

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

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

***INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE
PREPARAÇÃO SOBRE O DESEMPENHO DE
CATALISADORES Pd/TiO₂ PARA A
HIDRODESCLORAÇÃO DO PENTACLOROFENOL***

Autor: Priscila da Costa Zonetti

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Co-orientador: Dra. Inmaculada Rodríguez Ramos

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

18 de maio de 2007

Campinas - São Paulo

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

Z76i Zonetti, Priscila da Costa
Influência das condições de preparação sobre o
desempenho de catalisadores Pd/TiO₂ para a
hidrodescloração do pentaclorofenol / Priscila da Costa
Zonetti.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientadores: Antonio José Gomez Cobo e
Inmaculada Rodríguez Ramos
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catalise heterogênea. 2. Catalisadores de paládio.
3. Paládio. 4. Pentaclorofenol. 5. Fenóis. I. Cobo,
Antonio José Gomez. II. Rodrigues-Ramos, Inmaculada.
III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Influence of the preparation condition of Pd/TiO₂
catalysts for the pentachlorophenol hydrodechlorination

Palavras-chave em Inglês: Pentachlorophenol, Hydrodechlorination,
Phenol, Cyclohexanol, Pd catalysts

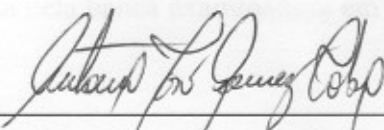
Área de concentração: Sistemas de processos Químicos e Informática
Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora: José Maria Corrêa Bueno, Wagner Alves Carvalho,
Renato Sprung e Flávio Vasconcelos da Silva

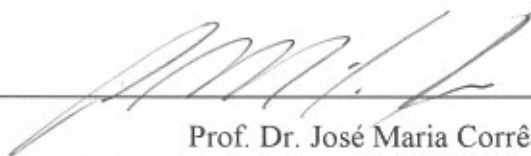
Data da defesa: 18/05/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Priscila da Costa Zonetti e aprovada em 18 de Maio de 2007 pela banca examinadora listada a seguir



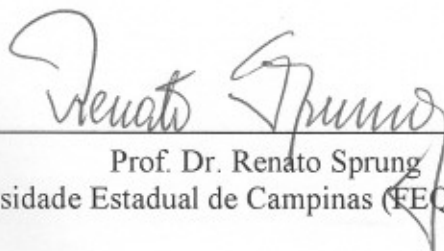
Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)
Orientador



Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar)



Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho
Pontificia Universidade Católica de Campinas (PUC/Campinas)



Prof. Dr. Renato Sprung
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)



Prof. Dr. Flávio Vasconcelos da Silva
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)

200730521

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Priscila da Costa Zonetti e aprovada pela Banca Examinadora em 18 de Maio de 2006.

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
Orientador

**A Deus,
aos meus pais e irmãos pelo incentivo constante,
e ao Márcio pelo carinho e compreensão.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, direta e indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e em especial:

Ao Professor Antonio José Gomez Cobo, pela orientação, pelo apoio e amizade durante a realização deste trabalho;

Sou muito agradecida a Inmaculada Rodríguez Ramos pela calorosa acolhida no Instituto de Catálisis y Petroelectroquímica (ICP/CSIC), em Madrid, onde foi realizada grande parte do trabalho experimental dessa tese. O seu empenho e de Antonio Guerrero Ruiz na orientação e o apoio em todos os momentos da estadia em Madrid foram essenciais nesta etapa do trabalho;

Ao professor Richard Landers e a Rita Vinhas do Instituto de Física da Unicamp, pela realização das análises de XPS;

À banca examinadora, pela avaliação do trabalho;

À Mara, química do laboratório LDPC-FEQ, pelo auxílio diário e principalmente pela sua amizade;

Aos funcionários Alexandre, Daniel, Gustavo, Juliano e Valquiria, por toda assistência técnica prestada durante esses anos, os quais foram essenciais para a conclusão deste trabalho;

À Flávia F., Adriana, José Wilson, Danilo, Rodolfo, Fabiana, Giselli, Danilo, Rodolfo, Márcio Wagner, Flávia, Cristiane, Michelli e Adler por toda amizade e valiosas experiências profissionais compartilhadas no LDPC;

À todos meus amigos que sempre estiveram presentes em meus pensamentos e no decorrer do desenvolvimento deste trabalho. Em especial, à Ana Teresa, Marcelo, Rogério, Jordani, Tatiana, Patrícia e Elia;

Aos amigos do ICP: Paco, Esther, Belén, Jesus, Dimitri, Eva, Angel e Patrícia pela amabilidade, companheirismo e toda ajuda prestada durante o período de minha estadia neste Instituto;

Aos amigos Fábio, Danielli, Marcelo e Leonardo, que comparti piso em Madrid, pela amizade, apoio, e bons momentos que passamos juntos durante esse período;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsas de estudos e a oportunidade de realizar uma estadia no exterior;

À UNICAMP, pela oportunidade de realizar este curso;

Aos meus pais e irmãos, sempre presentes;

Ao meu querido Márcio pelo carinho, apoio e compreensão durante toda a realização deste trabalho.

RESUMO

Os compostos organoclorados são substâncias químicas que têm como característica uma elevada toxicidade e persistência, tanto no meio ambiente quanto nos organismos vivos. Tal é o caso do pentaclorofenol, usado como herbicida e pesticida na proteção de lavouras e como biocida no tratamento de madeiras e couros. Um método de tratamento bastante promissor é a hidrodesscloração catalítica desses compostos empregando catalisadores à base de paládio. Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar as condições de preparação de catalisadores Pd/TiO₂ e o comportamento dos sistemas bimetálicos Pd-Ni/TiO₂, Pd-Ru/TiO₂ e Pd-Ti/TiO₂. Dentre as variáveis de preparação dos catalisadores Pd/TiO₂, foram estudadas as influências do tratamento de ativação, bem como do teor de Pd no sólido sobre o desempenho catalítico. Para tanto, os catalisadores de Pd/TiO₂ foram preparados pelo método de impregnação a seco e os catalisadores bimetálicos foram preparados pelo método de co-impregnação.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por meio das técnicas de adsorção de N₂ (BET), análise espectrométrica de raios X (EDX), espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS), redução à temperatura programada (RTP), espectroscopia no infravermelho da adsorção do CO (FTIR) e microcalorimetria da adsorção do CO. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol, empregando-se um reator Parr do tipo “slurry”. A reação foi conduzida à pressão de 5 bar e temperatura de 383 K.

Os resultados dos testes catalíticos mostram que o catalisador 3%Pd/TiO₂ não calcinado e não reduzido permite obter maiores valores para o rendimento e a seletividade de fenol, com uma atividade catalítica relativamente elevada. Os catalisadores bimetálicos com Ni e Ti são seletivos à formação de fenol, enquanto que o catalisador contendo Ru se mostra muito seletivo para a obtenção do cicloexanol, através da hidrogenação do anel benzênico.

ABSTRACT

Organic-chlorine compounds are chemicals which main characteristic is high toxicity and persistence, both in live organisms and in the environment. Such is the case of pentachlorophenol, used as herbicide and pesticide for harvest protection and as biocide for treating woods and leathers. A very promising treatment method is the catalytic hydrodechlorination of these products using palladium based catalysts. In this context, the following work is aimed at studying the Pd/TiO₂ preparation conditions and the behavior of bimetallic Pd-Ni/TiO₂, Pd-Ru/TiO₂ and Pd-Ti/TiO₂ systems. Within the preparation variables of Pd/TiO₂ catalysts, the effects of the activation treatment as well as the influence of Pd content in the solid on the catalysts performance were studied. Therefore, Pd/TiO₂ catalysts were prepared by means of the dry impregnation method, and the bimetallic catalysts were prepared by co-impregnation method.

The so obtained solids were characterized by the N₂ adsorption technique (BET), X-ray spectrometry analysis (EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed reduction (TPR), Fourier transformed-infrared spectroscopy of the chemisorbed CO (FTIR) and CO adsorption microcalorimetry. Catalysts performance was evaluated in the pentachlorophenol hydrodechlorination reaction using a slurry Parr reactor. The reaction was conducted at 5 bar pressure and at 383 K temperature.

Catalytic test results show that the non calcinated and non reduced 3% Pd/TiO₂ catalyst allows to attain higher values for yield and for phenol selectivity, with a relatively high catalytic activity. Bimetallic catalysts with Ni and Ti are selective in the phenol formation, while the catalyst with Ru is likely more selective to attain the cyclohexanol by means of the benzene ring hydrogenation.

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
1.1 - Histórico dos Organoclorados	4
1.1.1 – Contaminação dos Organoclorados no Brasil	7
1.1.2 – Efeitos dos Compostos Organoclorados na saúde e no Meio Ambiente	10
1.2 – Processos de Tratamentos dos Compostos Organoclorados	11
1.2.1 – Tecnologias Maduras de Tratamento de Compostos Organoclorados	12
1.2.1 – Tecnologias Modernas de Tratamento de Compostos Organoclorados	13
1.3. - Hidrodescloração Catalítica dos Compostos Organoclorados	15
1.3.1 – Catalisadores Aplicados em Reações de Hidrodescloração	16
1.3.1.1 – O Precursor Metálico	16
1.3.1.2 – A Fase Ativa	17
1.3.1.3 – A Influência do Suporte	21
1.3.2 – A Reação Catalítica de Hidrodescloração	24
1.3.2.1 – O Meio Reacional	24
1.3.2.2 – Cinética Química da Hidrodescloração	28
	x

1.3.2.3 – Desativação dos Catalisadores de Hidrodescloração	32
---	----

Capítulo 2 - TÉCNICAS EXPERIMENTAL

2.1 – Preparação dos Catalisadores	34
2.1.1 – Catalisadores Monométálicos	34
2.1.2 – Catalisadores Bimétálicos	36
2.2 – Caracterização dos Catalisadores	37
2.2.1 – Área Superficial Específica	38
2.2.2 – Análise Espectrométrica de Raios X (EDX)	40
2.2.3 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)	41
2.2.4 – Redução a Temperatura Programada (RTP)	42
2.2.5 – Espectroscopia no Infravermelho da Adsorção do CO	44
2.2.6 – Microcalorimetria da Adsorção do CO	48
2.3 – Testes Catalíticos	53
2.3.1 – Condições de Reação	53
2.3.2 – Condições das Análises Cromatográficas	54
2.3.3 – Desempenho Catalítico	55

Capítulo 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS CATALISADORES MONOMETÁLICOS Pd/TiO₂

3.1 – Estudo da Adição do Metal e do Tratamento Térmico sobre a Área Específica	57
3.2 – Composição Química dos Catalisadores	58
3.2.1 – Identificação da Composição dos Catalisadores por EDX	58

3.2.2 – Estudo da Composição Superficial dos Catalisadores	59
3.3 – Estudo da Formação de Fases Ativas	63
3.4 – Espectroscopia no Infravermelho da Adsorção do CO	68
3.4.1 – Experimentos Exploratórios para a Determinação da Temperatura de Pré-tratamento da Amostra	68
3.4.2 – Estudo dos Catalisadores 3%Pd/TiO ₂ novos e usados na Reação por FTIR da Adsorção do CO	68
3.4.3 – Estudo da Dessorção do CO nos catalisadores Pd/TiO ₂	72
3.4.4 – Estudo da Influência da Temperatura de redução nos catalisadores Pd/TiO ₂	75
3.5 – Estudo do Calor de Adsorção dos Catalisadores 3%Pd/TiO ₂ por Microcalorimetria da Adsorção do CO	77
3.6 – Testes Catalíticos na Reação de Hidrodescloração do Pentaclorofenol	81
3.6.1 – Resultados Experimentais do Planejamento Fatorial	81
3.6.2 – Desempenho Catalítico	84
 Capítulo 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS CATALISADORES BIMETÁLICOS	
4.1 – Estudo da Composição Superficial dos Catalisadores Pd-Ni/TiO ₂	93
4.2 – Estudo da Formação de Fases Ativas	100
4.3 - Espectroscopia de Infravermelho da Adsorção do CO	109
4.3.1 - – Estudo dos Catalisadores Bimetálicos novos e usados na reação por FTIR	109
4.3.2 - Estudo da Dessorção do CO nos catalisadores Bimetálicos	116
4.4 - Estudo do Calor de Adsorção dos Catalisadores por Microcalorimetria da	120

Adsorção do CO	
4.5 – Avaliação do Desempenho Catalítico	125
Capítulo 5: CONCLUSÕES	134
SUGESTÕES	136
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
ANEXO I	152
ANEXO II	160

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1.1	Seletividade ao longo da reação de hidrodesscloração do 2,4-diclorofenol (a), 2,5-diclorofenol (b) e 3,5-diclorofenol (c)	20
1.2	Efeito da adição de NaOH no meio reacional na hidrodébromação do bromobenzeno com catalisador Pd/PM2	27
1.3	Rotas de hidrodesscloração do diclorofenol com as respectivas constantes da taxa	30
2.1	Sistema para redução à temperatura programada - RTP	44
2.2	Célula utilizada para os experimentos de espectroscopia no infravermelho	45
2.3	Esquema do equipamento de vácuo para o tratamento das amostras a serem submetidas à análise de espectroscopia no infravermelho	47
2.4	Esquema do bulbo utilizado para os experimentos de microcalorimetria	49
2.5	Esquema do equipamento volumétrico e de microcalorimetria empregado para a determinação dos calores de quimissorção de CO	50
2.6	Termograma característico de um equipamento de microcalorimetria de adsorção por pulsos	52
2.7	Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos	54
3.1	Espectros normalizados de XPS do Pd3d no catalisador 3%Pd/TiO ₂ : (a) novo e (b) usado	60

3.2	Perfis de RTP para os catalisadores novos: (a) 3%Pd/TiO ₂ e (b) 3%Pd/TiO ₂ C773NR	64
3.3	Consumo de H ₂ versus tempo para os catalisadores: (a) 3%Pd/TiO ₂ e (b) 3%Pd/TiO ₂ C773NR	65
3.4	Perfis de RTP para os catalisadores novos: (a) 3%Pd/TiO ₂ NCR773 e (b) 3%Pd/TiO ₂ C773R773	67
3.5	Espectros de infravermelho do CO adsorvido à temperatura ambiente sobre os catalisadores de Pd novos e usados na reação	69
3.6	Espectros de FTIR do CO adsorvido sobre o catalisador 3%Pd/TiO ₂ novo e usado na reação: (a) adsorção de CO (b) evacuação a 298 K (c) evacuação a 373 K (d) evacuação a 473 K	73
3.7	Espectros de FTIR do CO adsorvido sobre o catalisador 3%Pd/TiO ₂ C773NR novo e usado na reação: (a) adsorção de CO (b) evacuação a 298 K (c) evacuação a 373 K (d) evacuação a 473 K	75
3.8	Espectros de infravermelho do CO adsorvido sobre o catalisador 3%Pd/TiO ₂ e 3%Pd/TiO ₂ C773NR novo reduzido in situ as seguintes temperaturas: a) 298 K, b) 373 K, c) 473 K, d) 573 K, e) 773 K	76
3.9	Calores diferenciais de quimissorção do CO em função do recobrimento nos catalisadores 3%Pd/TiO ₂ e 3%Pd/TiO ₂ C773NR	79
3.10	Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do catalisador de 3%Pd/TiO ₂	85
3.11	Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do catalisador de 3%Pd/TiO ₂ C773NR	86
3.12	Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da	86

	reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do catalisador de 3%Pd/TiO ₂ NCR773	
3.13	Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do catalisador de 3%Pd/TiO ₂ C773R773	87
3.14	Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do precursor PdCl ₂	88
3.15	Rendimento ao longo da reação para os catalisadores 0,6%Pd/TiO ₂	89
3.16	Rendimento ao longo da reação para os catalisadores 3%Pd/TiO ₂	89
4.1	Espectros XPS do Ni2p no catalisador de 3%Ni/TiO ₂ : (a) novo (b) usado	93
4.2	Espectros XPS do Pd3d no catalisador de 2%-1%Ni/TiO ₂ : (a) novo (b) usado	94
4.3	Espectros XPS do Ni2p no catalisador de 2%Pd-1%Ni/TiO ₂ : (a) novo (b) usado	95
4.4	Perfis de RTP dos catalisadores 3%Pd/TiO ₂ , 3%Ni/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO ₂ (I) novo e (II) usado	101
4.5	Perfis de RTP dos catalisadores 3%Pd/TiO ₂ , 3%Ru/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO ₂ (I) novo e (II) usado	102
4.6	Perfis de RTP dos catalisadores 3%Pd/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ti/TiO ₂ (I) novo e (II) usado	104
4.7	Perfis de RTP para os precursores: (a) PdCl ₂ , (b)NiCl ₂ e (c) RuCl ₃	107
4.8	Espectros de infravermelho do CO adsorvido a temperatura ambiente sobre os catalisadores: (a) 3%Pd/TiO ₂ , (b) 3%Ni/TiO ₂ e (c) 2%Pd-	109

	1%Ni/TiO ₂ novos e usados na reação	
4.9	Espectros de infravermelho do CO adsorvido a temperatura ambiente sobre os catalisadores: (a) 3%Pd/TiO ₂ , (b) 3%Ru/TiO ₂ e (c) 2%Pd-1%Ru/TiO ₂ novos e usados na reação	112
4.10	Espectros de infravermelho do CO adsorvido a temperatura ambiente sobre os catalisadores: (a) 3%Pd/TiO ₂ , (b) 2%Pd-1%Ti/TiO ₂ novos e usados na reação	116
4.11	Espectros de FTIR do CO adsorvido a temperatura ambiente sobre os catalisadores 3%Ni/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO ₂ novos: (a) adsorção do CO (b) evacuação a temperatura ambiente (c) evacuação a 373 K e (d) evacuação a 473 K	117
4.12	Espectros de FTIR do CO adsorvido a temperatura ambiente sobre o catalisador 3%Ru/TiO ₂ novo e usado: (a) adsorção do CO (b) evacuação a temperatura ambiente (c) evacuação a 373 K (d) evacuação a 473 K e (e) evacuação a 573 K	118
4.13	Espectros de FTIR do CO adsorvido a temperatura ambiente sobre o catalisador 2%Pd-1%Ru/TiO ₂ novo e usado: (a) adsorção do CO (b) evacuação a temperatura ambiente (c) evacuação a 373 K (d) evacuação a 473 K e (e) evacuação a 573 K	120
4.14	Calores diferenciais de adsorção de CO em função do recobrimento nos catalisadores 3%Pd/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO ₂	122
4.15	Calores diferenciais de adsorção de CO em função do recobrimento nos catalisadores 3%Pd/TiO ₂ , 3%Ru/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO ₂	124
4.16	Concentração do reagente e dos produtos ao longo da reação para o catalisador de 3%Ni/TiO ₂	126
4.17	Concentração do reagente e dos produtos ao longo da reação para o catalisador de 2%Pd-1%Ni/TiO ₂	127

4.18	Concentração do reagente e dos produtos ao longo da reação para o catalisador de 3%Ru/TiO ₂	127
4.19	Concentração do reagente e dos produtos ao longo da reação para o catalisador de 2%Pd-1%Ru/TiO ₂	128
4.20	Concentração do reagente e dos produtos ao longo da reação para o catalisador de 2%Pd-1%Ti/TiO ₂	129
4.21	Rendimento de fenol em função da conversão de pentaclorofenol para os catalisadores 3%Pd/TiO ₂ , 3%Ni/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO ₂	130
4.22	Rendimento de fenol em função da conversão de pentaclorofenol para os catalisadores 3%Pd/TiO ₂ , 3%Ru/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO ₂	131

LISTA DE TABELAS

Tabela	Título	Página
1.1	Algumas das Tecnologias modernas para o tratamento de compostos tóxicos	14
1.2	Influência da natureza do metal sobre a conversão do CCl_2F_2 e a seletividade para CH_2F_2	18
1.3	Efeito da natureza do suporte sobre a hidrodesscloração do 4-cloroanisol	22
1.4	Efeito do tipo de base sobre o catalisador 1%Pd/C, empregado na hidrodesscloração do 2,4-diclorofenol	26
1.5	Energia de dissociação de algumas ligações químicas	29
2.1	Parâmetros para o planejamento experimental	34
2.2	Catalisadores de Pd/TiO ₂ preparados	36
2.3	Técnicas de caracterização dos catalisadores	38
2.4	Condições Reacionais	53
2.5	Condições da análise cromatográfica	55
3.1	Características texturais dos sólidos	58
3.2	Composição química dos catalisadores 3%Pd/TiO ₂	59
3.3	Energia de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes no catalisador 3%Pd/TiO ₂	61

3.4	Energias de ligação obtidas para os elementos presentes no catalisador 3%Pd/TiO ₂ novo e usado na reação	62
3.5	Razões atômicas entre os elementos presentes na superfície	63
3.6	Consumo de H ₂ nos perfis de RTP dos catalisadores 3%Pd/TiO ₂ não reduzidos	64
3.7	Consumo de H ₂ nos perfis de RTP dos catalisadores 3%Pd/TiO ₂ não reduzidos usados na reação	66
3.8	Quantificação dos perfis de RTP dos catalisadores de 3%Pd/TiO ₂ reduzidos	67
3.9	Bandas de absorção das espécies de CO adsorvido sobre os catalisadores de 3%Pd/TiO ₂ detectadas por espectroscopia de infravermelho	70
3.10	Calores iniciais de adsorção de CO a 330 K sobre os catalisadores de 3%Pd/TiO ₂ e 3%Pd/TiO ₂ C773NR	77
3.11	Rendimentos finais de fenol para o planejamento fatorial	81
3.12	Efeitos das variáveis sobre a reação de hidrodescloração do pentaclorofenol	82
3.13	Análise de variância (ANOVA)	83
3.14	Desempenho catalítico dos sólidos Pd/TiO ₂	91
4.1	Energia de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes nos catalisadores 3%Pd/TiO ₂ , 3%Ni/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO ₂	96
4.2	Energia de ligação obtida para os elementos presentes nos catalisadores 3%Pd/TiO ₂ , 3%Ni/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO ₂ novos	97

e usados

4.3	Razões atômicas entre os elementos presentes na superfície	99
4.4	Consumo de H ₂ nos perfis de RTP dos catalisadores monometálicos 3%Pd/TiO ₂ , 3%Ru/TiO ₂ e 3%Ni/TiO ₂	105
4.5	Consumo de H ₂ nos perfis de RTP dos precursores metálicos	108
4.6	Calores iniciais de adsorção do CO a 330 K sobre os catalisadores de 3%Pd/TiO ₂ , 2%Pd-1%Ni/TiO ₂ , 3%Ru/TiO ₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO ₂	121
4.7	Desempenho dos catalisadores em estudo após 3 h da reação de hidrodescloração do pentaclorofenol	132

Introdução

Clorofenóis são amplamente utilizados como herbicidas e pesticidas na agricultura [1], como desinfetantes [2] e também como biocidas no tratamento de madeiras e couros [3]. No entanto, o emprego desses compostos orgânicos clorados pode causar sérios problemas ambientais, principalmente contaminação de rios e poluição do ar. O pentaclorofenol, em particular, foi muito utilizado no passado como pesticida, herbicida, bactericida e preservativo de madeira, tendo sido despejado ilegalmente pelas indústrias químicas durante os anos 70, notadamente em muitas áreas da planície litorânea no estado de São Paulo [4] e em áreas ao sul de Taiwan [5].

Há várias técnicas para tratamento de resíduos tóxicos organoclorados, tais como: incineração [6], descloração por via química [6], biotratamentos [7], oxidação úmida [7], dentre outras. A hidrodesscloração catalítica vem surgindo como uma inovação tecnológica promissora para o tratamento desses resíduos, por permitir que tais compostos tóxicos se transformem rapidamente em compostos menos tóxicos, sob condições brandas de temperatura e pressão [8].

Notadamente, a hidrodesscloração resulta em custos de operação mais baixos, sem maiores dificuldades quanto ao controle dos parâmetros de operação, por isso, nos últimos anos, vem sendo objeto de vários estudos [9, 10, 11]. Tal interesse se deve ao fato de que com esse método é possível recuperar a matéria prima que foi empregada na síntese do contaminante, diminuindo os custos de fabricação e, ao mesmo tempo, permitindo que os efluentes desse processo de fabricação possam ser lançados no meio ambiente, sem causar contaminação pelos compostos organoclorados. Além disso, a hidrodesscloração é um processo que necessita de muito menos energia do que a incineração [12], podendo ser conduzida em fase gasosa [13] ou em fase líquida [14]. Em ambos os casos é possível utilizar diferentes catalisadores como Ru/C, Pd/C, Pd/Al₂O₃, Pd/Rh/C, Ru-Pd/TiO₂, Rh/C, Rh-Pt/C [1, 15- 20].

Conforme o exposto, a hidrodesscloração é uma técnica que pode ser uma alternativa eficiente e economicamente interessante para o tratamento de efluentes contendo compostos organoclorados.

