

Como resultado encontrou-se as seguintes concentrações dos sais precursores dos metais nas amostras de catalisadores:

Tabela A.1– Concentração dos sais precursores em cada amostra

Amostras/Ir:Au	Sal /Ir (g/ml)	Sal /Au (g/ml)
1:8	0,0200	0,1549
1:4	0,0361	0,1397
1:2	0,0603	0,1168
1:1	0,0909	0,0879
2:1	0,1217	0,0589
4:1	0,1465	0,0354
8:1	0,1632	0,0197

A concentração das soluções mãe de partida de cada um dos sais metálicos foram tomadas como para o caso do precursor de Ir como sendo superior a 0,1632 g/ml e para o caso do precursor de Au como sendo superior a 0,1549 g/ml. O volume das frações das alíquotas de cada sal metálico na etapa de coimpregnação foram determinados pela equação geral A.6:

$$V_{\text{aliquota(Precursor Metálico)}} = \frac{C_{\text{Precursor(Razão atômica desejada)}} \cdot V_{\text{SP}}}{C_{\text{aliquota(Precursor Metálico)}}} \quad \text{A.6}$$

Onde  $C_{\text{aliquota( precursor Metálico)}}$  (g/ml) corresponde a concentração de cada sal metálico das frações de volume ( $V_{\text{aliquota (Precursor Metálico)}}$  (ml)) necessárias para cada uma das razões atômicas em cada uma das impregnações na etapa de coimpregnação e é equivalente a concentração da solução mãe de cada sal metálico. A solução mãe precursora de Ir foi preparada a concentração de sal precursor igual a 0,1653 g/ml e para a solução de Au foi preparada a uma concentração de sal precursor igual a 0,1865g/ml.

Após concluída as sete impregnações da etapa de coimpregnação deu-se início à etapa de impregnação sucessiva com a introdução inicial do componente mais ativo, o Ir, para isso extraiu-se em por micropipeta automática 8,0 ml da solução mãe restante da etapa de coimpregnação. Para cada uma das sete impregnações necessárias foi necessário diluir a solução com HCl 0,6N antes de extrair cada fração de 2,0ml de solução precursora de Ir fim de se obter a concentração de metal desejada para cada amostra. A Tabela A.2 resume passo a passo os parâmetros envolvidos nas sequências de diluição e extração de 2,0 ml para cada impregnação.

Tabela A.2– Sequência de passos na etapa de impregnação sucessiva

Amostras/Ir:Au	Vi(ml)	Ci(g/ml)	Vad/HCl(ml)	Cf(g/ml)	Vf (g/ml)
1:8	8,000	0,1653	0,103	0,1632	8,103
1:4	6,103	0,1632	0,693	0,1465	6,796
1:2	4,796	0,1465	0,978	0,1217	5,774
1:1	3,774	0,1217	1,279	0,0909	5,053
2:1	3,053	0,0909	1,545	0,0603	4,598
4:1	2,598	0,0603	1,746	0,0361	4,344
8:1	2,344	0,0361	1,885	0,0200	4,229

OBS: Vi é o volume inicial de solução antes de cada impregnação; Ci é a concentração inicial do precursor antes de cada impregnação; Vad é o volume de HCl 0,6N necessário para a diluição da solução em concentração desejada de precursor, Vf volume final decorrente do acréscimo de Vad em Vi.

Na etapa anterior a impregnação com Au de cada uma das amostras foi separada uma alíquota que permaneceu sem ser impregnada com a solução precursora contendo Au com a intenção de se obter representantes monometálicos de cada um dos catalisadores da etapa de impregnação sucessiva. Estes catalisadores foi designado o prefixo MON seguido pela razão Ir:Au. A tabela A.3 mostra a série de catalisadores preparados.