Nesse contexto, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP iniciou, em 2001, pesquisas sobre a hidrodesscloração de compostos organoclorados. Num trabalho inicial, DA SILVA (2005) realizou um estudo estatístico sobre a influência das variáveis da reação na hidrodesscloração do pentaclorofenol. Com o objetivo de maximizar a seletividade da reação para a formação de fenol em condições de elevada conversão do pentaclorofenol, as seguintes variáveis foram estudadas: temperatura de reação, pressão de hidrogênio, massa de catalisador, velocidade de agitação, concentração inicial de pentaclorofenol e tempo de conversão total de reagente. Os resultados deste estudo revelaram que catalisadores à base de paládio suportado em TiO_2 apresentaram bons desempenhos na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol [21].

Assim, o principal objetivo desse trabalho é o de estudar a influência das condições de preparação de catalisadores monometálicos à base de Pd/TiO_2 , bem como o comportamento de catalisadores bimetálicos Pd-Ni/TiO_2 , Pd-Ru/TiO_2 e Pd-Ti/TiO_2 , sobre o desempenho dos mesmos na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol. Dentre as variáveis de preparação, pretendeu-se pesquisar, particularmente, a influência da temperatura de ativação (calcinação e/ou de redução), bem como a do teor de Pd no sólido. O pentaclorofenol foi escolhido devido à sua alta toxicidade e persistência no meio ambiente, além das diversas possibilidades de hidrólise e de hidrogenação desse substrato, conduzindo a diferentes produtos. Em estudos recentemente realizados no LDPC/UNICAMP, concluiu-se que o catalisador Pd/TiO_2 conduz seletivamente ao fenol. Cabe ressaltar que o fenol é uma molécula industrialmente interessante, com duplas ligações reativas, podendo, assim, ser utilizado para a síntese de diversos compostos produzidos pela indústria química. Devido ao fato do paládio ser um metal nobre relativamente caro, o estudo do teor de Pd no catalisador e de catalisadores bimetálicos é um aspecto economicamente importante, e que pode estar associado às condições de preparação desses catalisadores de Pd/TiO_2 .

A seguir, no capítulo 1, é apresentada uma revisão bibliográfica, enfocando primeiramente um histórico dos organoclorados e processos de tratamento; em seguida são apresentados trabalhos sobre a hidrodesscloração catalítica de compostos clorados (catalisadores, precursores, suportes, fase ativa, cinética química desativação, etc.). No capítulo 2, são descritas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização e nos testes

catalíticos dos catalisadores empregados neste estudo. O capítulo 3 reúne os resultados experimentais de caracterização e dos testes catalíticos para os catalisadores monometálicos de Pd. Em sequência, no capítulo 4, estão apresentados os resultados experimentais de caracterização e dos testes catalíticos dos sistemas bimetálicos e por fim, no capítulo 5, apresentam-se às conclusões deste estudo e sugestões para trabalhos futuros são propostos.

CAPÍTULO 1: Revisão Bibliográfica

1.1 – Histórico dos Organoclorados

A maior parte dos compostos orgânicos clorados (organoclorados), os chamados POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes), é definida como substâncias tóxicas com alta periculosidade, as quais, por suas características físico-químicas, não se decompõem facilmente, mantendo-se inalteradas por longos períodos [22]. Além disso, os organoclorados podem ser transportados pelo ar e pelos rios ou oceanos, a longas distâncias a partir do local onde foram originados [23, 22, 24]. O transporte e deposição dessas substâncias podem causar danos à saúde humana, além de graves prejuízos ao meio ambiente. Os organoclorados são extremamente tóxicos aos seres vivos mesmo em concentrações muito baixas [23, 25, 26], acumulam-se nos microorganismos, plantas, animais e no homem, não sendo eliminados pelo organismo com o tempo, podendo assim levar décadas ou até mesmo séculos para se decomporem.

Os compostos organoclorados são empregados desde a antiguidade e surgiram com a necessidade de proteger as colheitas dos ataques de insetos, que a cada ano comprometiam uma parcela maior da produção [27]. A partir da década de 40 foi sintetizado o DDT (dicloro difenil tricloroetano), pelo químico Paul Muller [28]. O DDT foi muito utilizado durante a segunda guerra mundial para prevenir epidemias de tifo transmitidas pelos piolhos, que causavam alta mortalidade [28]. Essa descoberta lhe rendeu o prêmio Nobel de medicina em 1948, pelos milhões de vidas salvas [29] e mais tarde foi utilizado no controle de pragas na agricultura. Portanto, pode-se concluir que o uso de compostos organoclorados, em particular o DDT, já teve grande importância na vida do homem, pois além de permitir o aumento da produção de alimentos, também foi útil na proteção de vidas humanas contra as pragas causadoras de endemias [30]. Enquanto que por todo o mundo ampliava-se o uso do DDT, surgiram outros compostos organoclorados cada vez mais eficientes, de longo efeito residual e com doses ainda menores de aplicação [27].

Os agrotóxicos foram intensivamente usados até a década de 70, quando foram então proibidos nos países desenvolvidos [31]. Por outro lado, em muitos países em desenvolvimento, como o Brasil, o uso dos agrotóxicos clorados só foi proibido na década de 80 [32]. Em alguns países, apesar das restrições, vários inseticidas clorados ainda têm permissão para serem usados. Por exemplo, no Brasil ainda é permitido usar o produto Aldrin para controlar as populações de formigas, bem como o DDT (dicloro difenil tricloroetano) e o HCB (hexaclorobenzeno) para controlar endemias que possam afetar a população [33]. Segundo a SUCEN (Superintendência de Controle de Endemias) [34], mais de 2000 praguicidas são comercializados no Brasil, os quais vão desde os produtos para a proteção agrícola até aqueles para o uso doméstico e de saúde pública. Estima-se que mais de 300 ingredientes ativos organoclorados são utilizados na preparação desses praguicidas. Com relação aos hebercidas, os dados mostram que cerca de 51% dos agrotóxicos vendidos no Brasil, no ano de 2002, foram os produtos pertencentes a essa classe de defensivos agrícolas, o que ainda é muito comum no país nos dias atuais. Os biocidas, bastante utilizados na preservação da madeira, são substâncias tóxicas aos organismos xilófagos e, portanto, impedem o desenvolvimento dos mesmos no interior da madeira. Existem vários produtos comerciais para esse fim, porém um dos mais eficientes é o pentaclorofenol [35]. Esse composto químico, também conhecido como o “pó da China”, é extremamente tóxico ao homem e ao meio ambiente, e foi proibido no Brasil, em 1985 [22, 27]. Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB [36], entre 1966 e 1978, cerca de 82 toneladas de pentaclorofenol e 215 toneladas de pentaclorofenato de sódio (o principal derivado do pentaclorofenol) foram produzidas pela unidade da Rhodia S/A, localizada na cidade de Cubatão. A indústria de papel e celulose é uma das que mais contribui ao processo de contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados, principalmente com uma grande gama de compostos originados nos processos de branqueamento da polpa. Nesses procedimentos, normalmente realizados com cloro, é produzido um grande número de compostos organoclorados, muitos dos quais considerados altamente tóxicos como as dioxinas, clorofenóis, clorocatecóis e cloroguaiacóis [37].

Segundo fontes do Greenpeace [26], os compostos organoclorados surgem através de diversos processos industriais, dentre eles se destacam:

- Produção de PVC: plástico utilizado em embalagens de alimentos, brinquedos, utensílios domésticos, tubos e conexões, etc;
- Produção de papel: através do processo de branqueamento com cloro;
- Geração e composição de produtos agrícolas: um grande número de herbicidas, inseticidas e fungicidas;
- Incineração de lixo: doméstico, industrial e hospitalar;
- Processos industriais: todos os que empregam cloro e derivados do petróleo.

Em maio de 2001, durante uma reunião do Programa das Nações Unidas para o Ambiente (UNEP), representantes de 90 países, incluindo o Brasil, assinaram a Convenção sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), que visa proibir a produção e o uso de 12 substâncias orgânicas tóxicas que necessitam de ação urgente. Todos os elementos desta lista, ou “Dirty Dozen”, como ela é conhecida pela comunidade internacional, são organoclorados e a maioria deles são agrotóxicos [22, 23, 26, 28, 29].

Os 12 POPs apontados como possíveis de ações urgentes são:

- PCBs: bifenilas policloradas (composto químico industrial)
- Dioxinas (subproduto involuntário industrial)
- Furanos (subproduto involuntário industrial)
- Aldrin (agrotóxico, inseticida e tratamento de madeira)
- Cloradano (agrotóxico)
- DDT: dicloro difenil tricloroetano (agrotóxico e inseticida)
- Dieldrin (agrotóxico)
- Endrin (agrotóxico)
- Heptacloro (agrotóxico, inseticida, tratamento de madeira)
- HCB: hexaclorobenzeno (agrotóxico, inseticida, subproduto industrial)
- Mirex (agrotóxico, usado como formicida)
- Toxafeno (agrotóxico)

A maior parte desses compostos organoclorados indicados pela UNEP era produzida pela indústria na forma de inseticidas, fungicidas, agrotóxicos e subprodutos industriais, estando a maioria desses compostos proibida em muitos países. Mas alguns ainda são usados em países em desenvolvimento [23].

Ainda hoje os organoclorados continuam a ser lançados no meio ambiente, devido aos seguintes fatores:

- Estoques de agrotóxicos POPs obsoletos, muitos dos quais ainda estão para ser identificados.
- Falta de informação sobre métodos de manuseio e disposição dos POPs (como o PCB no equipamento elétrico).
- Expansão planejada de tecnologias produtoras de POPs (por exemplo incineradores de lixo perigoso e médico).

Pelo exposto, o problema da geração e acúmulo de compostos organoclorados, oriundos de diversas atividades industriais e agrofloretais, é uma realidade preocupante e de grande relevância. Desse modo, torna-se imprescindível o desenvolvimento e o emprego de novas tecnologias de tratamento para compostos clorados, em especial aquelas de caráter não destrutivo, de maneira que seja possível ter um controle mais eficaz de toda essa situação num curto período de tempo. Por outro lado, não se deve esquecer que o objetivo, a longo prazo, é a total eliminação da geração e do acúmulo desses compostos tóxicos.

1.1.1 – Contaminação por Organoclorados no Brasil

De acordo com o relatório do Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas em 1998, o Brasil não produz nenhum dos 10 POPs seguintes: aldrin, heptacloro, cloradano, hexaclorobenzeno, DDT (dicloro difenil tricloroetano), mirex, dieldrin, PCBs (bifenilas policloradas), endrin e toxafeno. Já as dioxinas e os furanos, por serem considerados subprodutos, são produzidos de forma não intencional e sem controle legal [25]. Entretanto, mesmo atualmente controlada, a utilização de pesticidas organoclorados tem sido uma das principais fontes de contaminação nas últimas décadas [37].

Infelizmente, hoje o Brasil apresenta um histórico de contaminação relevante e pouco ainda tem sido feito para mudar este quadro. Como ocorreu nos países

desenvolvidos, os problemas de contaminação do solo no Brasil começaram na década de 70, mas se intensificaram nos últimos anos com a descoberta de depósitos, usualmente clandestinos, de resíduos químicos perigosos [38]. Até maio de 2002, havia no estado de São Paulo 145 locais com atividades de remediação em curso, inclusive situações que foram amplamente divulgadas pela imprensa, como os diques de cal da Solvay Indupa do Brasil S/A, o conjunto habitacional Barão de Mauá, construído sobre o antigo lixão clandestino, o centro industrial da Shell em Paulínia, as bases de distribuição de combustíveis da Esso Brasileira de Petróleo Ltda e da Shell Brasil S/A em São Paulo [39]. O relatório das áreas contaminadas do estado de São Paulo vem sendo constantemente atualizado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb); o relatório publicado em novembro de 2004 identifica 1.336 locais que apresentam níveis inaceitáveis de contaminação de solo e águas subterrâneas e que necessitam de alguma forma de remediação. Em maio de 2005 foram 1.504 locais listados e em novembro do mesmo ano a lista foi novamente atualizada, totalizando 1.596 áreas contaminadas. As áreas contaminadas em novembro de 2006 passaram a 1.822 [40].

Recentemente, foram encontrados resíduos de pesticidas organoclorados persistentes (POPs) em vários lugares no Brasil. A seguir, são listados alguns casos de contaminação:

- Na cidade de Meninos, no município de Duque de Caxias, RJ, uma antiga fábrica de inseticidas do Ministério da Saúde, desativada na década de 50, abandonou ao ar livre quantidade elevada de inseticida, que tinha como principal constituinte o HCB (hexaclorobenzeno). O poluente atingiu o solo e a vegetação. Foram encontrados traços de veneno até na água de coco do local, e escavações comprovaram que o lençol freático também está contaminado [28].

- Contaminação de cal por dioxinas na fábrica da empresa Solvay, no município de Santo André, estado de São Paulo. A cal contaminada por dioxinas no processo industrial só foi descoberta após uma série de investigações feitas pelo Greenpeace juntando dados da Alemanha e do Brasil. Em dezembro de 1999, a Solvay assinou um acordo com o Ministério Público de Santo André, CETESB e com o Greenpeace, em que se obriga a descontaminar o leito do Rio Grande e o seu depósito de 1 milhão de toneladas de

cal contaminadas com dioxinas, além de construir uma barreira de emergência para conter o vazamento de material tóxico para o meio ambiente [25].

- Contaminação provocada pela Shell no condomínio Recanto dos Pássaros e arredores, em Paulínia, no ano de 2001, a cerca de 120 Km de São Paulo. Este caso envolveu a contaminação pelos POPs aldrin, dieldrin e isodrin e gerou uma determinação da Justiça de Paulínia, para que a empresa arcasse com os custos de remoção das famílias moradoras de 66 lotes do condomínio [43,45]. Os índices de contaminação por Dieldrin chegaram a 17 ppb (partes por bilhão) no solo e 0,47 ppb na água. Os números ultrapassaram os limites internacionais, sendo que o índice de contaminação da água permitido na legislação brasileira é de 0,03 ppb (Portaria 1469/2000 – Ministério da Saúde) [41].

- Contaminação ambiental no bairro do Ipiranga, em 2002, na cidade de São Paulo, pela Shell, uma das maiores empresas do mundo do setor petrolífero. Na época, foram detectados vazamentos numa base de armazenamento de agrotóxicos e combustíveis. Entre as substâncias encontradas no solo, havia metais pesados, benzeno, xileno, tolueno, todos altamente nocivos à saúde humana, além dos chamados “drins” – aldrin, dieldrin e isodrin (POPs) [40].

- Em 2003, o Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor (Idec) foi informado de que os serviços de fiscalização do Ministério da Agricultura em Santa Catarina e Paraná confirmaram a contaminação de adubos a base de esterco de frango por um agrotóxico cancerígeno, o pentaclorofenol. Testes foram realizados na carne de frango e em adubos à base de esterco de frangos e os resultados do Instituto Adolfo Lutz confirmaram a presença de pentaclorofenol com valores de 0,04 a 0,27 mg/Kg para as amostras de adubo do Paraná e de 0,96 ate 1,28 mg/Kg para as amostras de Santa Catarina [42, 43].

- Um dos casos de contaminação mais citados hoje é o da Rhodia, multinacional franco-alemã, responsável por um dos maiores passivos ambientais brasileiros. Desde 1976

despejou 12 mil toneladas (segundo estimativas) de resíduos químicos persistentes na Baixada Santista, entre os quais o pentaclorofenol, comprometendo de forma irreversível o ecossistema local. O caso tornou-se público em 1984 e culminou em 1993, com a interdição da unidade de Cubatão, além de diversas ações tanto no Ministério Público Federal quanto Estadual contra a multinacional pela contaminação não só do solo e de rios, como também dos funcionários. Ainda hoje, cerca de 33 mil toneladas de resíduos da Rhodia permanecem na estação de espera de Samaritá, em São Vicente [26, 40].

Pelo exposto, o problema de contaminação por organoclorados tem se agravado e adquirido proporções dramáticas, tanto pela sua intensificação quanto pela sua extensão geográfica [28]. Essas contaminações ocorreram no passado e, até hoje, condenam diversas áreas no Brasil [44]. Desse modo, torna-se interessante o desenvolvimento e emprego de novas tecnologias de tratamento para compostos clorados. Ultimamente, a tendência é de utilizar processos que não consumam grandes quantidades de reagentes e/ou energia. Além disso, essa nova tendência está mais voltada para processos que são capazes de tratar os compostos clorados tóxicos e que sejam eficientes para recuperação da matéria-prima utilizada na fabricação dos mesmos [45].

1.1.2 – Efeitos dos Compostos Organoclorados na Saúde e no Meio Ambiente

Hoje, os compostos organoclorados persistentes contaminam praticamente todo o planeta, colocando em risco a sobrevivência de várias espécies e gerando graves problemas de saúde para o homem [28]. Como os compostos organoclorados são lipossolúveis e se acumulam nas gorduras dos organismos, eles percorrem rapidamente a cadeia alimentar, com resultados desastrosos para as espécies, incluindo o homem, que ocupa o topo dessa cadeia. [28].

A primeira evidência que relacionou os compostos organoclorados persistentes com os danos à vida selvagem foi descoberta na América do Norte, nos anos 60, quando se diagnosticou que a população de falcões peregrinos estava diminuindo devido à contaminação por agrotóxicos. Subseqüentemente, uma lista de evidências crescente apontou os organoclorados como causadores de uma série de efeitos na saúde,

especialmente em espécies predadoras no topo da cadeia alimentar. Dentre esses efeitos, encontram-se:

- Problemas na reprodução e declínio populacional;
- Tiróides com funcionamento anormal e outras disfunções hormonais;
- Feminilização de machos e masculinização de fêmeas;
- Sistema imunológico comprometido;
- Tumores e cânceres;
- Anormalidades comportamentais;
- Maior incidência de má formação fetal.

Há evidências crescentes de que os organoclorados estão causando danos à saúde humana e, o que não é surpresa, que os efeitos são semelhantes aos causados na vida selvagem [23]:

- Cânceres e tumores múltiplos;
- Distúrbios no aprendizado;
- Alterações no sistema imunológico;
- Problemas na reprodução, como infertilidade;
- Lactação diminuída em mulheres em período de amamentação;
- Uma série de doenças com endometriose;
- Aumento na incidência de diabetes.

1.2 - Processos de Tratamentos de Compostos Organoclorados

Uma das principais formas desses poluentes serem disseminados no meio ambiente em geral é escapando de depósitos, estoques e reservatórios ambientais (incluindo solos e sedimentos), de obsoletos compostos orgânicos (PCBs, agrotóxicos) e de resíduos contaminados. Recentemente, vem-se desenvolvendo um consenso crescente de que os estoques, depósitos e reservatórios ambientais de compostos organoclorados e lixo

contaminado devem ser rapidamente identificados, coletados e destruídos apropriadamente, contribuindo assim para o fim da propagação para o meio ambiente [46].

1.2.1 – Tecnologias Maduras de Tratamentos de Compostos Organoclorados

Antigamente os compostos organoclorados recebiam destinos como o armazenamento, a deposição em aterros sanitários e/ou a queima em sistemas de combustão (incineradores, caldeiras industriais e fornos de cimento) [46].

Armazenamento = O armazenamento é realizado com o objetivo de isolar o material, até que se tenha um método de tratamento bastante adequado. Tanto os armazenamentos como os aterros não são uma solução definitiva para o problema. Além disso, há a possibilidade de derramamentos, vazamentos e volatilização dos compostos ao redor do local de estocagem.

Aterro sanitário = O armazenamento dos compostos clorados tóxicos, tanto em aterros, como em poços, foi um dos métodos mais empregados nas décadas de 60 e 70. Esse é um método ineficiente porque os compostos tóxicos são dispostos em aterros e podem ser liberados continuamente em pequenas quantidades, principalmente por meio de lixiviação e pela umidade do solo, sendo essas quantias suficientes para contaminar águas subterrâneas.

Incineradores = No início do uso dos incineradores de alta temperatura, assumiu-se que esses combustores estavam destruindo substâncias à base de carbono, como os POPs atualmente listados, com eficiências de destruição de 100%. No entanto, com o desenvolvimento de métodos relativamente confiáveis de coleta e análise das emissões das chaminés, foi descoberto que quantidades variáveis das substâncias enviadas aos incineradores escapavam da destruição e eram lançadas com os gases de chaminé. Um dos principais problemas na queima de resíduos perigosos é a geração de compostos novos, como as dioxinas e os furanos, durante e após a combustão.

Fornos de cimentos = Os fornos de cimento são cilindros rotativos inclinados e alinhados, com tijolos refratários, e com acessos internamente. Eles são desenvolvidos e

construídos para aquecer vários materiais, como pedra calcária, argila, xisto, areia, etc para produzir o “clinker”, que moído com pequenas quantidades de gesso produz cimento. Independente do tipo de material queimado para produzir energia calorífica, os fornos de cimento apresentam riscos para a saúde dos trabalhadores, das populações próximas e para o meio ambiente, especialmente através dos impactos da poeira dos fornos de cimentos.

1.2.2 - Tecnologias Modernas de Tratamento de Compostos Organoclorados

A busca pelo desenvolvimento de novas tecnologias de destruição de organoclorados surgiu a partir das evidências de impactos causados pelos incineradores, fornos de cimento e sistemas de combustão ao meio ambiente e à saúde pública. Também foi levado em conta o aumento na necessidade de infra-estrutura, especialmente aquelas associadas ao gerenciamento das emissões aéreas e de outros resíduos.

Hoje, muitas tecnologias vêm sendo estudadas para a destruição de poluentes organoclorados e de materiais contaminados, com objetivo de substituir as tecnologias antigas. Algumas das tecnologias desenvolvidas mais recentemente oferecem vantagens significativas tanto no desempenho, quanto nos custos, em relação à combustão em incineradores e em fornos de cimentos. Para a destruição de depósitos, estoques e reservatórios ambientais de substâncias POPs obsoletas e de lixo contaminado por POPs, algumas dessas novas tecnologias representam uma melhora significativa comparada à combustão [46].

A Tabela 1.1, a seguir, apresenta uma breve descrição de algumas tecnologias modernas para o tratamento de compostos tóxicos [46].

Tabela 1.1: Algumas das tecnologias modernas para o tratamento de compostos tóxicos
[adaptada da referência 46]

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

^e As eficiências de destruição são determinadas considerando-se a ocorrência de compostos preocupantes não destruídos em todos os resíduos gasosos, líquidos e sólidos; para as EDRs (eficiência de destruição e remoção), apenas os resíduos

gasosos são considerados. Fonte: Critérios técnicos para a destruição de estoques de poluentes orgânicos persistentes, em: <http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/crittecnicos.pdf>

1.3 – Hidrodescloração Catalítica de Compostos Organoclorados

A hidrodescloração catalítica representa uma alternativa promissora de tratamento de efluentes contendo compostos organoclorados. É um método não destrutivo que pode ser utilizado para o tratamento de efluentes contendo organoclorados concentrados e diluídos. Os produtos da hidrodescloração catalítica podem ser reusados ou reciclados, e o reator catalítico pode estar associado com unidades de separação [1, 47].

O estudo da hidrodescloração foi iniciado na década de 60 [9], porém, somente em 1992 foi publicado o primeiro trabalho que abordou, de forma compreensiva, a descloração de clorofenóis em fase líquida a fenol, empregando catalisadores de Pd/C [15]. Desde então, a hidrodescloração vem sendo objeto de numerosos estudos [9, 10, 11]. Tal interesse se deve ao fato de que com esse método é possível a recuperação da matéria básica que foi empregada na síntese do contaminante, diminuindo, portanto, os custos de operação. Além disso, a hidrodescloração catalítica é um processo que necessita de muito menos energia do que a incineração [12]. A hidrodescloração catalítica pode ser conduzida em fase gasosa [13] ou em fase líquida [14], sob condições brandas de temperatura e pressão [1].

Nas reações de hidrodescloração em fase líquida, o fato mais importante é a forte desativação dos catalisadores, devido ao HCl formado como sub-produto da reação. Muitos trabalhos relatam que uma maior resistência ao HCl é observada quando o tamanho de partículas do metal aumenta. Assim, altas conversões foram obtidas para catalisadores com baixa dispersão. Isto parece ser um indicativo que esse efeito inibidor não é um fenômeno de superfície, e sim está relacionado diretamente com o volume das partículas internas [48]. Esta desativação, no entanto, pode ser minimizada através da adição de uma base ao meio reacional.

Conforme o exposto, a hidrodescloração é uma técnica que pode ser uma alternativa eficiente e economicamente interessante para o tratamento de efluentes contendo compostos organoclorados. Portanto, uma revisão mais detalhada, sobre catalisadores, meio reacional, cinética química, desativação, etc., será apresentada a seguir.

1.3.1 – Catalisadores Aplicados em Reações de Hidrodescloração

Diversos sistemas catalíticos têm sido empregados nas reações de hidrodescloração de compostos clorados tóxicos. Há muitas variáveis envolvidas na síntese e composição dos catalisadores que podem afetar significativamente a atividade e seletividade das reações de hidrodescloração de organoclorados. São vários os parâmetros que determinam o desempenho dos catalisadores, tais como: o precursor metálico utilizado na preparação, o suporte, a dispersão metálica, a presença de aditivos, o meio reacional, etc.

1.3.1.1 – O Precursor Metálico

Os precursores metálicos influenciam nas propriedades finais dos catalisadores. Primeiramente, as interações dos precursores com os suportes determinam a dispersão metálica final do catalisador e, portanto, a atividade catalítica e a seletividade. Por outro lado, o efeito de auto-envenenamento dos íons provenientes do precursor também deve ser considerado.