Tabela A.3 Série de Catalisadores Preparados

% de Ir em massa	% de Au em massa	Suporte
7,09	0,91	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6,37	1,63	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5,29	2,71	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3,95	4,05	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2,62	5,38	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,57	6,43	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,87	7,13	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## APÊNDICE B

A seguir estão apresentados os difratogramas dos catalisadores preparados por impregnação sucessiva, Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e dos catalisadores monometálicos Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

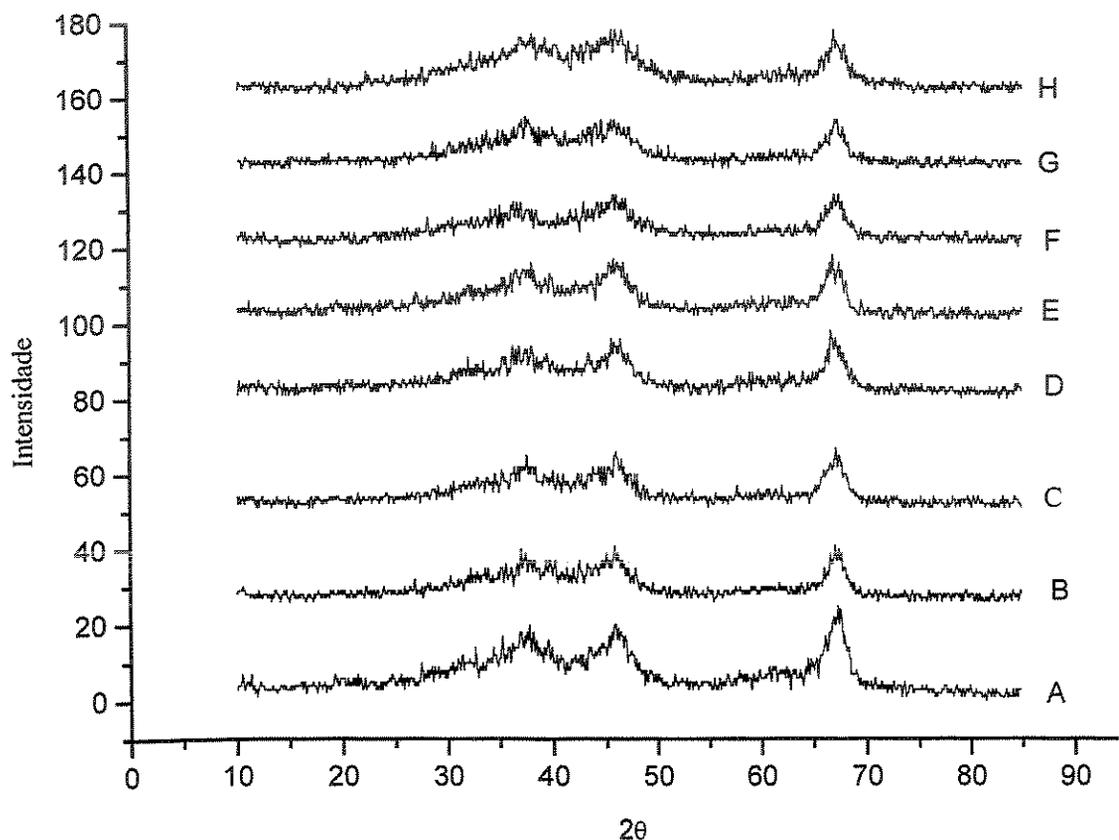


Figura B.1 - Difratograma de Raio-X dos de catalisadores Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Onde: (A)  $\gamma$ -alumina; (B) 7,09% Ir; (C) 6,37% Ir; (D) 5,29% Ir; (E) 3,95% Ir; (F) 2,62% Ir; (G) 1,57% Ir; (H) 0,87% Ir.