ARAMENDIA et al. [48], reportaram o efeito do auto-envenenamento de íons cloros provenientes do precursor, PdCl_2 , na atividade do catalisador $\text{Pd/SiO}_2\text{-AlPO}_4$, na hidrodescloração em fase líquida do clorobenzeno. Os autores compararam o desempenho de catalisadores preparados a partir de cloreto e acetilacetato de paládio. Os resultados mostraram uma baixa atividade e conversão final para o catalisador preparado pelo precursor clorado (PdCl_2), o qual segundo os autores foi devido ao envenenamento do Pd por íons cloreto, oriundos do precursor metálico. Além disso, quando um suporte dopado com íons sódio foi usado, íons cloreto do precursor não desativaram o catalisador, devido à formação do sal NaCl , o qual foi detectado pela análise de XRD. Os autores concluíram que a escolha correta do precursor metálico é crucial para um desempenho ótimo do catalisador.

Catalisadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados usando três diferentes precursores: nitrato de níquel (Ni-N), cloreto de níquel (Ni-Cl) e sulfato de níquel (Ni-S). Os catalisadores foram estudados na reação de hidrodescloração em fase gasosa do 1,1,2 – tricloroetano (TCE). Os autores perceberam que as propriedades físico-químicas dos catalisadores de Ni eram diferentes para cada precursor utilizado no estudo. O catalisador Ni-Cl retém espécies de óxido de níquel e aluminato de níquel, que interagem fraca e

fortemente, nos respectivos casos, com o suporte alumina. Depois da reação, o catalisador Ni-Cl apresenta partículas relativamente grandes e mostra conversão inicial menor do que para o catalisador Ni-N. Por outro lado, as espécies sulfuradas no catalisador Ni-S foram retidas na forma de sulfato de níquel e sulfeto de níquel, depois da calcinação e redução, respectivamente. Os catalisadores Ni-Cl e Ni-S foram resistentes à desativação, devido às grandes partículas de níquel no catalisador Ni-Cl e às espécies sulfuradas altamente dispersas no catalisador Ni-S [11].

1.3.1.2 – A Fase Ativa

Nas reações de hidrodesscloração catalítica, a utilização de metais como fase ativa tem sido diversificada, empregando-se desde metais nobres [49], até metais não nobres [50]. No caso das reações em fase gasosa, as fases ativas citadas na literatura são Pd, PdK, PdFe, PdCo, PdAg [51], Ni [8] e Pd-Re [52]. Já para as reações de hidrodesscloração em fase líquida, os metais nobres mais utilizados para a preparação do catalisador, são Pd [15, 16, 53, 54, 55, 56, 57], Ru [1, 18] e Pt [10, 58], sendo os catalisadores a base de Pd os mais adequados para tais reações, conforme sugerem alguns pesquisadores [49, 50, 57].

Em geral, o emprego de catalisadores a base de Pd é bastante abrangente, indo desde a desscloração de compostos orgânicos com estrutura simples, como os CFCs (clorofluorcarbono) [59], passando pelas olefinas cloradas [60] e englobando os compostos clorados com estruturas químicas mais complexas, tais como clorofenóis [53] e os bifenilas policlorados [61]. Catalisadores de níquel [62, 63] e cobalto [54, 64] também aparecem na literatura como promissores para a preparação de catalisadores ativos nas reações de hidrodesscloração de compostos clorados. Embora os metais não nobres sejam ativos na reação de hidrodesscloração, a grande desvantagem do uso em relação aos catalisadores de paládio está relacionada com a temperatura utilizada nos testes, que normalmente são da ordem de 573 K [8]. Assim, devido a essa questão, alguns pesquisadores iniciaram estudos de catalisadores bimetálicos à base de paládio, tendo um metal não nobre como um segundo elemento. Nesse sentido, vários catalisadores foram estudados, dentre os quais destacam Pd-Fe [65, 66], Pd-Ni [67, 68] e Pd-Co [51, 54]. De acordo com Malinowski et al. [69], a eficiência desse tipo de catalisador bimetálico depende da existência de uma forte interação entre o paládio e o segundo metal.

WIER SMA *et al.* (1998) estudaram o desempenho de diferentes catalisadores à base de metais nobres (Ru, Pd, Pt, Rh, Ir e Re) suportados em carvão ativo, na reação de hidrodescloração do diclorodifluormetano (CCl_2F_2). A avaliação catalítica dos diferentes sistemas metálicos foi conduzida em fase gasosa, empregando-se temperaturas desde 453 K até 540 K, à pressão constante de 0,4 MPa. Baseados nos resultados dos testes catalíticos, os autores concluíram que dentre todos os metais estudados, o Pd foi o mais ativo e seletivo na hidrodescloração do CCl_2F_2 (Tabela 1.2), enquanto que o catalisador à base de Re não apresentou qualquer atividade. Os demais metais (Ru, Pt, Rh e Ir) apresentaram um comportamento intermediário entre aqueles mostrados pelos catalisadores de Pd e Re. Contudo, tais testes também revelaram que os catalisadores contendo Pd, Ru e Rh sofreram uma desativação gradativa ao longo da reação. Segundo os autores, a desativação pode ter ocorrido devido à formação de depósitos de carbono sobre os sítios ativos dos metais [49].

Tabela 1.2: Influência da natureza do metal sobre a conversão do CCl_2F_2 e a seletividade para CH_2F_2 [adaptada da referência 49].

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

Diferentes metais suportados em carvão foram estudados por Guang Yuang et al. (2003), na reação de hidrodescloração em fase líquida de 2,4 diclorofenol. Os catalisadores utilizados no estudo foram 1%Pd/C, 3%Pd/C, 10%Pd/C, 5%Rh/C, 1%Pt/C e 1%Ru/C. As reações ocorreram à temperatura de 273-303 K, com solução de 100 mL clorofenóis em NaOH, contendo 0,0475-0,095 mol/L, concentração de catalisador de 0,17-1,25 g/L e agitação 1.100 rpm. Os catalisadores à base de Pt e Ru mostraram-se inativos em 8 horas de

reação, enquanto o catalisador Rh/C apresentou valores significativamente menores do que os catalisadores a base de Pd. O catalisador 10% Pd/C apresentou descloração completa em 90 minutos de reação [53].

FRIMMEL e ZDRAZIL (1997) estudaram o desempenho de sulfetos de metais de transição não nobres, na hidrodesscloração e hidrodessulfurização de uma mistura gasosa de diclorobenzeno/metiltiofeno. As reações ocorreram sob temperatura de 573 K e pressão de 1,0 MPa. Os resultados dos testes catalíticos revelaram que os metais Ni, Co e Mo podem ser promissores na preparação de catalisadores para hidrodesscloração, em particular o Ni, que apresentou elevada seletividade. No entanto, os resultados mencionados foram obtidos em condições de temperatura e pressão relativamente elevadas, as quais não são interessantes do ponto de vista prático, embora o custo dos sistemas catalíticos à base desses metais seja muito menor quando comparado ao custo dos catalisadores de Pd. Assim, a associação de metais não nobres com metais nobres poderá conduzir a sistemas catalíticos interessantes do ponto de vista técnico e econômico, desde que permitam operar em condições de temperatura e pressão menos elevadas [50].

SHIN e KEANE (1999) estudaram o desempenho catalítico do sistema Ni/SiO₂ frente a hidrodesscloração de diferentes clorofenóis. Os testes catalíticos foram conduzidos em fase gasosa e à pressão atmosférica, sob temperaturas que variaram desde 473 K até 573 K. Os resultados dos testes catalíticos revelaram que a posição do substituinte (átomo de cloro) na molécula base (fenol) afetou de maneira relevante a seletividade do catalisador (Figura 1.1). Segundo os autores, tal comportamento pode ter sido resultado de efeitos estéricos, indutivos e/ou de ressonância. Estes efeitos podem estar relacionados ao fato do cloro ser um aceitador de elétrons, uma vez que tal propriedade varia com o número e a posição dos átomos de cloro no anel aromático. Portanto, este comportamento do cloro pode alterar a força de interação da molécula do substrato com a superfície do catalisador e, conseqüentemente, afetar o seu desempenho [8].

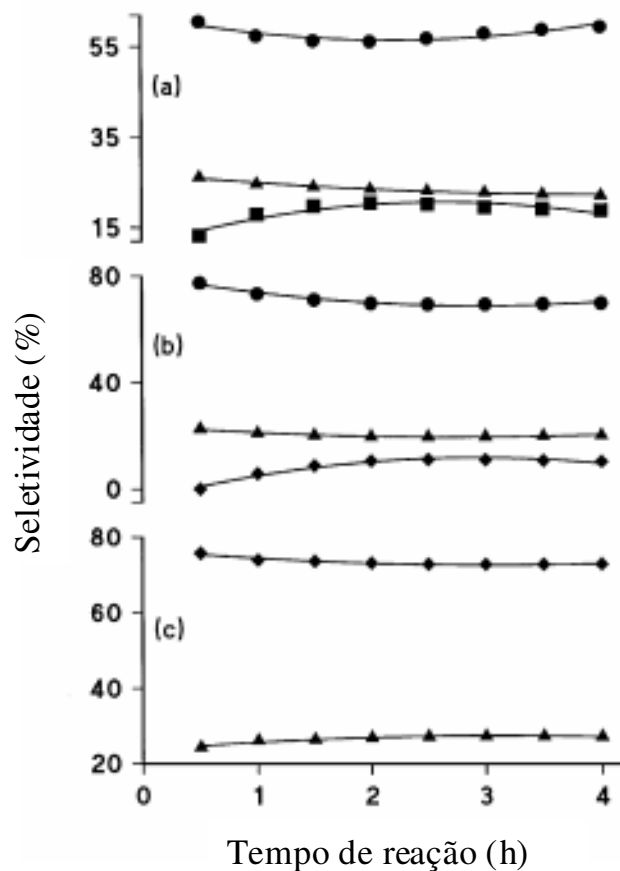


Figura 1.1: Seletividade ao longo da reação de hidrodesscloração do 2,4-diclorofenol (a), 2,5-diclorofenol (b) e 3,5-diclorofenol (c) (SHIN e KEANE (1999)).

Produtos da reação: (■) 4-clorofenol, (◆) 3-clorofenol, (●) 2-clorofenol, (▲) fenol [8].

Catalisadores Pd-Pt/ Al_2O_3 altamente dispersos, com baixa carga de metal foram investigados na reação em fase gasosa de hidrodesscloração do diclorodifluorometano. Os catalisadores bimetálicos ricos em Pd, com 10-20% de Pt, são os que apresentam o melhor desempenho catalítico, devido, ambos a atividade específica e a seletividade frente ao difluorometano (produto desejado). O CHClF_2 é produzido em grandes quantidades no catalisador monometálico Pt/ Al_2O_3 (seletividade 28% em 453 K), enquanto os catalisadores Pd e Pd-Pt apresentam somente pequenas quantidades deste produto. Este resultado, combinado com a pequena variação na energia de ativação para os catalisadores de Pd e Pd-Pt, sugere que o comportamento catalítico do paládio é largamente preservado no catalisador bimetálico. Após a reação, o catalisador mais ativo e seletivo é o Pd-Pt, que

contém a menor quantidade de carbono em relação aos outros catalisadores (menos ativo). Segundo os autores, o catalisador que contém pouca quantidade de platina é benéfico, pois a superfície do catalisador está menos bloqueada pelas espécies de carbono e, em efeito, o catalisador é mais ativo [10].

PRAKASH et al. (2004) estudaram catalisadores 5%Ru/TiO₂, 5%Pd/TiO₂ e o bimetálico 4%Ru-1%Pd/TiO₂ na reação de hidrodesscloração em fase líquida do 4-clorofenol. As reações ocorreram à temperatura de 323 K, pressão de H₂ de 1,38 MPa, 1,12 g/L de catalisador e concentração de 4-clorofenol de 0,17 mol/L. Os autores observaram que o Ru em presença de água também é um bom catalisador para a saturação do anel benzênico. A ordem encontrada em relação à atividade catalítica dos catalisadores foi Pd/TiO₂ > Ru-Pd/TiO₂ > Ru/TiO₂. Todos os experimentos conduziram à formação do cicloexanol no final da reação. Os resultados mostram que uma pequena porcentagem de Pd no catalisador de Ru melhora a atividade catalítica [18].

SIMAGINA et al. estudaram a atividade catalítica de catalisadores Pd-Ni suportados em carvão para a hidrodesscloração em fase líquida do hexaclorobenzeno. Os resultados mostram que o grau de descloração é proporcional à concentração de Pd na superfície, o qual melhora pela segregação deste elemento na superfície das partículas bimetálicas. Segundo os pesquisadores, os resultados indicam que o catalisador Pd-Ni contendo entre 20 e 50% de átomos de Pd, embora menos ativo do que o Pd puro, conduz a 75% dos produtos úteis, isto é, benzeno, mono e di-clorobenzeno [69].

1.3.1.3 – A Influência do Suporte

Tem sido mostrado em inúmeros trabalhos, que o comportamento catalítico dos catalisadores não depende somente do metal ativo, mas também do suporte a ser empregado. Os principais suportes inorgânicos utilizados na preparação dos catalisadores são: alumina, sílica, zeólitas e outros óxidos tais como TiO₂, MgO, ZrO₂, etc. [57]. A principal desvantagem deste tipo de suporte é que eles são facilmente atacados por ácidos como o HCl e o HF formados em algumas reações, conduzindo à degradação do catalisador. O principal suporte orgânico adequado para as reações de hidrodesscloração é o carvão ativo, devido sua relativa inércia frente ao HCl ou HF, formado durante a reação.

No entanto, o desempenho do carvão ativo depende de algumas variáveis, tais como distribuição de poros, grupos de oxigênio na superfície e quantidade de impurezas [57].

Na literatura, o papel do suporte nas reações de hidrodesscloração tem sido analisado por vários pontos de vista, como a estrutura dos poros do suporte, a interação metal-suporte, o efeito do suporte na desativação do catalisador, as propriedades ácido-bases do suporte, etc.

Embora seja possível empregar diferentes suportes nas reações de hidrodesscloração catalítica, o carvão ativo parece ser o suporte mais adequado [14, 70, 71]. A Tabela 1.3 apresenta os resultados da hidrodesscloração catalítica do 4-cloroanisol em solventes orgânicos, realizada em temperatura ambiente e utilizando como agente redutor o formiato de amônio.

Tabela 1.3: Efeito da natureza do suporte sobre a hidrodesscloração do 4-cloroanisol [adaptada da referência 14]

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

KOVENKLIOGLU *et al.* (1992) [71] estudaram o comportamento dos catalisadores Pd/carvão e Pd/Al₂O₃ frente à hidrodesscloração do tricloroetano, com o objetivo de compreender a influência da natureza do suporte sobre o desempenho dos catalisadores de Pd. Os testes catalíticos foram conduzidos em fase aquosa, sob temperatura e pressão que variaram desde 289 K até 328 K e desde 0,3 MPa até 0,4 MPa, respectivamente. Analisando os resultados, os autores concluíram que o catalisador Pd/carvão foi muito mais ativo do que seu similar suportado em alumina (Pd/Al₂O₃). Segundo os pesquisadores, isto ocorreu devido à característica hidrofóbica do carvão frente

àquela hidrofílica da alumina. Tal propriedade do carvão favoreceu o suprimento de substrato aos sítios ativos do catalisador Pd/C (via adsorção) e, conseqüentemente, obteve-se uma maior atividade frente ao catalisador Pd/Al₂O₃. Baseados nestes resultados, os autores concluíram que o suporte carvão foi tão importante quanto o Pd, para o melhor desempenho apresentado pelo sistema catalítico Pd/carvão [76]. Outros trabalhos, tais como aqueles conduzidos por ARAMENDÍA *et al.* (1999) e ANWER *et al.* (1989) também evidenciaram a importância da natureza do suporte no desempenho dos catalisadores destinados a hidrodesscloração de compostos organoclorados [14, 56].

DA_SILVA (2005) estudou catalisadores 5%Pd/C e 5%Pd/TiO₂ na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol em fase líquida. As reações foram conduzidas à temperatura de 383 K, pressão de H₂ de 5,0 MPa, massa de catalisador de 500 mg e taxa de agitação de 1.000 rpm. Os catalisadores foram calcinados a 573 K e não foram reduzidos antes da reação. Os resultados revelaram que o catalisador Pd/C não ativado é seletivo a cicloexanol, enquanto o catalisador Pd/TiO₂ é seletivo a fenol. Segundo o autor, esse resultado indica uma provável influência da natureza do suporte sobre a seletividade catalítica do paládio. O autor constatou também uma retenção de cerca de 40% do pentaclorofenol do meio reacional no catalisador Pd/C [21].

GUANG YUANG *et al.* (2003) estudaram a hidrodesscloração catalítica em fase líquida de 2,4 - diclorofenol sobre catalisadores 1%Pd/C e 1%Pd/Al₂O₃. Os autores demonstraram pelo acompanhamento cinético da reação que os mecanismos de hidrodesscloração e atividade catalítica são muito similares para os dois sólidos. O 2-clorofenol foi o produto intermediário em termos de descloração, o qual foi posteriormente transformado em fenol. Evidência de formação de cicloexanona foi apresentada antes da descloração completa somente pelo catalisador suportado em Al₂O₃, com seletividade < 5%. Segundo os autores, o catalisador Pd/C sofreu uma desativação apreciável quando comparado com o sistema Pd/Al₂O₃. Além disso, a forte adsorção dos componentes do meio reacional sobre o catalisador Pd/C provocou uma redução de cerca de 50% na sua área superficial específica, constatada para o catalisador depois de ter sido usado na reação. De acordo com esses pesquisadores, a camada de orgânicos adsorvidos impediu a saída das moléculas de HCl formadas nos poros do catalisador pela reação de hidrodesscloração. Isso teria ocasionado o envenenamento dos sítios metálicos, o que explicaria a forte desativação do catalisador Pd/C [54].

Embora o uso do carvão ativo, como suporte de catalisadores para a hidrodesscloração catalítica, seja quase uma unanimidade, não se pode esquecer da forte adsorção que, em geral, os compostos orgânicos apresentam quando estão em contato com o carvão ativo. Assim, a escolha do tipo de carvão ativo a ser usado na preparação dos catalisadores pode ser de fundamental importância. Para essa escolha, deve-se considerar a natureza complexa da química superficial dos carvões ativos [72] frente ao meio reacional como um todo. Uma alternativa à problemática do carvão ativo é empregar um óxido como suporte. O tipo de óxido a ser selecionado vai depender das características do meio reacional, como, por exemplo, o valor do pH [58]. Óxidos com diferentes propriedades físico-químicas vêm sendo empregados, como nos casos da sílica, alumina, magnésia e titânia [57].

1.3.2 – A Reação Catalítica de Hidrodesscloração

Antes de iniciar o estudo detalhado da hidrodesscloração catalítica, vale a pena ressaltar a importância de se estudar esse tipo de reação em fase líquida ou em fase gasosa. Em geral, os resíduos se apresentam na forma líquida, por isso o estudo da hidrodesscloração catalítica em fase líquida é importante. Por sua vez, a hidrodesscloração em fase gasosa é importante para se obter, por exemplo, informações cinéticas, empregando para tal, reações modelo [73].

A hidrodesscloração catalítica de compostos clorados conduzida em fase líquida é governada por vários fatores, como: o tipo de solvente empregado no meio reacional [1, 14], a natureza química do substrato [74, 75], a transferência dos reagentes e produtos entre as fases que compõem o meio reacional [54], além das variáveis de reação, como a temperatura e a pressão [71].

1.3.2.1 – O Meio Reacional

A desativação do catalisador metálico pelo ácido clorídrico, formado durante a reação, é um fato que deve ser considerado na escolha do solvente a ser usado no meio reacional [57]. Também deve ser considerada a baixa solubilidade dos compostos organoclorados em água [76], em particular, no caso dos clorofenóis. Assim, vários solventes não aquosos têm sido empregados nos estudos realizados nos últimos anos [77,

78]. A maior preocupação da sociedade é em relação à contaminação das águas por compostos organoclorados tóxicos, provenientes de diversas fontes [51, 79]. Desse modo, o uso da água como solvente é de fundamental importância.

Contudo, antes de adotar o uso da água como solvente, deve-se levar em consideração a baixa solubilidade desses compostos neste meio [80]. Assim sendo, muitos pesquisadores vêm estudando a presença de uma base no meio reacional líquido [1, 78]. A taxa de desempenho da hidrodesscloração catalítica depende do tipo de base utilizada. Nesse sentido, o hidróxido de amônio foi encontrado superior ao hidróxido de sódio, acetato de sódio e trietilamina [15]. No entanto, o NaOH tem se destacado como uma das bases mais utilizadas, embora existam divergências com relação à estabilidade química do paládio, quando em solução aquosa de NaOH [71]. Embora a função exata da base na reação de hidrodesscloração catalítica não seja conhecida [57], segundo HOKE (1992), a base pode servir como capturador do próton do HCl formado durante a reação [15].

De acordo com FELIS et al. (1999), a adição de hidróxido de sódio ao meio reacional é imprescindível para obter uma maior atividade catalítica e evitar a desativação do catalisador. No referido estudo, os resultados dos testes catalíticos com o sistema Ru/C, empregado na hidrodesscloração de diferentes clorofenóis, revelaram que, na ausência de NaOH, a atividade do catalisador foi menor do que quando um excesso de NaOH foi empregado. O mesmo ocorreu para quantidades de bases insuficientes para neutralizar tanto o HCl formado durante a reação, quanto a acidez superficial do suporte. Segundo os autores, essa influência benéfica do NaOH está relacionada com a neutralização do HCl formado. Além disso, os autores observaram que em meio básico o clorofenol se dissocia mais facilmente, formando ânions fenolatos, os quais, por sua vez, adsorvem menos fortemente sobre o carvão do que o clorofenol. O resultado final é uma maior taxa de hidrodesscloração do clorofenol e, portanto, o tempo total da reação é reduzido significativamente [1].

A Tabela 1.4 apresenta o efeito do tipo de base sobre o catalisador 1%Pd/C, o qual foi empregado na hidrodesscloração do 2,4-diclorofenol em fase líquida, sob temperatura de 303 K, fluxo de hidrogênio igual a 0,25 L/min e velocidade de agitação igual a 1.100 rpm [16].

Tabela 1.4: Efeito do tipo de base sobre o catalisador 1% Pd/C, empregado na hidrodesscloração do 2,4-diclorofenol [adaptada da referência 16].

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

ARAMENDÍA et al. estudaram a influência da adição de NaOH no meio reacional, na reação de hidrogenólise de bromobenzeno. A reação foi conduzida em solução de metanol contendo 0,5 M NaOH e 0,5 M bromobenzeno. Os resultados da Figura 1.2 para o catalisador PM2 (Pd suportado em mistura contendo razão em massa de 20:80 de ortofosfato de alumínio e sílica) mostram um efeito na adição do hidróxido de sódio no meio reacional na hidrogenólise do bromobenzeno. Como pode ser visto pela Figura 1.2, embora exista similaridade na atividade inicial em ambos os casos, a presença de NaOH tem um efeito em altas conversões. De fato, a reação na presença de NaOH alcança um rendimento de 98 % em 25 min, enquanto que na ausência da base o rendimento obtido é de 86 % em 180 min de reação. Segundo os autores, a adição do NaOH no meio reacional não afeta os sítios ativos de forma direta, e evita o envenenamento do catalisador [56].

No entanto, a possibilidade de corrosão do paládio pelo hidróxido de sódio não é um fenômeno comumente considerado na literatura especializada, restringindo-se apenas a alguns poucos estudos. Isso pode significar que, se houve corrosão em alguns casos, esta poderia estar associada às condições específicas de reação, que foram empregadas nesses estudos. Por exemplo, se o álcool foi utilizado como solvente e o hidróxido de sódio como base, pode haver formação do corrosivo alcóxido de sódio. Além disso, GREENWOOD e EARNSHAW [82] afirmam que o paládio mássico não é atacado pelas bases

convencionais. Segundo os autores, esse ataque só acontece quando o metal é posto em contato com óxidos fundidos de metais alcalinos ou com peróxidos.

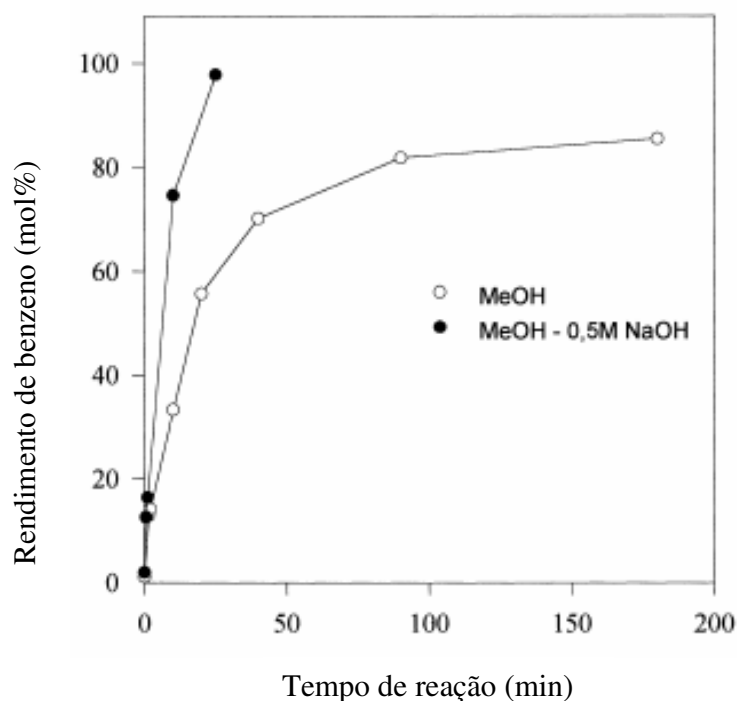


Figura 1.2: Efeito da Adição de NaOH no meio reacional na hidrobromação do bromobenzeno com catalisador Pd/PM2.