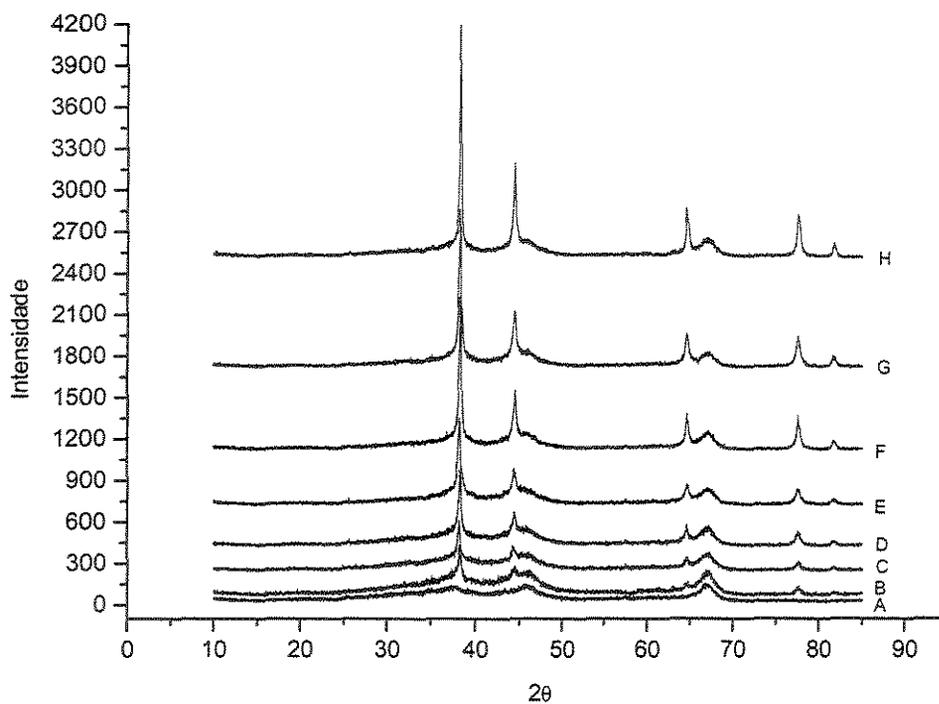


Figura B.2 - Difratoograma de raio-X dos de catalisadores Ir-Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnados sucessivamente. Onde: (A)  $\gamma$ -alumina; (B) IS 8Ir:1Au; (C) IS4Ir:1Au; (D) IS2Ir:1Au; (E) IS1Ir:1Au; (F) IS1Ir:2Au; (G) IS1Ir:4Au; (H) IS1Ir:8Au.

## APÊNDICE C

### Quimissorção de Hidrogênio

#### Da razão H/Ir:

A razão entre a quantidade de átomos de hidrogênio adsorvidos irreversivelmente e número total de átomos de Ir depositados no sólido indica a porcentagem de metal ativo disponível para interagir com o adsorbato e pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\frac{H}{Ir} = \frac{N_S}{N_T}$$

onde  $N_T$  é o número total de átomos de Ir depositados e  $N_S$  é o número de sítio ativos expostos na superfície é dado respectivamente pelas seguintes expressões

$$N_T = \frac{\left(\frac{\%Ir}{100}\right)}{PMIr} \times \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de Ir}}{1 \text{ mol Ir}}$$

$$N_S = \frac{V_a(\text{cm}^3 / g_{\text{cat}} \text{CNTP})}{22414(\text{cm}^3 / \text{mol de H}_2)} \times \frac{N}{1 \text{ mol de H}_2} \times \frac{2 \text{ átomos de H}}{1 \text{ molécula de H}_2} \times \frac{1 \text{ átomo de Ir}}{1 \text{ átomo de H}}$$

onde  $N$  é o número de avogadro ( $N = 6,02 \times 10^{23}$  moléculas de  $H_2$ ) e  $PMIr$  o peso molar do Ir igual a 192,2.

O diâmetro da partícula de Ir para os catalisadores monometálicos, Ir/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , foi determinado pelo inverso da razão H/Ir, segundo correlação de BOUDART e MARIADASSOU, (1984).