Além do problema da solubilidade dos compostos organoclorados tóxicos em água e da formação do ácido clorídrico durante a hidrodescloração catalítica, existe também a complexa transferência de massa de reagentes e produtos, através do meio reacional líquido [9, 83]. Operar sob condição de limitação à transferência de massa tem como principal desvantagem a redução da taxa de reação, causada pela sub-oferta de reagentes nos sítios ativos. Além dessa desvantagem, há também a dificuldade de obter dados cinéticos confiáveis, haja vista que sob restrição à transferência de massa, parâmetros importantes, como ordem de reação e energia de ativação, são fortemente influenciados [84]. Então, surge a importância de considerar a possibilidade da existência ou não de restrições à transferência de massa no meio reacional, naquelas condições escolhidas para conduzir a reação. Tradicionalmente, essa verificação vem sendo feita empregando-se algumas das

metodologias padrões [85, 86, 87]. A informação assim obtida pode ser analisada e, se o regime dominante for a restrição à transferência de matéria, é possível modificá-lo, conduzindo-o a operar sob controle da cinética. Para tal, basta manipular algumas variáveis de reação, tais como a taxa de agitação e a temperatura. Sob regime cinético, é então possível otimizar as variáveis de reação, de modo a operar, por exemplo, na melhor condição de atividade e seletividade.

Embora não reste dúvida sobre a importância dos testes que determinam o regime de operação, sob restrição física ou sob controle cinético, também é fato que existem dificuldades relevantes para empregar esses testes tradicionais [87]. Por exemplo, eles dependem de várias propriedades físicas e fluidodinâmicas do sistema em estudo que, na maioria dos casos, nem sempre estão disponíveis. Isso obriga o pesquisador a recorrer a correlações de caráter geral, muitas vezes de confiabilidade restrita [84]. Assim, o desenvolvimento de metodologias mais simples e eficientes tem sido uma constante ao longo dos anos [86, 87].

1.3.2.2 – Cinética Química da Hidrodescloração

As reações químicas quando catalisadas e conduzidas em fase líquida, têm como característica a formação de um meio reacional complexo. Toda essa complexidade tem tornado o entendimento cinético da hidrodescloração catalítica de compostos organoclorados uma questão das mais importantes. Isso ocorre principalmente, porque há uma carência muito grande de informações conclusivas a respeito deste tema [9, 57].

A compreensão da cinética química envolvida nas reações de hidrodescloração catalítica depende de vários fatores, tais como: o tipo de catalisador [58, 88], a estrutura química do substrato [8, 89], além das variáveis, temperatura de reação e pressão de hidrogênio [18]. De acordo com URBANO E MARINAS [57], no caso de compostos organoclorados do tipo aromático, a remoção de átomos de cloro é mais fácil do que naqueles compostos clorados de natureza alifática. Além disso, também é consenso que a facilidade de remoção do halogênio da molécula orgânica não depende somente da natureza química da mesma, mas também do tipo de halogênio a ser eliminado. Nesse caso, a ordem decrescente de facilidade de remoção é a seguinte: $R-I > R-Br > R-Cl \gg R-F$, onde “R” é um radical orgânico qualquer. Embora essa ordem de reatividade possua paralelismo com a

energia de dissociação da ligação carbono-halogênio (Tabela 1.5), ele nem sempre é válido, uma vez que a presença de grupos doadores de elétrons, próximos da ligação carbono-halogênio, beneficia a cisão dessa ligação, provocando alterações nessa ordem de reatividade [74].

Tabela 1.5: Energia de dissociação de algumas ligações químicas [57].

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

Outra particularidade das reações de hidrodesscloração catalítica é a dependência da taxa de reação com relação ao número e à posição dos átomos de halogênios na molécula do substrato, como mostra a Figura 1.3 para hidrodesscloração do diclorofenol. Segundo SHIN e KEANE [2], existem diferenças nas taxas de hidrodesscloração de monoclórofenóis isoméricos, ou seja, no caso do orto, meta e para-clorofenol. Estudando esses clórofenóis, isoladamente ou misturados, os autores constataram que o orto-clorofenol apresentou uma taxa de hidrodesscloração bem inferior àquelas apresentadas pelos demais isômeros. De acordo com esses pesquisadores, o resultado mostra que o impedimento estérico, causado pela proximidade do átomo de cloro do grupo hidroxila, deve ser considerado quando se estuda esse tipo de reação.

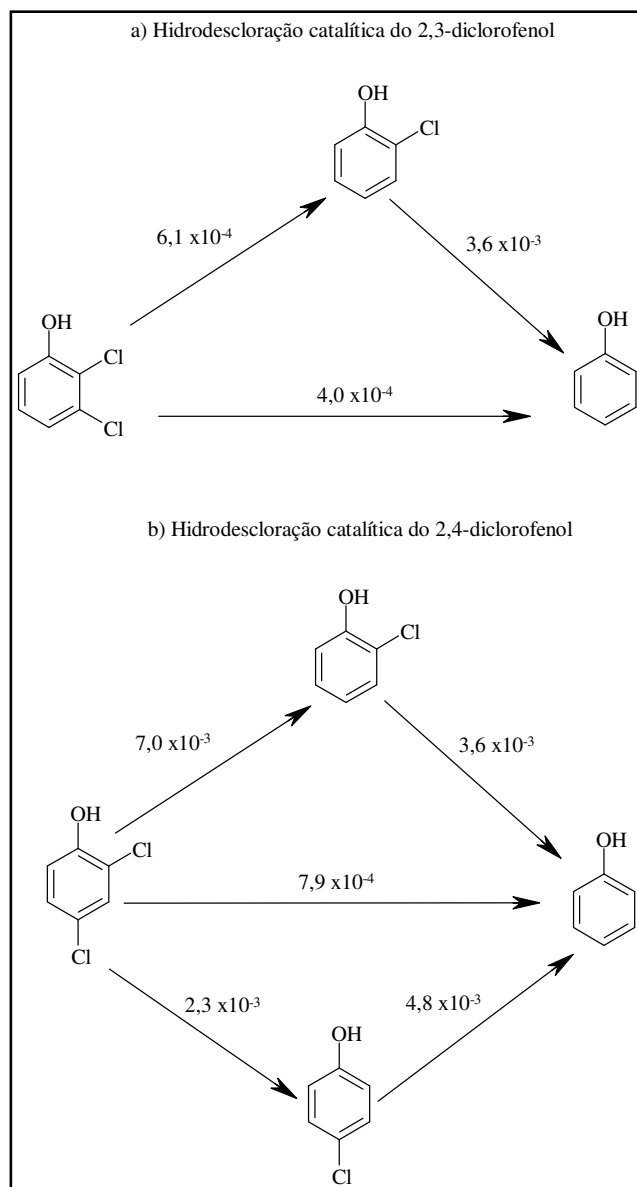


Figura 1.3: Rotas de hidrodescloração do diclorofenol com as respectivas constantes da taxa (mol/h.g) [8].

Além disso, esse estudo também revelou que o efeito indutor causado pelo grupo hidroxila é predominante, face ao efeito ressonante do anel benzênico. Prova disso, é o fato de que a taxa de descloração do meta-clorofenol foi superior àquela do para-clorofenol. Outra constatação feita por SHIN e KEANE é que quando os monoclorofenóis foram misturados, e essa mistura foi alimentada ao reator, a taxa de descloração do para-

clorofenol sofreu um forte declínio ao longo do tempo, diferentemente do comportamento apresentado pelos isômeros orto-clorofenol e meta-clorofenol [2]. De acordo com esses pesquisadores, tal comportamento foi resultado da menor força de interação do para-clorofenol com a superfície metálica, quando comparada às interações das demais formas isoméricas com a superfície.

SHIN e KEANE [8] estudaram a hidrodesscloração catalítica de vários diclorofenóis, além dos monoclorofenóis. Nesse estudo, os autores constataram que os resultados obtidos na hidrodesscloração dos monoclorofenóis também são válidos para o caso da hidrodesscloração dos diclorofenóis. Assim, todos os diclorofenóis que possuíam um dos átomos de cloro na posição orto, apresentaram taxas de desscloração inferiores às daquelas dos demais diclorofenóis. No entanto, vale ressaltar que esses resultados foram obtidos com reações em fase gasosa, empregando-se catalisadores Ni/SiO₂ e que, quando as mesmas reações foram conduzidas em meio líquido, empregando-se catalisadores Pd/C, os resultados foram bem diferentes [15]. Além da comprovação do efeito estérico, causado pelo átomo de cloro na posição orto, esse estudo também mostrou que existe uma forma preferencial para a remoção dos átomos do anel aromático. Em geral, os átomos de cloro são removidos em etapas, conforme ilustrado na Figura 1.3, porém, se esses átomos estiverem em posições adjacentes, podem ser eliminados de uma só vez. Este é um resultado muito importante, pois revela que a hidrodesscloração catalítica pode ocorrer de modo direto e/ou por etapas. Diante dessa importante constatação, pesquisadores investigaram a validade dessas formas de remoção dos átomos de cloro empregando moléculas policloradas [63, 90], como, por exemplo, o hexaclorobenzeno. Verificou-se que, mesmo diante de moléculas com muitos átomos de cloro, o caminho de remoção preferencial ainda continuava sendo aquele por etapas, particularmente quando os átomos de cloro estão relativamente afastados entre si. Contudo, também ocorre a remoção pelo caminho direto, ou seja, todos os átomos de cloro são removidos de uma só vez, principalmente na fase inicial da desscloração, quando se têm muitos átomos adjacentes.

No entanto, variáveis que apresentam comportamentos imprevisíveis, como a posição e o número de átomos de cloro presentes na molécula do composto clorado, são responsáveis pela inexistência de um mecanismo único para explicar a hidrodesscloração catalítica. Além dessa variável, pode-se também citar o tipo de substrato (alifático ou aromático) e o tipo de reação (fase líquida ou gasosa), dentre outros fatores [57], que

também apresentam comportamentos imprevisíveis, mas que são fundamentais no estudo cinético da hidrodesscloração. Em resumo, a obtenção de um mecanismo universal para esse tipo de reação ainda não foi possível, porém já se podem estabelecer mecanismos para alguns tipos de hidrodesscloração catalítica.

Um mecanismo aceito [89], tanto para moléculas leves, quanto para as de elevado peso molecular, é baseado no modelo proposto por MARS E VAN KREVELEN [91] para a oxidação seletiva de hidrocarbonetos. É um mecanismo válido para reações em fase gasosa e é composto por duas etapas importantes: uma etapa de cloração da superfície metálica e outra etapa de desscloração dessa mesma superfície. Por esse mecanismo, os autores constataram que a hidrodesscloração e a desativação do catalisador, pelo ácido clorídrico formado, ocorrem simultaneamente. Porém, a desativação é favorecida pelo fato de que a formação do ácido clorídrico é mais rápida do que a limpeza da superfície metálica [92].

Esses mecanismos de reação foram propostos para reações de hidrodesscloração conduzidas em fase gasosa e, portanto, não devem ser extrapolados, diretamente, para as reações realizadas em fase líquida. Isso porque há evidências claras de que a hidrodesscloração ocorre por rotas diferentes, a depender do estado físico do meio reacional [15, 8]. Portanto, mesmo com os vários estudos conduzidos em fase gasosa, os resultados obtidos não se estendem às reações em fase líquida. Com relação a essas últimas, embora vários tenham sido os estudos realizados, ainda não existe informação suficiente para explicar, de modo claro, qual é o mecanismo predominante nessas reações.

A adsorção dos reagentes sobre a superfície do catalisador, em particular a do substrato clorado, é um dos fatores que dificulta a compreensão do mecanismo das reações de hidrodesscloração catalítica em fase líquida. Além desse fator, pode-se também citar a força de adsorção do substrato sobre a superfície metálica [59], a natureza das espécies químicas presentes no meio reacional, bem como o pH desse meio, uma vez que tal parâmetro tem influência sobre o ponto isoeletrônico do suporte empregado [93].

1.3.2.3 – Desativação dos Catalisadores de Hidrodesscloração

A desativação catalítica é o principal problema das reações de hidrodesscloração catalítica de compostos organoclorados [57]. Em geral essa desativação pode ocorrer pelo efeito do ácido halogenado, formado como sub-produto da reação e sobre sítios metálicos

do catalisador [94, 95]. Além disso, a desativação pode ocorrer pela formação de depósitos de carbono sobre os sítios ativos [96, 97], bem como pela sinterização da fase ativa [98, 99], ou ainda pela degradação do catalisador, devido à corrosividade do ácido formado [58, 100]. Porém, dentre todas essas formas mencionadas, o maior responsável pelas desativações catalíticas é o envenenamento dos sítios ativos pelo ácido halogenado, o qual pode ser combatido pela utilização de uma base no meio reacional.

As reações conduzidas em fase gasosa [26] e em fase líquida [15, 101] podem sofrer desativação catalítica pelo HCl formado durante a reação. No caso das reações em fase gasosa, a utilização de reatores de fluxo contínuo pode amenizar o grau de desativação dos catalisadores [94, 100]. A presença do HCl no meio reacional não afeta somente a atividade catalítica, mas também a seletividade da hidrodescloração [26, 95]. A escolha adequada do tamanho das partículas metálicas, que devem compor um catalisador eficiente, é importante [55, 88]. Em geral, essa escolha recai sobre as partículas grandes, dada a sua maior resistência à desativação.

Por sua vez, a desativação através do mecanismo de deposição de carbono sobre os sítios ativos, embora menos abrangente do que a desativação pelo HCl, também tem sua importância. Isto principalmente no caso da hidrodescloração de hidrocarbonetos, onde os depósitos de carbono são bastante comuns. Na maioria das vezes, tais depósitos são os responsáveis pelas mudanças significativas em parâmetros de reação importantes, tais como a atividade e a seletividade dos catalisadores [95, 97]. Além desse mecanismo secundário de desativação catalítica, outros, de menor importância, são a sinterização da fase ativa do catalisador e a corrosão pelo ácido halogenado, formado durante a descloração. Em geral, a sinterização das partículas metálicas pode ser causada pelo ataque do suporte pelo ácido halogenado levando a mudanças estruturais e rearranjo das partículas metálicas no catalisador [98, 99]. Esse comportamento depende principalmente das condições de reação empregadas, assim como do tipo de catalisador usado. Já a desativação dos catalisadores, em particular aqueles à base de paládio, pela corrosão da fase ativa metálica e/ou do suporte pelo ácido halogenado, não é um fato incomum [15, 48, 100]. WIERSTMA *et al.* [26] constataram um comportamento atípico de redispersão metálica, quando estudaram o desempenho de catalisadores de paládio na hidrodescloração do diclorodifluormetano. Contudo, como já foi dito, isso não representa um problema significativo, uma vez que o uso de uma base no meio reacional ajuda o fenômeno da corrosão [61, 81].

CAPÍTULO 2: Técnicas Experimentais

A metodologia experimental envolverá fundamentalmente as etapas de preparação, caracterização e testes catalíticos dos sólidos preparados, os quais são detalhados a seguir.

2.1 – Preparação de Catalisadores

2.1.1 - Catalisadores monometálicos

Os catalisadores de Pd/TiO₂ foram preparados a partir de um planejamento fatorial 2³ com ponto central. Análises em triplicata do ponto central foram realizadas para obter o grau de confiabilidade das medidas experimentais. Os valores das variáveis estudadas se encontram na Tabela 2.1, onde o valor -1 e +1 correspondem, respectivamente, aos níveis inferior e superior das variáveis, enquanto que o valor 0 se refere ao ponto central. Para o ponto central das variáveis, temperatura de calcinação e temperatura de redução, utilizaram-se valores diferentes daqueles correspondentes à média aritmética entre os respectivos valores para os níveis (-) e (+). No entanto, ainda assim, a técnica de planejamento de experimentos permite fazer uma avaliação importante da influência das variáveis estudadas sobre o rendimento final de fenol. As temperaturas de calcinação e redução utilizadas no planejamento foram baseadas em um trabalho anterior realizado por DA SILVA [21].

Tabela 2.1: Parâmetros para o Planejamento Experimental

Variáveis ↓ / Níveis →	(-)	(0)	(+)
(1) Fração Mássica de Pd (%)	0,6	1,8	3
(2) Temperatura de Calcinação (K)	NC	573	773
(3) Temperatura de Redução (K)	NR	573	773

NC = não calcinado; NR = não reduzido

Os resultados experimentais de rendimento de fenol foram submetidos ao programa computacional Software Statistica versão 5.0, com a finalidade de obter a estimativa dos erros experimentais e os efeitos das variáveis no rendimento de fenol. A partir dos efeitos significativos das variáveis propõe-se um modelo matemático que relaciona o rendimento de fenol com as variáveis estudadas.

Os catalisadores de Pd/TiO₂ foram preparados através do método de impregnação a seco. Essa técnica de preparação é amplamente empregada na preparação de catalisadores e consiste na umidificação do suporte com uma solução do sal precursor, contendo a quantidade de metal que se deseja depositar. O volume de solução empregado corresponde à saturação do volume poroso do suporte utilizado, o qual foi previamente determinado por absorção de água. O precursor de paládio utilizado na preparação foi o sal PdCl₂ (Aldrich, 99 %) e o suporte utilizado foi um óxido de titânio, TiO₂ (Aldrich, 99 %), com fase cristalina anatase. A titânia foi escolhida para ser empregada como suporte, devido à sua propriedade de não reter o reagente na reação de hidrodescloração do pentaclorofenol no interior de seus poros, além de ser resistente ao meio básico [21]. O óxido de titânio foi classificado de modo a obter partículas numa granulométrica entre 37 µm e 88 µm.

Antes da impregnação, o sal precursor de paládio (PdCl₂) foi dissolvido em água régia. A solução obtida foi aquecida em um banho de areia até a secura. O sólido resultante foi dissolvido em água destilada e, então, a impregnação foi realizada sucessivamente com base no volume de saturação dos poros determinado para o TiO₂ (0,5 mL/g). Após impregnação, realizada de modo a obter a fração mássica de Pd desejada (Tabela 2.1), o sólido obtido foi seco em estufa, durante aproximadamente 12 horas, à temperatura de 393 K. A seguir, os catalisadores de Pd/TiO₂ foram submetidos aos tratamentos térmicos de ativação que estão relacionados na Tabela 2.1. A calcinação foi realizada à temperatura constante, por um período de 3 horas, sob fluxo 30 mL/min de ar sintético. As mesmas condições foram utilizadas para a redução do catalisador, conduzida sob fluxo 30 mL/min de H₂. Os catalisadores preparados encontram-se relacionados na Tabela 2.2

Os catalisadores de Ru/TiO₂ e Ni/TiO₂ foram preparados também através do método de impregnação a seco, com vistas a obter uma fração mássica de 3% de metal. Os sais precursores metálicos utilizados na preparação foram RuCl₃.xH₂O (Aldrich, 99 %) e NiCl₂.6H₂O (Aldrich, 99 %). E o suporte utilizado foi o TiO₂ (Aldrich, 99 %), com fase cristalina anatase. Os precursores foram primeiramente diluídos em água destilada e a

solução resultante foi adicionada lentamente ao suporte, de modo a obter a fração nominal desejada em peso de metal. Em seguida, os sólidos obtidos foram submetidos a uma secagem em estufa, por cerca de 12 horas, a 393 K. Após a secagem, o sólido se encontrou na forma de um agregado, e então, foi submetido a uma desagregação em gral de ágata, de modo a se apresentar sob a forma de pó. Os catalisadores não foram submetidos a nenhum tratamento de ativação.

Tabela 2.2: Catalisadores de Pd/TiO₂ preparados

Catalisador	m _{Pd} (%)	T _C (K)	T _R (K)
0,6%Pd/TiO ₂	0,6	NC	NR
0,6%Pd/TiO ₂ C773NR	0,6	773	NR
0,6%Pd/TiO ₂ NCR773	0,6	NC	773
0,6%Pd/TiO ₂ C773R773	0,6	773	773
1,8%Pd/TiO ₂ C573R573	1,8	573	573
3%Pd/TiO ₂	3	NC	NR
3%Pd/TiO ₂ C773NR	3	773	NR
3%Pd/TiO ₂ NCR773	3	NC	773
3%Pd/TiO ₂ C773R773	3	773	773

m_{Pd}=fração mássica de Pd; T_C = temperatura de calcinação; T_R = temperatura de redução

2.1.2. - Catalisadores Bimetálicos

Os catalisadores bimetálicos Pd-Ru/TiO₂, Pd-Ni/TiO₂ e Pd-Ti/TiO₂ foram preparados através do método de co-impregnação incipiente, com vistas a ter uma fração mássica de 2% para o Pd e 1% para o Ru, Ni e Ti. Os sais precursores utilizados foram: PdCl₂ (Aldrich, 99 %), RuCl₃.xH₂O (Aldrich, 99 %), NiCl₂.6H₂O (Aldrich, 99 %) e TiCl₃ (Aldrich, 19 % TiCl₃ em 20 % HCl). E o suporte utilizado também foi o TiO₂ (Aldrich,

99 %). Primeiramente, o PdCl_2 foi dissolvido como descrito anteriormente, no item 2.1.1. Em seguida, foi adicionada a solução de Pd, os demais precursores $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, previamente dissolvidos em água, e o TiCl_3 . A impregnação foi realizada de maneira sucessiva, como no caso dos catalisadores de Pd. Depois da impregnação, o sólido passou por uma etapa de secagem em estufa, durante aproximadamente 12 horas, à temperatura de 393 K, para a eliminação do excesso de solvente. Esses catalisadores não sofreram nenhum tratamento térmico de ativação.

2.2 – Caracterização dos Catalisadores

A caracterização possui um papel fundamental para conhecer melhor as características dos catalisadores preparados. Essas características englobam desde a morfologia do suporte até a composição e estrutura da superfície catalítica. A Tabela 2.3 reúne as técnicas que serão utilizadas e o objetivo de cada uma delas no presente estudo.

Nas próximas seções serão descritos, com maiores detalhes, os métodos de caracterização utilizados no presente trabalho. Nos textos a seguir, chamamos de catalisadores usados os que foram empregados na reação e os que não foram submetidos na reação são denominados de novos. Nesse estudo, foram utilizadas técnicas de caracterização para os sólidos novos e usados na reação, obtendo assim, informações importantes sobre a evolução do catalisador ao longo da reação.

Tabela 2.3: Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

TÉCNICA	OBJETIVO
Adsorção de N ₂	Determinar as áreas superficiais específicas (método de BET) e volume de poros do suporte TiO ₂ e do catalisador 3%Pd/TiO ₂ C773R773.
Análise espectrométrica de raios X (EDX)	Identificação da composição química dos catalisadores de Pd/TiO ₂ novos e usados nos testes catalíticos.
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	Análise química da superfície dos catalisadores de Pd-Ni novos e usados nos testes catalíticos.
Redução à temperatura programada (RTP)	Estudar a formação da fase ativa dos catalisadores antes e após serem submetidos ao meio reacional.
Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	Avaliar a natureza dos sítios de adsorção e a interação Pd-aditivo nos catalisadores novos e usados na reação.
Microcalorimetria de adsorção de CO	Caracterização dos sítios ativos presentes na superfície dos catalisadores em estudo.

2.2.1 - Área Superficial Específica

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da fisissorção de gases. A fisissorção (ou adsorção física) ocorre quando um gás (o adsorvivo) é conduzido em contato com um sólido (adsorvente), pelas forças de atração e repulsão intermolecular, que são responsáveis pela condensação de vapores e pelo desvio da idealidade dos gases reais. Dentre os diferentes métodos de isothermas existentes, o presente estudo utilizará a isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que emprega a seguinte equação (2.1) para representar os dados experimentais.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_M} + \frac{(C - 1)P}{C \cdot V_M \cdot P_0} \quad (2.1)$$

Onde:

P_0 = Pressão de saturação do gás adsorvido na temperatura do experimento;

P = Pressão do gás na temperatura do experimento;

V = Volume de gás adsorvido a pressão P ;

V_M = Volume de gás correspondente à monocamada;

C = Constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada adsorvida e com o calor de condensação do adsorbato.

Experimentalmente, pode-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores de volumes V . Desta forma, é possível plotar $P / V \cdot (P_0 - P)$ em função de P , ou de P/P_0 , e obter assim V_m e C . Determina-se, então, a constante V_m , e o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m) é obtido facilmente pela equação de gases ideais. A área superficial é determinada a partir de:

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (2.2)$$

Onde:

S_g = área superficial específica;

s_m = área ocupada por uma molécula de gás na monocamada.

Para as medidas experimentais, utilizou-se o medidor de área superficial ASAP 2000 da Micromeritics Inc.. O aparelho, que consiste em um método estático, utiliza o N_2 como gás de adsorção. A técnica consiste em adicionar N_2 a um tubo padrão e a outro tubo de mesmo volume, contendo a amostra. A seguir, ambos os tubos são resfriados até a temperatura do nitrogênio líquido (77 K), até atingirem a mesma pressão desejada, num dado intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Para tal, sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve N_2 e, com isso, é

necessária a injeção de certa quantidade de N_2 , até que a pressão relativa fique igual nos dois tubos, durante um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

Foram realizados análises de área superficial BET, volume poros e tamanho de poros no suporte TiO_2 e no catalisador 3% Pd/ TiO_2 C773R773 novo, a fim de verificar alterações significativas na morfologia do sólido, ocasionadas pela impregnação e tratamentos térmicos de ativação. Os catalisadores foram previamente secos sob vácuo a 403 K, durante 24 horas e a adsorção de N_2 foi realizada a temperatura de 77 K.

2.2.2 - Análise Espectrométrica de Raios X (EDX)

Em um microscópio eletrônico de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios X, tem-se que a superfície do sólido é varrida com feixes de elétrons energéticos. A interação de um fino feixe de elétrons com a amostra gera partículas e radiação, que podem ser usadas para formar uma imagem ampliada ou realizar análise química da amostra. Vários tipos de sinais são produzidos, resultantes da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, incluindo elétrons retro-espalhados, secundários e Auger; fótons de fluorescência de raios X; e outros fótons de várias energias. Todos esses sinais são usados em estudos de superfície, mas os dois mais comuns são: (1) elétrons retro-espalhados e secundários, os quais servem como base na imagem da microscopia eletrônica de varredura e (2) emissão de raios X, o qual é utilizado para a análise de EDX.

O EDX, a partir da emissão de raios X, fornece informações semi-quantitativas a partir da variação do peso atômico das espécies presentes nos sólidos.

As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV+EDX), marca Leica, modelo: LEO 440i. A etapa inicial da análise é a carbonização do material, na qual um fio de carbono é queimado e depositado sobre a amostra. Após a carbonização, as amostras são colocadas no porta-amostra do microscópio, onde são bombardeadas por feixes de elétrons que interagem com os átomos do sólido.

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de identificar a composição química dos catalisadores. As análises foram realizadas para os catalisadores 3%Pd/ TiO_2 (não calcinado e não reduzido) e 3%Pd/ TiO_2 NCR773 (não calcinado e reduzido a 773 K) novos e usados na reação.

2.2.3 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – x-ray photoelectron spectroscopy) tem como principais características a sensibilidade à superfície dos materiais estudados, determinação e quantificação de todos os elementos, exceto H e He, e a habilidade de determinar o estado químico dos elementos analisados. A técnica é utilizada em diversas áreas, tais como polímeros, adesão, corrosão, cristalização, semicondutores e catálise. Nesse último caso, a técnica de XPS é muito utilizada para obter informações sobre a superfície dos sólidos.

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

A espectroscopia de fotoelétrons tem seus fundamentos no efeito fotoelétrico e consiste em irradiar uma amostra com raios X de energia conhecida e medir a distribuição de energia cinética dos elétrons gerados na interação do fóton com a matéria. A equação básica da espectroscopia de fotoelétrons estabelece uma relação entre a energia conhecida do fóton incidente ($h\nu$) e a energia cinética medida dos elétrons que deixam a amostra (E_K), dada em primeira aproximação por:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_S \quad (2.3)$$

De acordo com o modelo de Bohr, os elétrons de um átomo existem em orbitais bem definidos de energia, característicos de cada elemento. Os elétrons oriundos desses níveis excitados pelos fótons de raios X irão constituir o espectro XPS. Eles deixarão o átomo se a energia do fóton ($h\nu$) for suficiente para removê-los de seu orbital, ou seja, se for suficiente para vencer sua energia de ligação (E_B). Ainda, para deixar uma amostra sólida, estes elétrons devem ter energias para vencer o potencial cristalino da amostra igualado à função trabalho do espectrômetro (ϕ_S). Os elétrons que deixam a amostra,

gerados no processo fotoelétrico sem sofrer perdas de energia são chamados de fotoelétrons.

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

Os espectros de XPS dos catalisadores 3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ novos e usados, foram obtidos com o objetivo de identificar elementos e fases presentes na superfície dos sólidos, quantificando-se os elementos presentes de forma relativa. As análises foram realizadas por um analisador hemisférico HA100 VSW, operando em modo de energia de transmissão fixo (energia de passagem 44 eV), o qual fornece uma largura da linha de 1.6 eV de Au 4f7/2. Radiação AlK α (1486,6 eV) foi utilizada para a excitação e a pressão durante as medidas foi sempre menor do que 2.10⁻⁸ mbar.

2.2.4 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) é empregada no estudo do comportamento de redução de catalisadores metálicos suportados. Esse método tem como fundamento a medida da quantidade de hidrogênio consumido (agente redutor) associado à redução de espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a uma taxa de aquecimento em condições de temperatura programada. Esta técnica utiliza uma mistura de hidrogênio-gás inerte como o agente redutor, na qual é possível medir o consumo de hidrogênio mediante um detector de condutividade térmica.

Na Figura 2.1 está esquematicamente representada a aparelhagem experimental. O princípio de funcionamento, em essência, é muito simples e envolve: um reator em forma de “U” em quartzo ou vidro, onde é colocada a amostra sólida; um forno com programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica, acoplado a um registrador, para determinar a quantidade de H₂ consumido durante a redução. Inicialmente, tem-se o hidrogênio passando através da amostra à temperatura ambiente. Com o aquecimento, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador começa a ser reduzido.

No caso de um óxido, por exemplo, a redução pode ser representada através da seguinte equação:



Como o hidrogênio é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da concentração de hidrogênio presente na corrente de gás redutor (mescla H_2 /gás inerte), o que implica na queda de condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de hidrogênio no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de hidrogênio.

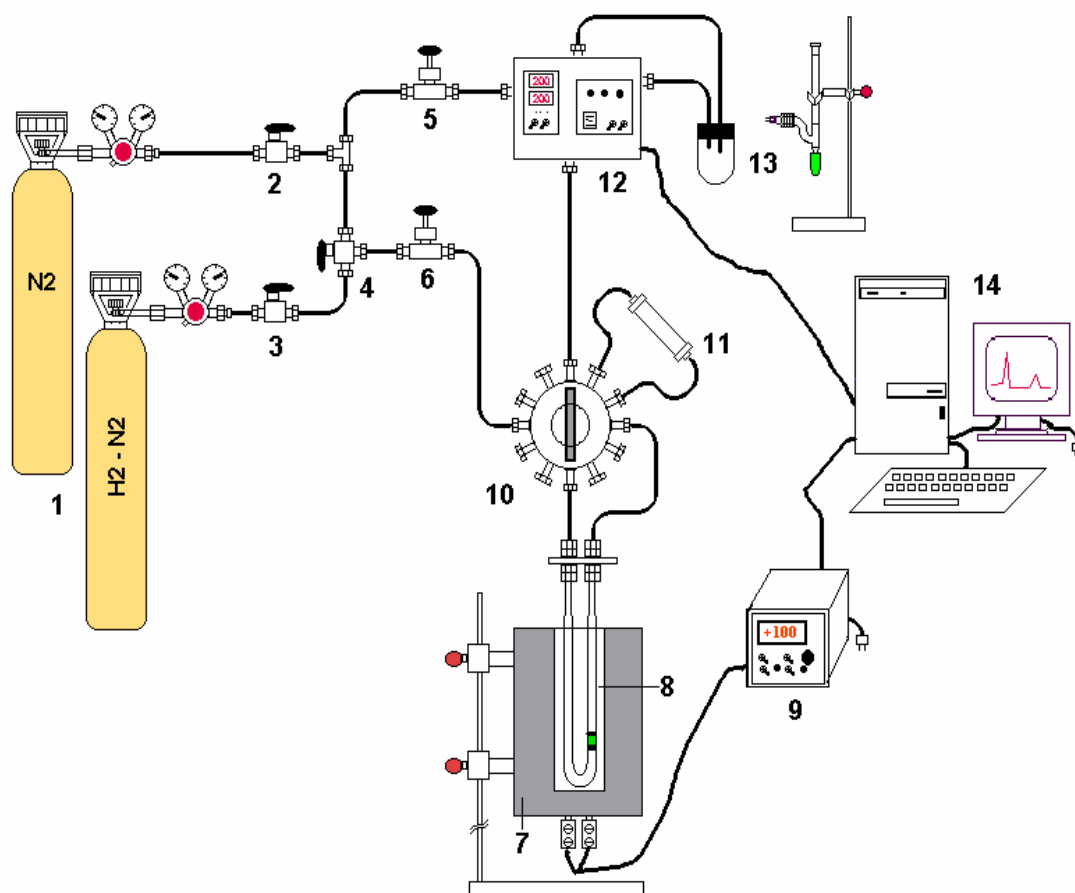


Figura 2.1: Sistema para redução à temperatura programada -RTP. 1- Cilindros de gases para alimentação, 2-Válvula globo para controle do fluxo de nitrogênio, 3 - Válvula globo para controle do fluxo da mistura hidrogênio-nitrogênio, 4 – Válvula seletora de gás, 5 – Válvula agulha para regular vazão do gás de referência (N_2), 6 - Válvula agulha para regular vazão do gás de redução ($\text{H}_2\text{-N}_2$), 7- Forno, 8 – Reator com amostra, 9 – Controlador de temperatura, 10 – Válvula de 6 vias, 11 –Trapping com zeólita, 12 – Detector de condutividade térmica –TCD, 13 – Sistema de purga e medida de vazão de gases, 14 – Microcomputador para aquisição e tratamento de dados de redução.

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e seus precursores, a RTP pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, como para o estudo do próprio mecanismo da redução, ao ser esta última, em muitos casos, uma etapa básica na geração do catalisador ativo a partir de seu precursor oxidado. No primeiro caso, a distribuição de espécies pode ser estudada através da associação do perfil de redução obtido, com a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra.

Os testes foram realizados em um equipamento convencional, empregando um reator em vidro, utilizando-se uma massa de aproximadamente 100 mg de catalisador submetida a um fluxo de 30 mL/min de uma mistura gasosa composta de hidrogênio e nitrogênio (2% H₂/98% N₂). Os catalisadores que contêm paládio foram resfriados até a temperatura de 213 K, empregando-se um banho de gelo seco. Após a estabilização da linha de base, o reator foi retirado lentamente do banho, deixando atingir a temperatura ambiente. Então, procedeu-se o aumento linear de temperatura até 773 K, com taxa de aquecimento de 10 K/min. Os testes foram realizados nos catalisadores monometálicos 3%Pd/TiO₂, 3%Ru/TiO₂ e 3%Ni/TiO₂ e nos bimetálicos 2%Pd-1%Ru/TiO₂, 2%Pd-1%Ni/TiO₂, 2%Pd-1%Ti/TiO₂ novos e usados. Para efeitos de comparação foram realizados testes com os precursores utilizados na preparação dos catalisadores.

2.2.5 - Espectroscopia no Infravermelho da Adsorção do CO (FTIR)

A técnica de FTIR pode ser utilizada para caracterizar propriedades estruturais e superficiais de materiais sólidos, como os catalisadores heterogêneos, bem como investigar mecanismos e intermediários de reações que ocorrem sobre sua superfície. Em particular, um dos principais objetivos do emprego da técnica de espectroscopia no infravermelho é o de caracterizar a reatividade do metal presente no catalisador, em relação a uma molécula, cuja estrutura eletrônica seja bem estabelecida, embora nem sempre participe da reação catalítica em estudo. No presente estudo, pretende-se utilizar a técnica de FTIR para avaliar a natureza dos sítios de adsorção dos metais e a interação Pd-aditivo, empregando o CO como molécula sonda.

O deslocamento da frequência de tensão do monóxido de carbono a ser adsorvido por um metal depende do entorno da molécula. Portanto, é um excelente indicador do modo

em que o CO está unido ao substrato. Assim, é possível distinguir entre espécies monodentadas (CO unido a um átomo metálico), a números de onda entre 2000 e 2130 cm^{-1} , bidentadas (CO unido a dois átomos metálicos) entre 1880 e 2000 cm^{-1} , e finalmente, polidentadas (CO unido a três ou quatro átomos metálicos), a números de onda inferiores a 1880 cm^{-1} . A frequência de absorção exata depende do substrato metálico sobre o qual o CO se adsorve, de sua estrutura superficial e do grau de cobertura alcançado, já que a interação mútua entre os dipolos de monóxido de carbono dão lugar a um incremento em sua frequência de tensão. Dada essa dependência da tensão da ligação C=O com a natureza e o entorno dos sítios metálicos sobre os quais se adsorve, esta técnica foi escolhida para a caracterização dos centros de adsorção nos catalisadores preparados.

Para a realização dos experimentos de espectroscopia no infravermelho da adsorção do CO sobre os catalisadores, utilizou-se a célula apresentada na Figura 2.2.

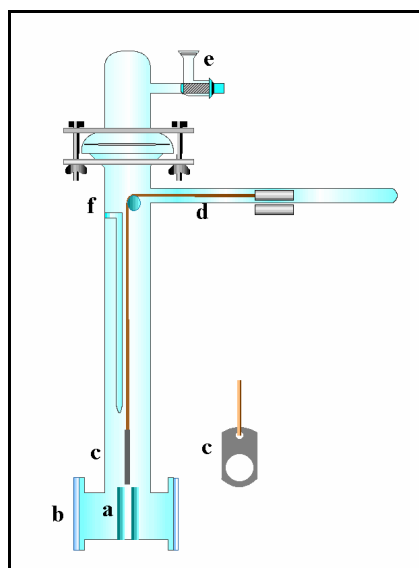


Figura 2.2: Célula utilizada para os experimentos de espectroscopia no infravermelho

O desenho da célula permite o tratamento térmico da amostra em atmosfera controlada. Ela é construída em vidro pirex, com um tubo cilíndrico central de 35 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro. As partes principais que compõem a célula são as seguintes:

a) dois aros de vidro, situados na parte inferior, dispostos paralelamente, que permitem acomodar e sustentar o porta-amostra, orientando-o perpendicularmente à radiação.

b) duas janelas de brometo de potássio, por onde entra e sai o feixe da radiação infravermelho.

c) porta amostras.

d) braço horizontal unido à parte superior do cilindro central, o qual possui um ímã unido por uma corrente de ouro a porta-amostra.

e) peça superior da célula que dispõe de uma ramificação para a conexão da célula ao equipamento de vácuo (Figura 2.3) e permite isolamento mediante uma chave com “o-ring” de vitón.

f) terminal de entrada para a colocação de um termopar durante a realização dos tratamentos térmicos.

Uma vez introduzida à amostra, ambas as peças da célula, superior e inferior, são fixadas e fechadas por meio de um “o-ring” de vitón e uma abraçadeira. Na altura da zona central da célula, coloca-se a amostra para a realização dos tratamentos térmicos. Para o pré-tratamento das amostras e os experimentos de adsorção de CO, a célula é acoplada a um equipamento de vácuo em vidro Pirex (Figura 2.3).

Uma bomba rotatória Edwards de alto vácuo modelo ED 100 e uma difusora de óleo, isolada da zona de adsorção por um trap de nitrogênio líquido, permitem manter no sistema níveis de vácuo dinâmico de 10^{-6} Torr. O nível de vácuo dinâmico alcançado é medido por um medidor de vácuo Penning Edwards, modelo CP25-K, com uma faixa de medidas de 10^{-2} a 10^{-7} Torr. A zona do equipamento destinada à adsorção volumétrica consta de um volume calibrado ($V_c = 10,84$ mL), delimitado por duas chaves e diretamente conectado a um medidor de pressão. Um manômetro de capacitância (Baratron MKS), equipado com uma cabeça sensora de alta pressão (serie 170, modelo 310), com uma faixa de 1 a 1000 torr, é controlado por uma unidade eletrônica de medida tipo 270B, que permite medir a pressão com uma precisão de 0,001 Torr. Por sua vez, esse volume calibrado está diretamente conectado à célula de infravermelho (C_{IR}). Um forno cilíndrico (H) de abertura longitudinal é utilizado para a realização dos tratamentos térmicos.

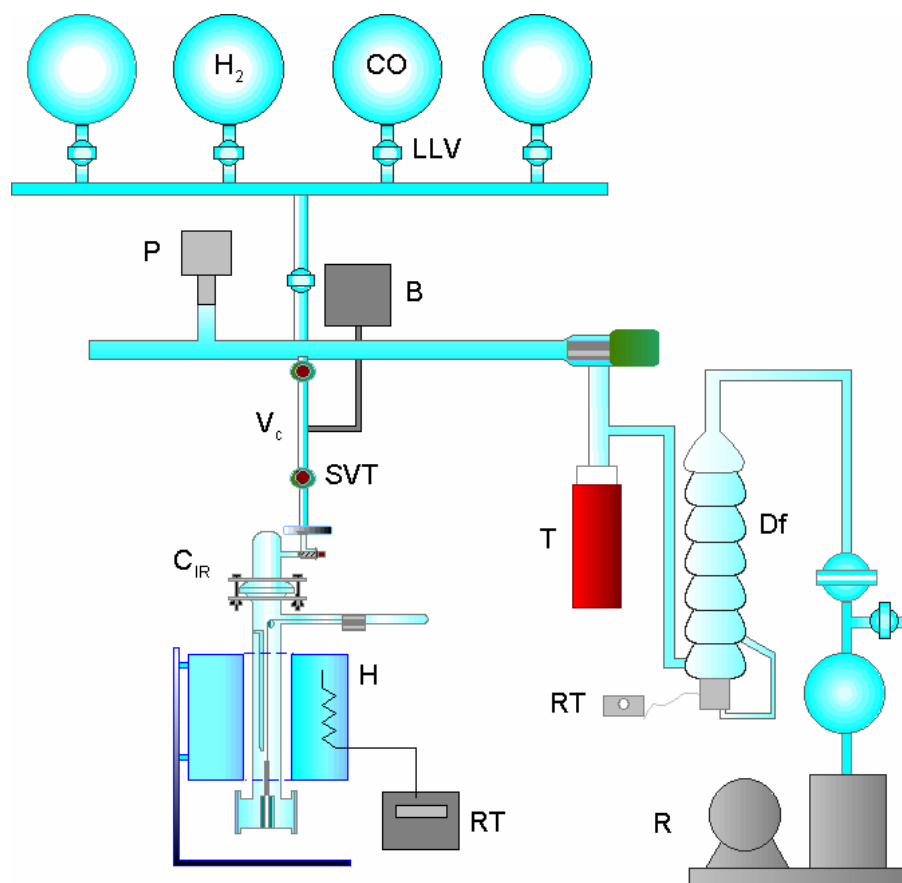


Figura 2.3: Esquema do equipamento de vácuo para o tratamento das amostras a serem submetidas à análise de espectroscopia no infravermelho

Entre 30 e 40 mg de catalisador, finamente pulverizado, foram submetidos a uma pressão de 7.10^3 kg/cm^2 durante 5 minutos. Dessa forma, obtiveram-se pastilhas muito finas dos catalisadores, que foram colocadas no porta-amostra da célula de infravermelho (Figura 2.2). Mediante a conexão da célula de infravermelho ao equipamento de vácuo, realizou-se, em todas as amostras, um tratamento da superfície a alto vácuo, a 573 K durante duas horas. Em seguida, foi registrado o espectro de infravermelho, a temperatura ambiente, correspondente ao da amostra limpa. À continuação, introduziu-se aproximadamente 30 Torr de CO durante 5 minutos. Após esse tempo, tomou-se o espectro correspondente à amostra com CO adsorvido à temperatura ambiente. Finalmente, obtiveram-se os espectros das espécies adsorvidas pela subtração dos obtidos antes e depois

da adsorção de CO. Em seguida, foi realizado um estudo de dessorção do CO adsorvido sobre o catalisador, onde volta-se a evacuar a amostra à temperatura ambiente, 373 K, 473 K e 573 K por um período de 20 minutos, os espectros de infravermelho correspondente à amostra foram registrado depois de cada evacuação.

O equipamento utilizado para o registro dos espectros foi um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Nicolet 5 ZDX, equipado com um detector MCT e com uma resolução de 4 cm^{-1} . Realizaram-se 128 scattering para a obtenção de cada espectro.

2.2.6 - Microcalorimetria da Adsorção de CO

A microcalorimetria aplicada ao estudo da adsorção de CO em catalisadores metálicos suportados, quando combinada com outras técnicas de caracterização, principalmente a espectroscopia no infravermelho, tem permitido uma identificação do tipo, número, força e distribuição de energia nos sítios ativos da superfície de catalisadores metálicos. Tais informações são de fundamental importância no estudo dos efeitos da natureza do metal, do suporte, bem como do pré-tratamento do catalisador, sobre o desempenho do mesmo. Portanto, o emprego da microcalorimetria da adsorção de CO, juntamente com a técnica de espectroscopia de infravermelho permitirá uma melhor caracterização dos sítios ativos presentes na superfície dos catalisadores em estudo.

A microcalorimetria de adsorção fornece informações sobre a quantidade de calor que se desprende ao adsorver uma molécula (no presente caso a molécula de CO) sobre uma amostra. Para a realização dos experimentos, utilizou-se um calorímetro, o qual consiste basicamente de uma vasilha onde ocorre um fenômeno térmico. Essa vasilha está situada dentro de uma outra vasilha externa, cujas paredes podem ter temperaturas constantes ou variáveis. Podemos classificar os calorímetros em três grupos: os adiabáticos, os isotérmicos e os do tipo Tian-Calvet. Esta classificação se baseia na quantidade de calor intertrocado entre as vasilhas.

O equipamento utilizado neste trabalho consiste de um microcalorímetro diferencial e isotérmico (tipo Tian-Calvet, modelo C80 II), conectado a um sistema volumétrico estático, que permite a introdução de doses, pequenas e sucessivas, de CO sobre o catalisador. Nos ensaios experimentais, a temperatura de adsorção é mantida a

330 K, enquanto que os dados calorimétricos e volumétricos são analisados por meio de um microcomputador.

Os experimentos de microcalorimetria da adsorção de CO foram realizados em um bulbo de adsorção, como o mostrado na Figura 2.4, o qual permite o pré-tratamento de degaseificação da amostra em condições de alto vácuo.

O bulbo é construído em vidro Pirex, tendo um tubo cilíndrico com 45 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro. Além disso, contém um tubo no interior, com 35 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro, conectado ao exterior. A amostra é colocada na parte inferior do bulbo, o qual se conecta, por sua parte superior, a um sistema volumétrico.

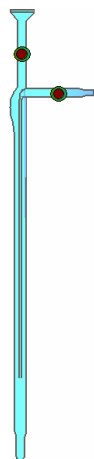


Figura 2.4: Esquema do bulbo utilizado para os experimentos de microcalorimetria

O sistema volumétrico, utilizado no tratamento de evacuação e nos experimentos de adsorção via microcalorimetria, aparece esquematizado na Figura 2.5.

O sistema volumétrico consiste das seguintes partes:

1. O sistema de vácuo (E_{vac}) da Alcatel, modelo M2002BB, é constituído por uma bomba rotatória e uma bomba turbomolecular. Este sistema permite conseguir um elevado vácuo na linha (da ordem de 10^{-6} Torr). Um trap de N_2 líquido (T) evita a presença de contaminantes no sistema e melhora o vácuo.

2. Um sistema de dosagem de gás, com volume calibrado (V_c), o qual consiste em um conjunto de quatro válvulas automáticas (VA), controladas por um computador, através

de uma interface. Dessa forma, consegue-se fixar, automaticamente, as pressões do gás a adsorver em um volume conhecido (12,97 mL) sobre o bulbo que contém o catalisador, colocado dentro da célula calorimétrica.

Os medidores de pressão são: Baratrón MKS, faixa 1-10 Torr, precisão 0.001 Torr, um medidor de vácuo (Alcatel FA111) para a faixa de 10^{-2} - 10^{-7} Torr.

O calorímetro é composto por duas células calorimétricas, que se situam em blocos praticamente idênticos, com uma altura de 80 mm e um diâmetro de 17 mm. Em um dos blocos se produz o fenômeno térmico (célula de medida), enquanto que no outro se introduz um sistema inerte de capacidade calorífica equivalente (célula de referência).

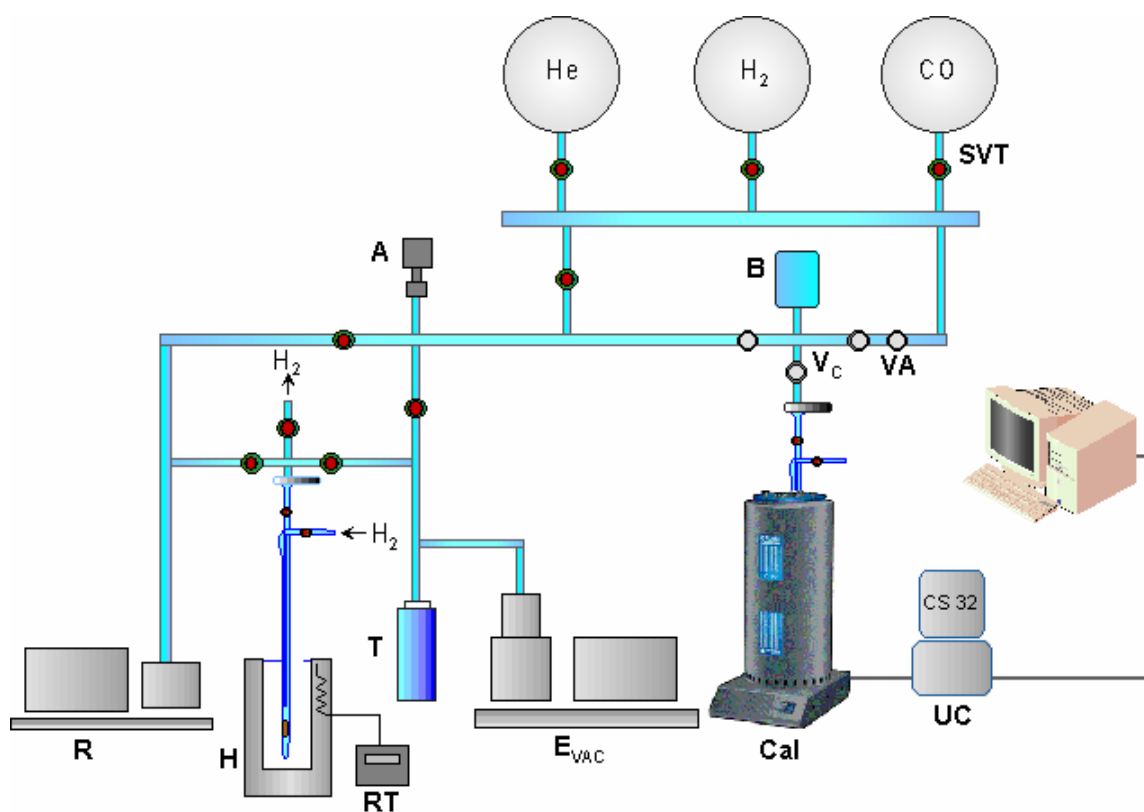


Figura 2.5: Esquema do equipamento volumétrico e de microcalorimetria empregado para a determinação dos calores de quimissorção de CO

Dois medidores de fluxo térmico são constituídos por termopares, que estão conectados em série a volta dos blocos. Esta disposição diferencial dos elementos de medida proporciona uma maior estabilidade do sinal elétrico gerado pelos termopares, já que permite anular o sinal procedente de variações locais da temperatura do bloco calorimétrico, melhorando a relação sinal-ruído do instrumento.

Os termopares são afetados pelo fluxo de calor liberado no interior da célula de medida, gerando uma f.e.m. (efeito termopar) que é estritamente proporcional ao fluxo térmico. O fluxo de calor originado no interior da célula calorimétrica dQ/dt é expresso pela equação de Tian:

$$\frac{dQ}{dt} = p\theta + \mu \frac{d\theta}{dt} \quad (2.5)$$

onde $\mu(d\theta/dt)$ é a fração de energia térmica a qual produz uma pequena elevação da temperatura da vasilha interna, e $p\theta$ é o fluxo calorífico desde a vasilha interna para a vasilha externa da célula calorimétrica.

Para a realização dos experimentos, foram colocados entre 200 e 400 mg de catalisador no bulbo de adsorção, e um tratamento a alto vácuo foi realizado, durante 2 horas, à temperatura de 573 K. À continuação, deixou-se esfriar a amostra até a temperatura ambiente, e introduziu-se o bulbo, contendo a amostra, na célula do calorímetro, deixando-se em alto vácuo durante uma hora e meia, para permitir a estabilização do sinal calorimétrico a 330 K (temperatura do calorímetro). Em seguida, iniciou-se a quimissorção de CO, onde foram adicionados à amostra sucessivos pulsos de CO, com pressões variando de 0,3 até 9 Torr. Para cada pulso dado, considerou-se a adsorção completa quando não houve variação no fluxo térmico do calorímetro e na pressão do sensor, após um tempo de aproximadamente uma hora após o pulso. Então, mediu-se a pressão de equilíbrio para esse ponto da isoterma.

Cada experimento completo de microcalorimetria de adsorção apresenta como resultado um termograma similar ao que é apresentado na Figura 2.6, onde se registrou a variação do fluxo calorífico (ϕ) com o tempo (t).

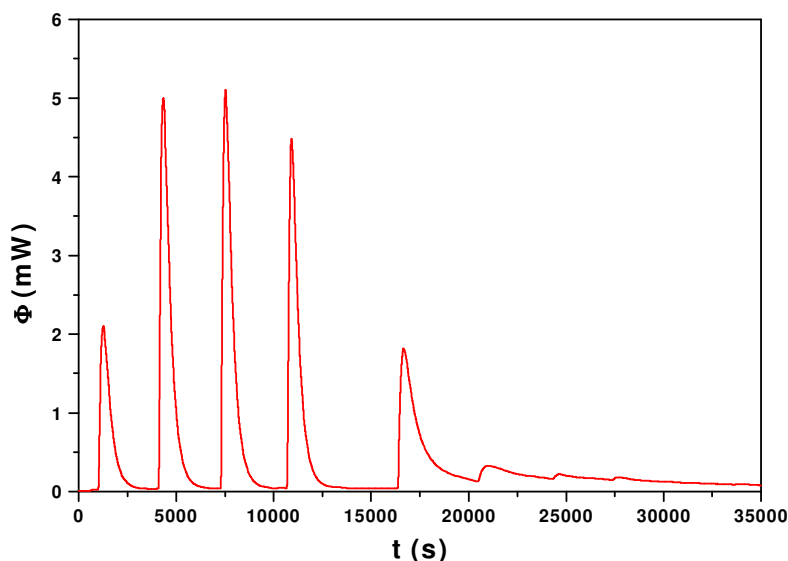


Figura 2.6: Termograma característico de um experimento de microcalorimetria de adsorção por pulsos

No termograma ilustrativo (Figura 2.6) aparece uma série de picos correspondentes à adsorção de uma determinada quantidade de gás, para cada um dos pulsos que foram introduzidos. A integração de cada um dos picos fornece o valor, em Joules, correspondente ao calor produzido em cada pulso do gás. A quantidade adsorvida (em moles) de cada pulso foi determinada a partir dos valores de pressão final e inicial do gás utilizado como molécula sonda (considerado como gás ideal) e dos volumes, calibrados com hélio, das chaves automáticas (VA) (Figura 2.5) e do bulbo de adsorção (Figura 2.4).

Com isto, pode-se encontrar a correspondente isoterma de adsorção, na qual se representa a quantidade adsorvida por grama de catalisador (N_{ads} , em $\mu\text{mol/g}$) frente à pressão de equilíbrio do gás (P_e , em Torr) para cada pulso. Assim, é possível representar as correspondentes microcalorimetrias de adsorção, que representam o calor diferencial de adsorção por mol de gás adsorvido (Q_{ads} , em kJ/mol) frente a N_{ads} . Para um estudo comparativo das microcalorimetrias dos diferentes catalisadores, representou-se o Q_{ads} frente à fração da monocamada de gás quimissorvido, também denominada como recobrimento (θ). A monocamada, ou a quantidade total quimissorvida, foi encontrada a partir das microcalorimetrias, considerando a quantidade de gás quimissorvido que

apresenta $Q_{\text{ads}} \geq 40$ kJ/mol. Abaixo destes calores de adsorção, é considerado que se produzem fenômenos de adsorção física.

2.3 - Testes Catalíticos

2.3.1 – Condições de Reação

Os testes catalíticos de hidrodesscloração do pentaclorofenol foram realizados num reator Parr do tipo “slurry”. As reações foram conduzidas à temperatura de 383 K e à pressão de hidrogênio de 5 bar, utilizando-se uma massa de catalisador de 500 mg e uma taxa de agitação de 1.000 rpm. O pentaclorofenol foi adicionado ao meio reacional ($m = 0,205$ g), com uma solução aquosa de 100 mL de hidróxido de sódio ($\text{NaOH} = 0,35$ M), empregado para neutralização do ácido clorídrico formado.

A pressão de hidrogênio no reator é mantida constante no decorrer da reação, na medida em que o hidrogênio é consumido pela reação. Para isso, um tanque pulmão com pressão de H_2 superior à do reator alimentará o reator com H_2 ao longo da reação. A temperatura dos testes catalíticos é monitorada por meio de um controlador de temperatura acoplado ao reator. As condições reacionais utilizadas nos testes catalíticos foram otimizadas por DA SILVA (2005) em um trabalho inicial e estão apresentadas na Tabela 2.4 [21].

Tabela 2.4: Condições Reacionais

Temperatura da Reação	383 K
Pressão de Hidrogênio	5 bar
Massa do Catalisador	500 mg
Velocidade de Agitação	1.000 rpm
Concentração inicial de PCP	2.000 mg/L
Tempo de Reação	3 h

A evolução da reação foi acompanhada durante um período de 3 horas, ao longo do qual amostras do meio reacional foram coletadas para a determinação da sua composição.

A Figura 2.7 representa o esquema da montagem experimental utilizado nos testes catalíticos.

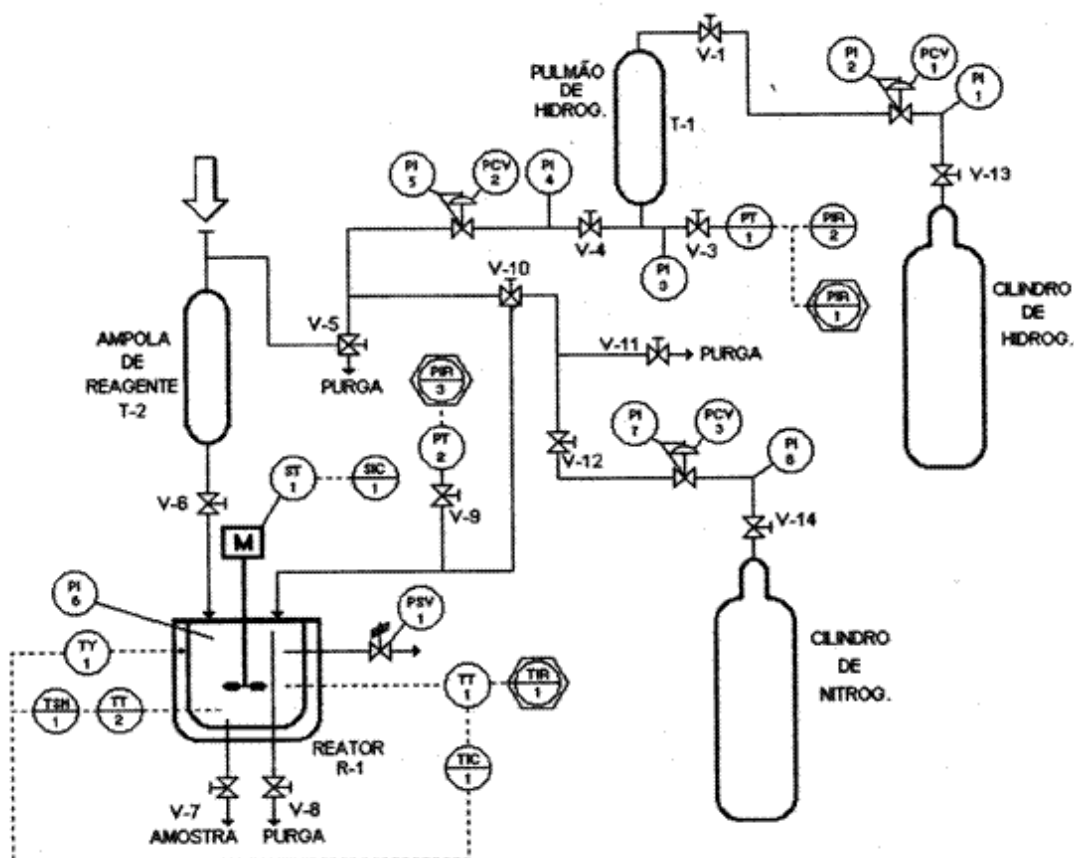


Figura 2.7: Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos

2.3.2 - Condições das Análises Cromatográficas

As mostras do meio reacional foram analisadas por meio de cromatografia a gás, utilizando-se um aparelho com detector por ionização em chama (FID), modelo HP 5890 SERIES II, equipado com uma coluna capilar tipo OV-1701, de dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m. As condições cromatográficas para a separação dos ésteres fenólicos, e que foram utilizados nesse trabalho, foram as seguintes:

Tabela 2.5: Condições da Análise Cromatográfica

Temperatura do detector	523 K
Temperatura do injetor	523 K
Fluxo de hélio na coluna	2 mL/min
<i>Programação da temperatura do forno</i>	
Temperatura inicial	353 K (0,5min)
Rampa de aquecimento	16 K/min
Temperatura final	523 K (0,7 min)

A metodologia para quantificação dos produtos da reação através da cromatografia gasosa, envolve a necessidade da derivatização dos clorofenóis obtidos, devido à característica de elevada polaridade e baixa pressão de vapor desses compostos. A derivatização, consiste na acetilação dos clorofenóis pelo anidrido acético realizada em meio aquoso básico (pH na faixa de 9 a 10), seguida da extração, em hexano, dos ésteres fenólicos formados. Uma metodologia analítica de derivatização foi desenvolvida por DA SILVA (2005) no LDPC-UNICAMP [21].

A derivatização foi realizada num tubo de ensaio de vidro, o qual continha 0,5 mL da amostra do meio reacional, 4,5 mL da solução tampão (com o padrão interno), 1 mL de hexano, 0,1 mL de anidrido acético. Em seguida, o tubo é agitado em um agitador mecânico por 3 minutos. Após o processo de derivatização, as amostras foram analisadas e quantificadas com base num gráfico de calibração. Os seguintes padrões foram utilizados na preparação da curva de calibração: Pentaclorofenol (Aldrich, 98 %), 2,3,4,6-Tetraclorofenol (Chem Service, 98 %), 2,4,6-triclorofenol (Aldrich, 98 %), 2,4-diclorofenol (Aldrich, 99 %), 2-clorofenol (Aldrich, 99 %), fenol (Aldrich, 99 %), cicloexanol (Riedel-de Haen, 99 %) e como padrão interno 2-naftol (Vetec, 99 %).

2.3.3 – Desempenho Catalítico

A partir dos valores das concentrações determinadas para os diferentes componentes presentes no meio reacional, calculou-se o rendimento de fenol (R), a

conversão de pentaclorofenol (X) e seletividade de fenol (S). A conversão é uma medida de atividade catalítica, enquanto que o rendimento expressa a seletividade do catalisador para a obtenção do produto desejado. As expressões adotadas para os cálculos foram as seguintes:

$$R = \frac{[\text{FOH}]_t}{[\text{PCF}]_0} \quad (2.6)$$

$$X = \frac{[\text{PCF}]_0 - [\text{PCF}]_t}{[\text{PCF}]_0} \quad (2.7)$$

$$S = \frac{[\text{FOH}]_t}{[\text{PCF}]_0 - [\text{PCF}]_t} \quad (2.8)$$

$$R = X \cdot S \quad (2.9)$$

Onde $[\text{FOH}]_t$, $[\text{PCF}]_0$ e $[\text{PCF}]_t$ representam, respectivamente, a concentração de fenol num determinado tempo da reação, a concentração de pentaclorofenol inicial e em um determinado tempo da reação.

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

CAPÍTULO 3: Resultados Experimentais dos Catalisadores Monometálicos Pd/TiO₂

O presente capítulo é destinado à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos neste estudo. A caracterização física e química dos catalisadores envolve basicamente estudos sobre a morfologia, composição química total e de superfície e caracterização dos sítios ativos, ao longo das etapas de preparação dos catalisadores. Tal caracterização em conjunto com os resultados obtidos nos testes catalíticos, permitiu uma melhor compreensão sobre os efeitos das condições de pré-tratamento dos catalisadores a base de paládio, destinados a hidrodesscloração do pentaclorofenol.

Cabe ressaltar que a nomenclatura dos catalisadores preparados está apresentada na Tabela 2.2. Os catalisadores que não foram empregados na reação são chamados de novos, enquanto os que foram empregados na reação são denominados de usados. A caracterização foi realizada somente para os catalisadores de Pd/TiO₂ com carga metálica de 3%. Os sólidos com 0,6 e 1,8 % de Pd não foram caracterizados no presente estudo, devido à baixa carga metálica, a qual limita o uso de muitas técnicas de caracterização.

A seguir são apresentados os resultados experimentais dos catalisadores de Pd/TiO₂.

3.1 - Estudo da Adição do metal e do Tratamento Térmico sobre a Área Específica

Estudos realizados por MOURA (1998, 2004), com catalisadores de Ru suportados em TiO₂, Al₂O₃, La₂O₃ e CeO₂, mostraram que os suportes com baixa área específica resultam em catalisadores com áreas superficiais muito próximas às do suportes empregados. Portanto, para o presente estudo, optou-se por determinar apenas a área específica do suporte e de um catalisador que foi calcinado e reduzido [102, 103].

O suporte TiO₂ e o catalisador de 3% Pd/TiO₂ C773R773 (calcinado e reduzido a 773 K) foram submetidos à adsorção de N₂, a fim de verificar alterações significativas na

área superficial do sólido, ocasionadas pela impregnação e tratamentos térmicos de ativação. Os resultados, apresentados na Tabela 3.1, revelam que a adição de Pd ao suporte TiO_2 praticamente não altera a área específica. No entanto, verifica-se um aumento do volume de poros e no diâmetro médio dos poros, que pode estar associado aos tratamentos térmicos realizados na preparação.

Tabela 3.1: Características texturais dos sólidos

Catalisador	S_g (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p ($\text{\AA}$)
TiO_2	13	0,0565	195
3%Pd/ TiO_2 C773R773	12	0,126	465

S_g = área específica; V_p = volume de poros; D_p = diâmetro médio dos poros

3.2 - Composição Química dos Catalisadores

3.2.1 – Identificação da Composição dos Catalisadores por EDX

Análises de EDX foram realizadas nos catalisadores de 3%Pd/ TiO_2 e de 3%Pd/ TiO_2 NCR773, antes e depois de empregados na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol, com o intuito de identificar possíveis alterações nas composições químicas dos catalisadores, decorrentes do tratamento térmico e da reação.

Vale ressaltar que as frações mássicas obtidas podem conter erros significativos em termos absolutos. As quantidades dos componentes presentes nos catalisadores podem variar de uma região analisada para outra devido a não-homogeneidade do material. Devido também a falta de padrões adequados esta técnica será utilizada de uma forma e a comparação entre os catalisadores será feita de forma relativa.

A Tabela 3.2 reúne as composições químicas totais e as razões atômicas obtidas para os catalisadores selecionados.

Tabela 3.2: Composição química dos catalisadores de 3%Pd/TiO₂

Catalisador	Fração mássica (%)				Razões Atômicas		
	Pd	Cl	Ti	O	Pd/Cl	Pd/Ti	Ti/O
3%Pd/TiO ₂ novo	1,3	0,56	48	50	0,77	0,012	0,32
3%Pd/TiO ₂ usado	1,7	0,27	47	51	2,0	0,016	0,31
3%Pd/TiO ₂ NCR773 novo	1,8	0,00	44	55	-	0,018	0,27
3%Pd/TiO ₂ NCR773 usado	1,4	0,00	52	46	-	0,012	0,38

Os resultados revelam que todos os sólidos apresentam frações mássicas de titânio e oxigênio relativamente próximas à da composição teórica para o óxido de titânio (60% de Ti e 40% de O), principal componente dos catalisadores. Já os teores obtidos para o Pd estão abaixo do valor nominal de 3%. Em termos relativos, os resultados das frações mássicas e das razões atômicas Pd/Ti, mostram que não há alteração significativa no teor de metal nos catalisadores usados na reação. Portanto, é pouco provável que íons Pd deixem a superfície do sólido durante a reação, para atuarem em fase homogênea.

Por sua vez, a análise de cloro revela a presença desse elemento no catalisador não calcinado e não reduzido (sistema 3%Pd/TiO₂), provavelmente devida à adição do sal precursor clorado, o qual apresenta uma razão atômica Pd/Cl de 0,77. No catalisador usado, o teor de cloro diminui no catalisador (razão atômica Pd/Cl = 2,0), o que pode ser devido à adição de NaOH ao meio reacional. Já o tratamento térmico de redução direta a 773 K parece eliminar totalmente o cloro residual presente no catalisador (sistema 3%Pd/TiO₂ NCR773).

3.2.2 – Estudo da Composição Superficial dos Catalisadores

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica muito utilizada para obter informações sobre a superfície de catalisadores. Os espectros foram obtidos para o catalisador novo e usado na reação de 3%Pd/TiO₂, com o objetivo de

identificar fases presentes nos sólidos, bem como avaliar alterações da composição na superfície depois da reação.

Os espectros normalizados obtidos do Pd3d são apresentados na Figura 3.1

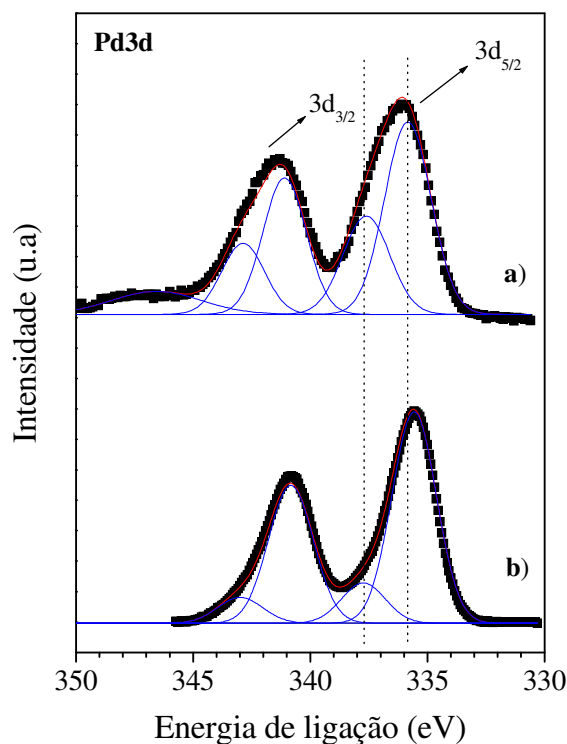


Figura 3.1: Espectros normalizados de XPS do Pd3d no catalisador de 3%Pd/TiO₂: (a) novo e (b) usado

Para o catalisador novo (Figura 3.1-a), observa-se para o Pd3d_{5/2} dois picos com energia de ligação em 337,6 e 335,8 eV, indicando que o Pd se encontra na superfície possivelmente com duas fases diferentes. No caso do catalisador usado (Figura 3.1-b), este também apresenta dois picos, e verifica-se um deslocamento pequeno do pico referente à energia de ligação de 335,8 eV, passando para 335,6 eV para o sólido usado. Nesse caso, nota-se que esse pico apresenta com maior intensidade, cerca de 84% da área relativa. O outro pico apresentado no espectro encontra-se em energia de ligação de 337,7 eV. Os resultados mostram que apesar do sólido usado apresentar um deslocamento muito pequeno em relação às energias de ligação obtidas para o catalisador novo, este apresenta uma variação em relação às áreas dos picos.

Na Tabela 3.3 estão apresentados os valores de referência para as energias de ligação dos elementos das prováveis espécies presentes nos catalisadores analisados, com a finalidade de realizar a análise dos resultados experimentais obtidos.

Tabela 3.3: Energia de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes no catalisador de 3%Pd/TiO₂

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

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

A Tabela 3.4 apresenta as energias de ligação obtidas no presente estudo através dos espectros das amostras analisadas.

Comparando as energias de ligação apresentadas nas Tabelas 3.3 e 3.4, verifica-se para o catalisador novo de 3%Pd/TiO₂, que a energia do Pd3d_{5/2} obtida experimentalmente em 337,6 eV é muito próxima aos valores de referência para o Pd na fase PdCl₂. Essa espécie é proveniente do sal precursor utilizado na preparação do catalisador, como o sólido não foi submetido a nenhum tipo de tratamento térmico, é plausível que se encontre nessa forma. Para o catalisador usado, a fase PdCl₂ também está presente no espectro, com uma área relativamente menor, cerca de 16% da área total do Pd3d_{5/2}.

Tabela 3.4: Energias de ligação obtidas para os elementos presentes no catalisador de 3%Pd/TiO₂ novo e usado na reação.

Amostra	Energia de ligação (eV)			
	Pd 3d	Cl 2p	Ti 2p	O 1s
3%Pd/TiO ₂ novo	335,8 e 337,6	199,0	459,3	530,7 e 532,4
3%Pd/TiO ₂ usado	335,6 e 337,7	198,5	458,8	530,0 e 531,8

Comparando a energia de ligação obtida experimentalmente para o catalisador novo de 3%Pd/TiO₂ em 335,8 eV com as energias de referência (Tabela 3.3), tem-se que essa fase pode ser atribuída às fases PdO ou Pd°. Como o catalisador foi preparado a partir do precursor PdCl₂ e esse sólido não sofreu nenhuma etapa de ativação, era de se esperar que o catalisador novo estivesse praticamente na fase PdCl₂. A fase presente na forma de Pd° que aparece nos espectros, pode ter surgido através do vácuo e da irradiação com raios X na amostra. No caso do catalisador usado, este apresenta picos com energias de ligação em 337,7 e 335,6 eV, que possivelmente estão associados às espécies de PdCl₂ e Pd° ou PdO, respectivamente. É provável que o Pd tenha sido reduzido pelo H₂ durante a reação e a energia de ligação de 335,6 eV seja referente ao Pd°. Os resultados indicam que uma grande parte do paládio presente na superfície do catalisador usado foi reduzido a Pd°.

Com respeito às energias de ligação referentes ao Cl2p, podemos observar que os valores obtidos experimentalmente são próximos aos de referência para as espécies PdCl₂. No caso da energia obtida para o Ti2p (458,2 ~ 459 eV), esta se encontra na faixa da energia de referência para a fase TiO₂ (458,6 ~ 459,1 eV).

As razões atômicas de superfície entre os elementos presentes nos catalisadores analisados foram calculadas a partir dos espectros obtidos experimentalmente para os estados de energia Pd3d_{5/2}, Cl2p, Ti2p,e O1s e estão apresentadas na Tabela 3.5.

Os resultados da Tabela 3.5 indicam que as concentrações do metal são basicamente a mesmas durante a reação, pois as razões atômicas Pd/Ti encontradas foram muito próximas, 0,09 e 0,10, para o catalisador novo e usado, respectivamente. Comparando essas razões obtidas por XPS com as obtidas por EDX, observa-se um valor maior para a análise de XPS. Este resultado é de se esperar, pois o Pd deve estar localizado

preferencialmente na superfície do catalisador. No entanto, em ambas análises, os resultados sugerem que o catalisador não perde Pd durante a reação.

Tabela 3.5: Razões atômicas entre os elementos presentes na superfície

Catalisador	Razões Atômicas (erro ~ 20%)		
	Pd/Cl	Pd/Ti	Ti/O
3%Pd/TiO ₂ novo	1,2	0,09	0,34
3%Pd/TiO ₂ usado	1,8	0,10	0,38

As razões atômicas Pd/Cl apresentadas na Tabela 3.5 mostram para o catalisador usado que o teor de cloro diminui na superfície do catalisador, o que pode ser devido à adição de NaOH ao meio reacional. Os valores das razões atômicas Pd/Cl encontradas na análise de XPS são parecidos aos dos resultados de EDX. As razões atômicas Ti/O também estão próximas aos valores obtidos pelo EDX e aos valores teóricos (Ti/O = 0,50).

3.3 – Estudo da Formação das Fases Ativas

As análises de RTP foram realizadas com o objetivo de estudar a formação da fase ativa dos catalisadores novos e usados na reação. A Figura 3.2 apresenta os perfis de RTP obtidos para os sólidos novos de 3%Pd/TiO₂ (Figura 3.2 a) e de 3%Pd/TiO₂ C773NR (Figura 3.2 b). Para cada figura, as escalas de consumo de H₂ são as mesmas para todos os catalisadores, de modo a possibilitar comparações quantitativas.

Verifica-se que ambos os perfis apresentam um pico de consumo de H₂, cujo máximo está em torno de 290 K, atribuído à redução do paládio e à absorção de hidrogênio na forma de β -hidretos [104-107]. À medida que se eleva a temperatura, observa-se um pico negativo de liberação de H₂ a aproximadamente 330 K, associado à decomposição dos β -hidretos formados anteriormente [104].

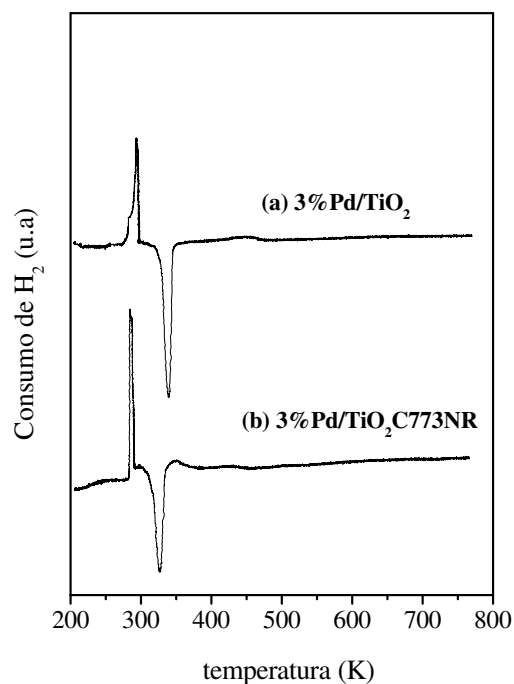


Figura 3.2: Perfis de RTP para os catalisadores novos: (a) 3%Pd/TiO₂ e (b) 3%Pd/TiO₂C773NR

A Tabela 3.6 apresenta os resultados obtidos para os consumo de H₂ relativo à redução do Pd dos perfis de RTP da Figura 3.2 (descontando o consumo de H₂ relativo à formação dos β-hidretos).

Tabela 3.6: Consumo de H₂ nos perfis de RTP dos catalisadores 3%Pd/TiO₂ não reduzidos

Catalisador novo	A _C (u.a)	A _D (u.a)	N _{H2} (μmoles)	m _{Pd} (mg)	N _{H2} /m _{Pd} (μmol H ₂ /mg Pd)
3% Pd/TiO ₂	27.494	-6.139	31,2	3,0	10,4
3% Pd/TiO ₂ C773NR	22.541	-5.189	29,1	3,0	9,7

A_C = área do pico de consumo de H₂; A_D = área de decomposição dos β-hidretos;

N_{H2} = número de moles de H₂ consumido; m_{Pd} = massa de metal; N_{H2}/m_{Pd} = consumo de H₂.

As áreas dos picos foram calculadas através do gráfico de consumo de H₂ versus tempo. Para uma melhor visualização das áreas dos picos, na Figura 3.3 são apresentados os perfis de RTP em relação ao tempo, para o catalisador novo de 3%Pd/TiO₂ e de 3%Pd/TiO₂ C773NR.

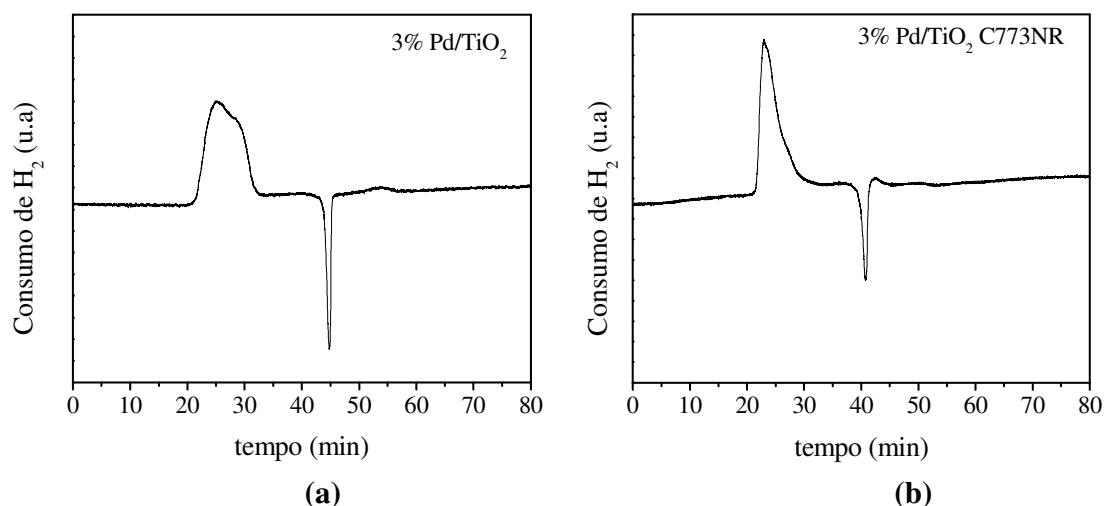


Figura 3.3: Consumo de H₂ versus tempo para os catalisadores: (a) 3%Pd/TiO₂ e (b) 3%Pd/TiO₂ C773NR

Para efeito de comparação, valores teóricos de consumos de H₂ foram obtidos para a redução total das fases PdCl₂ e PdO, considerando-se os teores metálicos nominais nos catalisadores. As equações químicas utilizadas para os cálculos foram as seguintes:



Sendo que, para ambas as equações químicas (3.1) e (3.2), o consumo de H₂ teórico é de 9,7 μmol H₂/mg Pd.

Os resultados da Tabela 3.6 mostram que os consumos de H₂ para os sólidos novos de 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR correspondem aos consumos teóricos para a redução

completa de PdCl_2 e PdO , respectivamente, que são as prováveis fases presentes nesses sólidos.

A Tabela 3.7 apresenta os resultados dos valores das áreas correspondentes aos consumos e às liberações de H_2 relativos para os catalisadores usados de 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR.

Tabela 3.7: Consumo de H_2 nos perfis de RTP dos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ não reduzidos usados na reação

Catalisador usado	A_C (u.a)	A_D (u.a)	N_{H_2} (μmoles)	m_{Pd} (mg)	N_{H_2}/m_{Pd} ($\mu\text{mol H}_2/\text{mg Pd}$)
3% Pd/TiO ₂	6.547	-3.053	5,2	1,8	2,9
3% Pd/TiO ₂ C773NR	9.730	-4.456	6,6	3,0	2,2

A_C = área do pico de consumo de H_2 ;

A_D = área de decomposição dos β -hidretos;

N_{H_2} = número de moles de H_2 consumido;

m_{Pd} = massa de metal;

N_{H_2}/m_{Pd} = consumo de H_2

Os resultados da Tabela 3.7 mostram um consumo menor de H_2 em relação ao consumo nos catalisadores novos que não foram usados na reação (Tabela 3.6). Esse resultado pode indicar que os catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR não foram completamente reduzidos durante a reação. Deve-se também considerar nesse caso, a possível presença de compostos na superfície do catalisador, oriundos da reação, os quais pode estar relacionado com o consumo de H_2 .

Os perfis de RTP obtidos para os catalisadores novos previamente reduzidos a 773 K (sistemas 3%Pd/TiO₂ NCR773 e 3%Pd/TiO₂ C773R773) são apresentados na Figura 3.4.

Os perfis dos dois sistemas apresentam um pico de consumo de H_2 com máximo em torno de 265 K, temperatura inferior aos 290 K para os picos dos sólidos não reduzidos (Figura 3.2). Já o pico atribuído à decomposição dos β -hidretos, que está em torno de 325 K no perfil de redução do catalisador de 3%Pd/TiO₂ NCR773 (Figura 3.4 a), sofre um leve deslocamento para 335 K no caso do catalisador de 3%Pd/TiO₂ C773R773 (Figura 3.4

b). Tais resultados sugerem que a calcinação a 773 K, seguida de redução à mesma temperatura, dificulta a decomposição da fase β -hidreto.

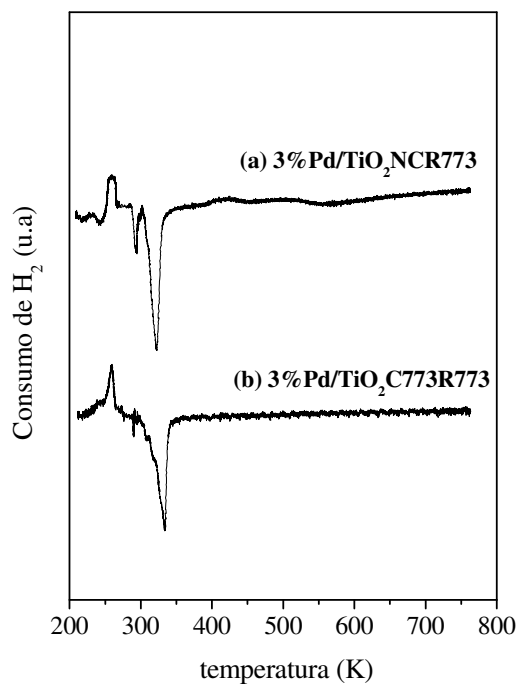


Figura 3.4: Perfis de RTP para os catalisadores novos: (a) 3%Pd/TiO₂ NCR773 e (b) 3%Pd/TiO₂ C773R773

A Tabela 3.8 apresenta os valores das áreas correspondentes aos consumos e às liberações de H₂ relativos aos perfis de RTP da Figura 3.4.

Tabela 3.8: Quantificação dos perfis de RTP dos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ reduzidos

Catalisador novo	Área do pico de consumo de H ₂ (u.a.)	Área do pico de liberação de H ₂ (u.a.)
3%Pd/TiO ₂ NCR773	3.244	-3.531
3%Pd/TiO ₂ C773R773	3.385	-3.399

Para ambos os catalisadores, os resultados revelam valores muito próximos entre as áreas dos picos de consumo de H₂ (redução do Pd e formação de β-hidretos) e de liberação de H₂ (decomposição dos β-hidretos), sugerindo que o pico observado a 265 K é relativo somente à formação dos β-hidretos, e não à redução do Pd.

3.4 – Espectroscopia no Infravermelho da Adsorção do CO

3.4.1 – Experimentos Exploratórios para a Determinação da Temperatura de Pré-tratamento das Amostras

A fim de determinar as melhores condições de pré-tratamento das amostras, antes da adsorção de CO, foram realizados experimentos exploratórios com o catalisador de 3%Pd/TiO₂ (não calcinado e não reduzido), variando-se a temperatura do pré-tratamento a alto vácuo ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr). O tratamento a vácuo é essencial para assegurar que a superfície metálica esteja limpa e completamente disponível para o adsorvato. Na Figura A1.1, em anexo, são apresentados os espectros de FTIR da adsorção de CO, obtidos para o catalisador de 3%Pd/TiO₂ depois da evacuação por 2 horas a diferentes temperaturas.

Os resultados mostram que para tratamento sob vácuo a temperatura de 573 K, a superfície está mais limpa e disponível para a adsorção de CO. Com base nesse resultado, as análises de FTIR de todas as amostras foram realizadas seguindo-se o mesmo procedimento, ou seja, vácuo a 573 K por 2 horas, antes do pulso de CO.

3.4.2 – Estudo dos Catalisadores 3%Pd/TiO₂ novos e usados na Reação por FTIR da Adsorção do CO

A Figura 3.5 mostra os espectros de infravermelho do CO adsorvido sobre os catalisadores de 3%Pd/TiO₂, novos e usados nos testes catalíticos. Para todos os sólidos, as escalas de absorbância dos espectros são as mesmas, de modo a possibilitar comparações quantitativas.

Usualmente, as bandas com frequências mais elevadas, isto é, acima de 2000 cm⁻¹ (AF), são atribuídas ao CO linearmente adsorvido em sítios de diferentes coordenações, enquanto as bandas com baixas frequências, abaixo de 2000 cm⁻¹ (BF), são atribuídas às

ligações em ponte ($2000\text{-}1880\text{ cm}^{-1}$) do CO adsorvido em diferentes faces de cristalitos de Pd [108-111].

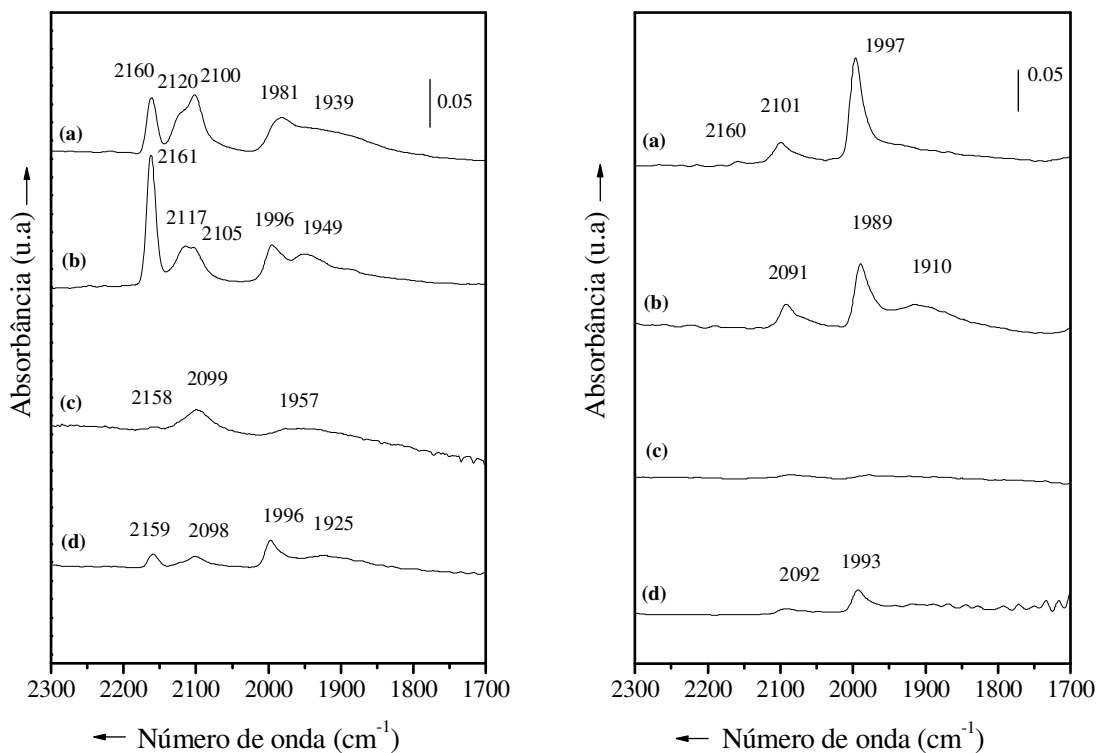


Figura 3.5: Espectros de infravermelho do CO adsorvido à temperatura ambiente sobre os catalisadores de Pd novos e usados na reação: (a) 3%Pd/TiO₂ (b) 3%Pd/TiO₂ C773NR (c) 3%Pd/TiO₂ NCR773 (d) 3%Pd/TiO₂ C773R773

A Tabela 3.9 apresenta as atribuições dadas para as bandas de absorção nos espectros de FTIR (Figura 3.5), correspondentes a cada tipo espécie de CO adsorvida sobre paládio.

Como se pode observar pela Figura 3.5 e Tabela 3.9, o catalisador novo de 3%Pd/TiO₂ (não calcinado e não reduzido), (Figura 3.5 (I-a)), apresenta 3 bandas principais na região de número de onda de $2160\text{ a }1940\text{ cm}^{-1}$. Essas bandas aparecem a 2160 , 2100 e 1981 cm^{-1} e são atribuídas ao CO linearmente adsorvido na espécie Pd⁺², e adsorvido na forma linear e em ponte sobre Pd⁰ (111) e (100), respectivamente [109, 110]. O espectro ainda mostra dois ombros, um a 2120 cm^{-1} e outro a 1939 cm^{-1} , os quais são atribuídos

respectivamente ao CO linearmente adsorvido na espécie Pd^+ e ao CO ligado em ponte sobre Pd^0 (111) [109, 110, 112, 113]. A presença de Pd^0 nessa amostra pode ser devido a uma redução parcial do precursor, PdCl_2 , a qual pode ter sido ocasionada pela temperatura de 573 K do pré-tratamento sob vácuo ou adsorção do CO. Este efeito também é verificado nas análises de XPS. Por sua vez, o sólido usado na reação (Figura 3.5 (II-a)) apresenta duas bandas significativas a 2101 e 1997 cm^{-1} atribuídas a ligações lineares de CO sobre Pd^0 (111) e em ponte sobre Pd^0 (100), respectivamente [111, 114, 115]. Observa-se também uma banda muito pequena a 2160 cm^{-1} , a qual é atribuída à presença de CO adsorvido sobre Pd^{+2} [109]. Os resultados de adsorção do CO no catalisador de 3%Pd/TiO₂ sugerem que, depois da reação, o catalisador se apresenta praticamente na forma reduzida, como também indicam os resultados de XPS e RTP, com uma pequena fração na forma de Pd^{+2} .

Tabela 3.9: Bandas de Absorção das espécies de CO adsorvido sobre catalisadores de 3%Pd/TiO₂ detectadas por espectroscopia de infravermelho.

Catalisador	Número de onda da ligação (cm^{-1})				
	Pd^{+2} – CO (linear)	Pd^+ – CO (linear)	Pd^0 – CO (111) (linear)	Pd^0 – CO (100) (ponte)	Pd^0 – CO (111) (ponte)
3%Pd/TiO ₂ novo	2160	2120	2100	1981	1939
3%Pd/TiO ₂ usado	2160	-	2101	1997	-
3%Pd/TiO ₂ C773NR novo	2161	2117	2105	1996	1949
3%Pd/TiO ₂ C773NR usado	-	-	2091	1989	1910
3%Pd/TiO ₂ NCR773 novo	2158	-	2099	-	1957
3%Pd/TiO ₂ NCR773 usado	-	-	2085	1977	-
3%Pd/TiO ₂ C773R773 novo	2159	-	2098	1996	1925
3%Pd/TiO ₂ C773R773 usado	-	-	2092	1993	1912

Para o catalisador novo de 3%Pd/TiO₂ C773NR (calcinado a 773 K e não reduzido), (Figura 3.5 (I-b)), observa-se que o espectro apresenta uma banda intensa para o comprimento de onda a 2161 cm^{-1} , o qual é atribuído ao CO adsorvido linearmente sobre

Pd^{+2} [109, 110]. Nesse caso, essa banda provavelmente é devida à presença da fase PdO , oriunda da oxidação do catalisador no processo de calcinação. As demais bandas aparecem a frequências entre 2117 e 1949 cm^{-1} . A banda a 2117 cm^{-1} é atribuída ao CO adsorvido linearmente em Pd^+ [110, 112], enquanto que as bandas a 2105, 1996 e 1949 cm^{-1} são atribuídas a 3 tipos de CO adsorvido linearmente em Pd^0 (111) e em ponte sobre Pd^0 (100) e Pd^0 (111), respectivamente [109, 110, 116, 117]. Como no caso do sólido de 3%Pd/TiO₂, também se observa a presença de Pd^0 no catalisador de 3%Pd/TiO₂ C773NR novo. Após reação, o catalisador usado de 3%Pd/TiO₂ C773NR (Figura 3.5 (II-b)) apresenta 3 bandas a frequências de 2091, 1989 e 1910 cm^{-1} , as quais são relacionadas ao CO adsorvido linearmente sobre Pd^0 (111) e em ponte nas espécies Pd^0 (100) e Pd^0 (111), respectivamente [100, 111, 114, 117]. Portanto, como o espectro para esse sólido usado apresenta somente bandas referentes a espécies de Pd^0 , os resultados revelam que nesse caso o Pd se encontra praticamente na forma reduzida.

Comparando-se os espectros de FTIR do CO adsorvido nos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR, tanto para o sólido novo como o usado na reação, nota-se uma diferença significativa em relação à intensidade e à posição das frequências das bandas de absorção de CO. Para os catalisadores novos, observa-se que o tratamento de calcinação a 773 K provocou um aumento na intensidade relativa do CO adsorvido em forma linear sobre Pd^{+2} , em relação às ligações de CO em ponte. Além disso, verifica-se um deslocamento das bandas do CO adsorvido em ponte para números de ondas maiores quando a amostra é calcinada (1996-1949 cm^{-1}), em relação a amostra não é calcinada (1981-1939 cm^{-1}). Esse efeito pode estar relacionado a um aumento do tamanho de partículas metálicas induzido pela calcinação, originando um maior acoplamento dipolo-dipolo entre as moléculas de CO adsorvidas [118]. No caso dos catalisadores usados na reação, verifica-se a presença de bandas de absorção do CO adsorvido sobre Pd^0 para ambas as amostras, as quais apresentam um deslocamento para valores menores no caso da amostra calcinada (3%Pd/TiO₂ C773NR).

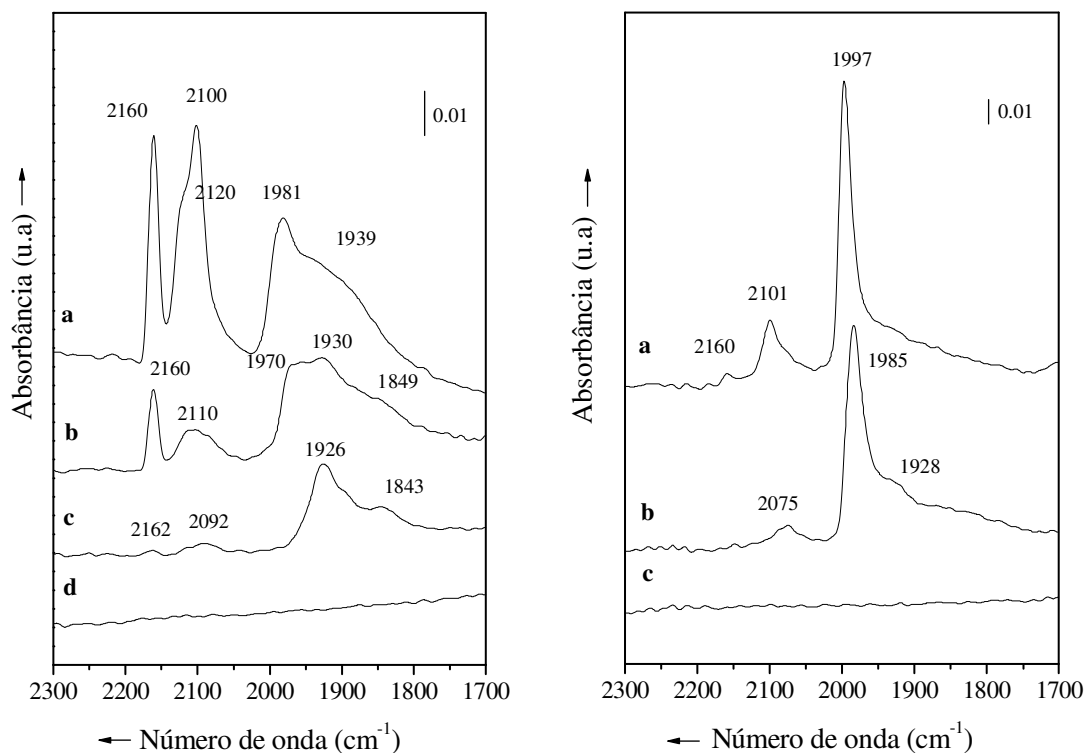
Por sua vez, para ambos os catalisadores reduzidos a 773 K novos (3%Pd/TiO₂ NCR773 e 3%Pd/TiO₂ C773R773), observa-se que os espectros apresentam bandas com baixas intensidades, com relação aos sólidos não reduzidos. As intensidades das bandas são ainda menores para os catalisadores usados na reação, como pode ser observado pela Figura 3.5 (II – c;d). O sólido não calcinado e reduzido a 773 K novo (3%Pd/TiO₂ NCR773),

Figura 3.5 (I-c) apresenta bandas de absorção a 2158, 2099 e 1957 cm^{-1} . A banda a 2158 cm^{-1} é atribuída ao CO adsorvido linearmente sobre Pd^{+2} , enquanto as outras duas são atribuídas à adsorção do CO na forma linear e em ponte sobre espécies de Pd^0 (111), respectivamente [108, 114, 115]. Já o catalisador calcinado e reduzido a 773 K novo (3%Pd/TiO₂ C773R773), Figura 3.5 I-d, mostra bandas nos números de onda de 2159, 2098, 1996 e 1925 cm^{-1} . As bandas a 2159 e 2098 cm^{-1} são atribuídas à adsorção do CO linearmente em Pd^{+2} e Pd^0 (111) e as bandas nos comprimentos de onda a 1996 e 1925 cm^{-1} são atribuídas ao CO adsorvido em ponte sobre Pd^0 (100) e Pd^0 (111), respectivamente [109, 112, 119]. Para o sólido usado na reação, não há evidências de bandas para o catalisador 3%Pd/TiO₂ NCR773, na mesma escala que os demais. No entanto, o sólido usado de 3%Pd/TiO₂ C773R773, (Figura 3.5 II-d), apresenta duas bandas com intensidades baixas a 2092 e 1993 cm^{-1} , as quais são características do CO adsorvido na forma linear sobre Pd^0 (111) e em ponte sobre Pd^0 (100) [108, 114, 115]. A presença das bandas com baixas intensidades a aproximadamente 2160 cm^{-1} nas amostras reduzidas (3%Pd/TiO₂ NCR773 e 3%Pd/TiO₂ C773R773) antes de empregados na reação podem estar relacionadas a espécies Pd^{+2} , procedentes do precursor clorado utilizado na preparação dos catalisadores (PdCl_2). Os espectros para os sólidos reduzidos novos e usados na reação revelam que o número de sítios disponíveis para a adsorção na superfície do Pd, é consideravelmente menor em relação aos catalisadores que não foram reduzidos. Portanto, os resultados sugerem que os sólidos submetidos ao tratamento de redução sofreram uma forte interação entre o metal e o suporte (SMSI). O efeito SMSI ocorre quando metais dispersos em suportes redutíveis são submetidos à alta temperatura de redução, e mostram como consequência uma diminuição na sua capacidade de adsorção do hidrogênio e do CO, além de marcantes alterações na atividade catalítica [120-123].

3.4.3 – Estudo da Dessorção do CO nos Catalisadores de Pd/TiO₂

Experimentos de dessorção de CO a diferentes temperaturas foram realizados na célula de infravermelho, com o objetivo de obter estimativas qualitativas das forças de ligação do CO sobre os catalisadores de 3%Pd/TiO₂. Essas amostras foram pré-saturadas com uma monocamada de CO, e então evacuadas ($10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr) a diferentes temperaturas. Os espectros de infravermelho, mostrados nas figuras abaixo, foram obtidos depois de cada estágio de evacuação. A Figura 3.6 apresenta os espectros de FTIR do CO

adsorvido e desorvido sobre a superfície do catalisador novo e usado na reação de 3%Pd/TiO₂ (não calcinado e não reduzido).



I – catalisador novo

II – catalisador usado na reação

Figura 3.6: Espectros de FTIR do CO adsorvido sobre o catalisador 3%Pd/TiO₂ novo e usado na reação: (a) adsorção de CO (b) evacuação a 298 K (c) evacuação a 373 K (d) evacuação a 473 K

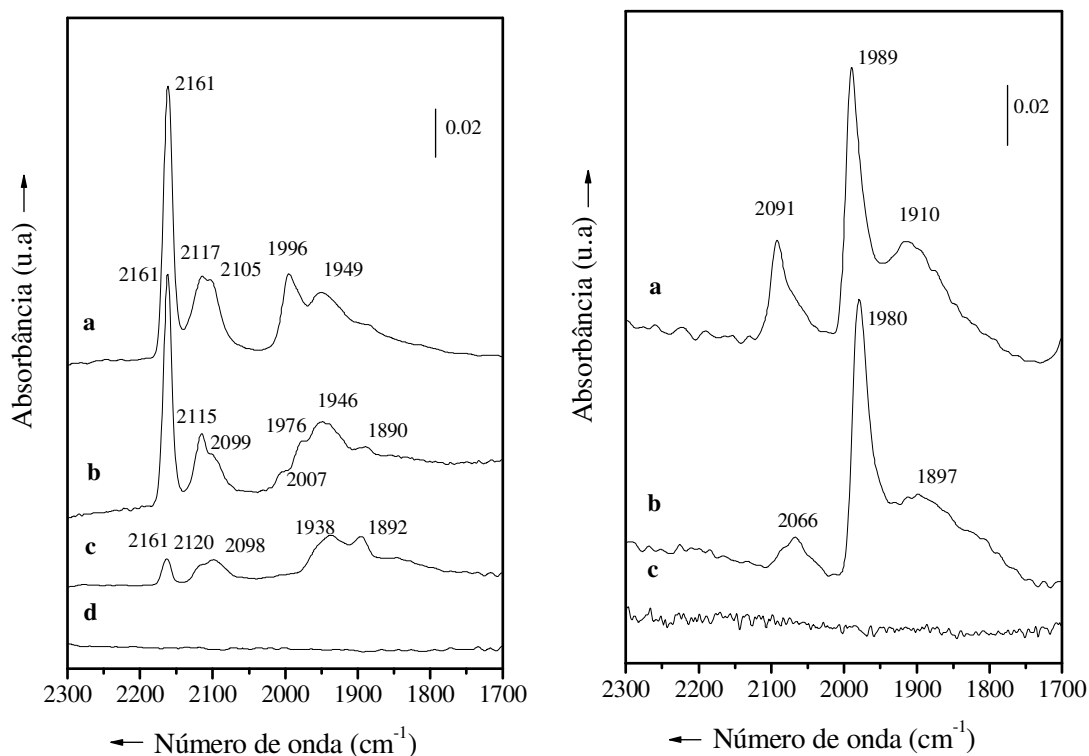
O espectro de infravermelho depois da evacuação à temperatura ambiente do CO adsorvido no catalisador novo de 3%Pd/TiO₂ (Figura 3.6 I), mostra 4 bandas entre 2160-1930 cm⁻¹ e um ombro a 1849 cm⁻¹. Como se pode notar, a evacuação induz fortemente no decréscimo das intensidades das bandas correspondentes ao CO na forma linear, sendo essa intensidade a mais afetada pelo grau de recobrimento, como verificado também por alguns autores [114, 124]. Essas espécies de CO adsorvidas linearmente sobre Pd, normalmente desorvem primeiro, no presente caso, antes da reação a 373 K e depois da reação a 298 K, isto ocorre provavelmente devido à baixa energia de ligação Pd-CO [124]. Em relação às bandas referentes ao CO adsorvido em ponte, observa-se tanto para o sólido novo como

para o usado na reação, que a posição delas são afetadas pelo tratamento de vácuo e o grau de cobertura [114, 117]. Segundo PITCHON, V. et al., isto pode estar atribuído à diminuição do acoplamento vibracional dos dipolos adjacentes do monóxido de carbono [114]. Além disso, para o catalisador novo de 3%Pd/TiO₂, verifica-se que quando diminui o recobrimento do CO na superfície metálica do catalisador, aparece uma banda a 1849 cm⁻¹ e 1843 cm⁻¹, sob tratamento a vácuo à temperatura de 298 K e a 373 K, respectivamente. Essas espécies são atribuídas ao CO adsorvido na forma de (Pd⁰)₃CO [110, 112, 117, 119]. Por fim, observa-se que o CO se desorve totalmente da superfície do catalisador novo a 473 K e para o sólido usado na reação a 373 K. Os resultados indicam que o catalisador, depois de empregado na reação, possui uma força de adsorção do CO mais fraca do que para o sólido novo.

Na Figura 3.7 estão apresentados os espectros de FTIR do CO adsorvido e desorvido sobre a superfície do sólido novo e usado de 3%Pd/TiO₂ C773NR (calcinado a 773K e não reduzido).

Para o catalisador novo de 3%Pd/TiO₂ C773NR (Figura 3.7 I), não se observa decréscimo significativo nas bandas após o pré-tratamento sob vácuo à temperatura ambiente. As espécies começam a perder estabilidade e diminuir de intensidade à temperatura de vácuo de 373 K. À temperatura de 473 K, essas espécies são totalmente desorvidas. Para o catalisador usado na reação (Figura 3.7 II), observa-se uma diminuição significativa na banda a 2091 cm⁻¹, sob evacuação a temperatura ambiente. Nesse caso, nota-se um comportamento semelhante ao catalisador de 3%Pd/TiO₂, de um deslocamento para valores menores de número de onda a baixo recobrimento. Isto pode ser atribuído também à diminuição do acoplamento vibracional dos dipolos adjacentes do CO [114]. Além disso, verifica-se a baixos recobrimentos, tanto para o catalisador novo como para o usado na reação, o surgimento de espécies de CO ligados a vários átomos de Pd, a número de onda inferior a 1900 cm⁻¹. Essas espécies aparecem numa frequência de 1890 e 1892 cm⁻¹ para o sólido novo, e em 1897 cm⁻¹ para o catalisador usado na reação. Estas bandas são atribuídas à adsorção de CO sobre Pd na forma (Pd₃^o)CO [110, 112, 117, 119].

Os espectros de FTIR do CO adsorvido e desorvido sobre a superfície dos sólidos reduzidos, 3%Pd/TiO₂ NCR773 e 3%Pd/TiO₂ C773R773, novos e usados na reação, estão apresentados em anexo nas Figuras A1.2 e A1.3, respectivamente.



I – catalisador novo

II – catalisador usado na reação

Figura 3.7: Espectros de FTIR do CO adsorvido sobre o catalisador 3%Pd/TiO₂ C773NR novo e usado na reação: (a) adsorção de CO (b) evacuação a 298 K (c) evacuação a 373 K (d) evacuação a 473 K

3.4.4 – Estudo da Influência da Temperatura de Redução nos Catalisadores de Pd/TiO₂

Com vistas nos resultados anteriores para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂ reduzidos a 773 K, foram realizados experimentos com os catalisadores novos não reduzidos (3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR), reduzindo-os com H₂ in situ a diferentes temperaturas. A Figura 3.8 apresenta os espectros de infravermelho do CO adsorvido sobre estes sólidos, reduzidos as seguintes temperaturas: a) 298 K, b) 373 K, c) 473 K, d) 573 K e e) 773 K.

Os resultados para o catalisador de 3%Pd/TiO₂, não calcinado e não reduzido, (Figura 3.8 I), mostra em geral bandas com baixas intensidades. A amostra reduzida a 298 K apresenta duas bandas, a 2098 e 1980 cm⁻¹, que são atribuídas à adsorção do CO linear e

em ponte sobre $\text{Pd}^\circ(111)$ e $\text{Pd}^\circ(100)$, respectivamente [108, 114, 115]. Um fato importante verificado nessa análise, é que, mesmo para redução em temperatura ambiente, o catalisador apresenta bandas com intensidade muito baixa. Os resultados indicam que há poucos sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador para a adsorção, devido a um possível recobrimento da superfície metálica pelo suporte TiO_2 , após o tratamento de redução (SMSI) [120-123].

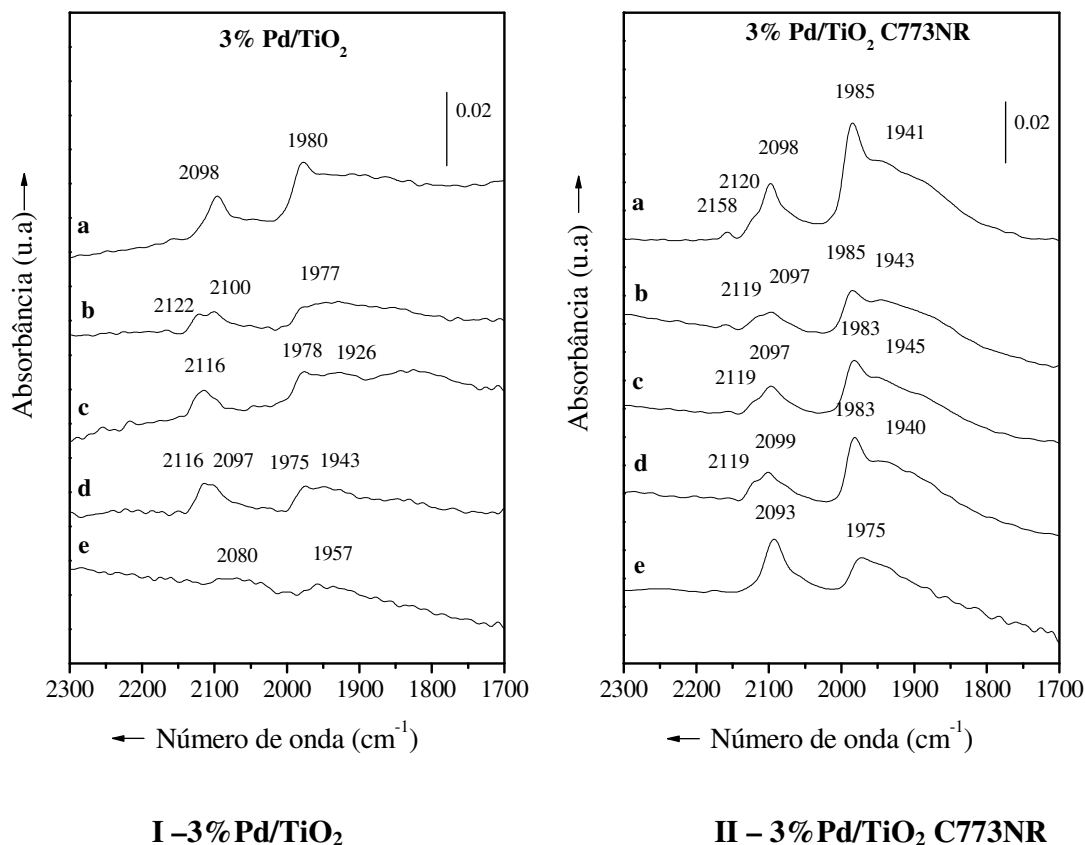


Figura 3.8: Espectros de infravermelho do CO adsorvido sobre 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR novo reduzido in situ as seguintes temperaturas: a) 298 K, b) 373 K, c) 473 K, d) 573 K e e) 773 K

No entanto, para os catalisadores calcinados a 773 K (Figura 3.8 II), verifica-se que após a redução à temperatura de 298 K, o sólido apresenta 4 bandas de absorção entre 2160 e 1940 cm^{-1} . Mesmo após a redução do catalisador, observa-se uma banda com baixa intensidade a 2158 cm^{-1} , a qual é relativa ao CO adsorvido linearmente sobre Pd^{+2} [109, 110], enquanto o ombro a 2120 cm^{-1} é característico do CO linear em Pd^+ [110]. As outras

espécies do CO adsorvido a 2098, 1985 e 1941 cm^{-1} são atribuídas à adsorção do CO linear sobre Pd° (111) e em ponte sobre Pd° (100) e Pd° (111), respectivamente [108, 111, 116, 117]. Os resultados mostram que as bandas mais significativas são relacionadas com o CO adsorvido em ponte sobre Pd° (100) e (111) [116, 117]. Quando a temperatura de redução aumenta para 373 K, verifica-se um efeito semelhante ao caso do catalisador não calcinado (3%Pd/TiO₂), de recobrimento da superfície metálica pelo suporte TiO₂ (SMSI) [120-123].

3.5 – Estudo do calor de adsorção dos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ por microcalorimetria da adsorção de CO

Análises de microcalorimetria da adsorção de CO foram realizadas nos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ (não calcinado e não reduzido) e de 3%Pd/TiO₂ C773NR (calcinado a 773 K e não reduzido) antes de serem empregados na reação. Esses experimentos, juntamente com a técnica de espectroscopia no infravermelho foram realizados com o intuito de melhor caracterizar os sítios ativos presente na superfície dos catalisadores em estudo.

A Tabela 3.10 apresenta as quantidades volumétricas da adsorção do CO ($\mu\text{mol/g}_{\text{catalisador}}$) determinadas pelas medidas de quimissorção CO e os calores de adsorção inicial ($(Q_{\text{ads}})_0$) em kJ/mol. Os calores iniciais foram determinados pela extrapolação da cobertura no ponto zero da curva de calores de adsorção.

Tabela 3.10: Calores iniciais de adsorção de CO a 330 K sobre os catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR

Catalisador	CO adsorvido ($\mu\text{mol CO/g}_{\text{cat.}}$)	($Q_{\text{ads}})_0$ (kJ/mol CO)
3%Pd/TiO ₂	5,7	125
3%Pd/TiO ₂ C773NR	7,9	110

Da Tabela 3.10, observa-se que os catalisadores adsorvem uma quantidade relativamente baixa de CO, sendo que o catalisador calcinado, a 773 K, adsorve um pouco mais (7,9 $\mu\text{mol CO/g}_{\text{cat.}}$), em relação ao sólido não calcinado (5,7 $\mu\text{mol CO/g}_{\text{cat.}}$). Em relação aos calores iniciais de adsorção, observa-se que o catalisador de 3%Pd/TiO₂ apresenta um calor de adsorção inicial maior do que o catalisador de 3%Pd/TiO₂ C773NR (Tabela 3.10).

A literatura mostra variações nos calores de adsorção para catalisadores à base de Pd. DROPSCH et al., obtiveram via microcalorimetria, calores iniciais de adsorção de CO distintos (99 até 177 kJ/mol) para catalisadores de Pd/Al₂O₃, com fração mássica de 10, 5 e 2%, reduzidos a 473 K e 773 K. Para os catalisadores de Pd suportados em titânia, com os mesmos pesos em massa, os autores obtiveram calores variando entre 137 e 149 kJ/mol e 147 e 162 kJ/mol, para o catalisador reduzido a 473 K e 773 K, respectivamente. Os resultados mostram que o calor diminui ao aumentar o teor de Pd, o qual, segundo os autores, se deve a mudança no tamanho de partículas e/ou à estrutura superficial dos cristalitos de paládio [124]. Outras interpretações similares foram dadas por diferentes autores, que obtiveram valores de calores iniciais compreendidos entre 110 e 220 kJ/mol para Pd suportado sobre Al₂O₃ [111, 113] e SiO₂ [115].

Estudos com catalisadores de 1% e 3%Pd/Al₂O₃ revelam três zonas com valores característicos em alta (200 kJ/mol), média (140-120 kJ/mol) e baixa (100-80 kJ/mol) regiões de calor diferencial de adsorção. Os autores atribuíram essas bandas a formação de espécies de CO adsorvidas sobre Pd na forma de multiligações (CO ligado a 3 ou 4 átomos de Pd), ponte (Pd ambos planos (111) e (100)) e linear, respectivamente. Segundo os autores, a distribuição energética da superfície é função da carga metálica. Esta heterogeneidade dos calores de adsorção provavelmente está baseada na formação de diferentes tipos de espécies de CO adsorvidos, cujas proporções variarão em função do tamanho e da estrutura superficial das partículas de Pd [127].

Na Figura 3.9 estão apresentados os perfis calorimétricos da adsorção de CO para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR.

As curvas calorimétricas representam os calores diferenciais de adsorção de CO em função do grau de recobrimento da superfície. O recobrimento de CO é definido, como a razão entre a quantidade adsorvida num dado ponto e o consumo na monocamada das

amostras. Este procedimento facilita uma comparação dos catalisadores com diferentes cargas metálicas e dispersões. O consumo na monocamada é referente ao calor de 40 kJ/mol, onde se considera que termina a quimissorção e se inicia o campo de fisissorção [127].

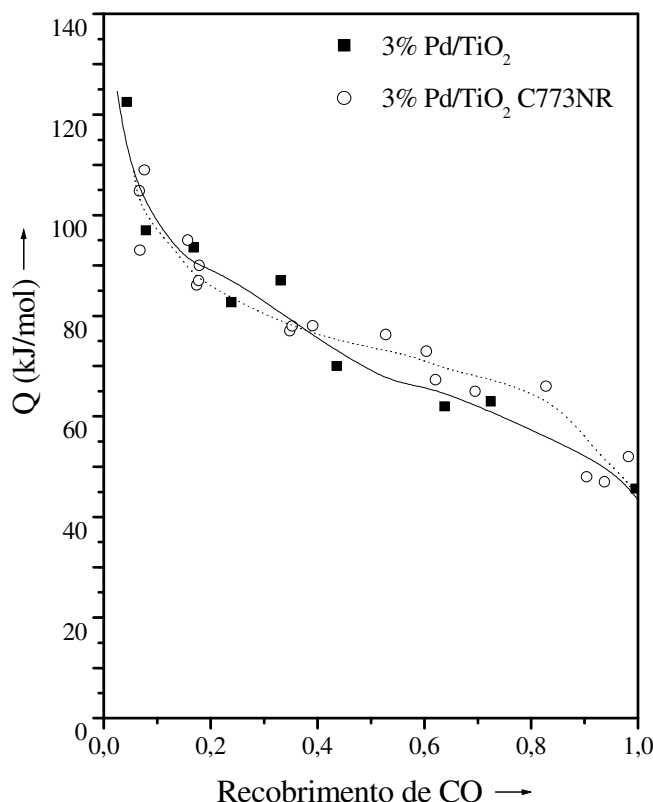


Figura 3.9: Calores diferenciais de quimissorção do CO em função do recobrimento nos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR

Para o catalisador não calcinado e não reduzido (3%Pd/TiO₂), observa-se uma diminuição contínua no calor ao longo do recobrimento, e não se observa a existência de nenhum patamar, isto é, nenhum segmento com calores constantes. O catalisador apresenta um calor inicial em torno de 125 kJ/mol, apresentando uma pequena quantidade de sítios que possuem esses altos calores de adsorção. O calor diminui rapidamente a baixo recobrimento. Sendo assim, para um recobrimento menor que 0,2 observa-se uma queda no calor de quimissorção de 125 para 90 kJ/mol. O seguinte segmento do perfil calorimétrico, mostra em médio recobrimento (0,2 e 0,5), calores variando de 90 a 70 kJ/mol. Em seguida,

o calor segue diminuindo até alcançar o recobrimento igual a 1. No caso do sistema calcinado a 773 K, (3%Pd/TiO₂ C773NR), este apresenta um calor de adsorção inicial menor, em torno de 105 kJ/mol, que a baixo recobrimento também cai significativamente para 85 kJ/mol. Em seguida, no próximo segmento observa-se a presença de um patamar, entre o recobrimento de 0,35-0,70, com calores entre 80-70 kJ/mol. A última parte do perfil, para alto recobrimento, isto é, maior que 0,5 observam-se calores entre 70-40 kJ/mol. Em geral na literatura, os calores iniciais são bem mais altos dos encontrados no presente caso [124, 128].

Os resultados obtidos mediante espectroscopia no infravermelho para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR permitem interpretar os resultados obtidos por microcalorimetria da seguinte maneira:

- Os calores de adsorção na ordem de 125 kJ/mol para o sólido de 3%Pd/TiO₂, a baixo recobrimento, podem ser atribuídos à formação de CO em ponte. Os calores de adsorção mais baixos na ordem de 90 kJ/mol possivelmente são devidos à existência de diversas espécies lineares.
- O calor inicial encontrado para a amostra de 3%Pd/TiO₂ C773NR de 105 kJ/mol pode ser atribuído à formação de espécies de CO adsorvidas em ponte sobre Pd⁰ (100) e (111). Comparando este valor com o catalisador 3%Pd/TiO₂, observa-se um valor menor para o (Q_{ads})₀, isto pode estar relacionado com as diferenças nas proporções entre bandas lineares e em ponte, obtidos nos espectros de infravermelho dos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR. Já o calor de adsorção em torno de 90 kJ/mol é atribuído a espécies de CO adsorvido linearmente sobre Pd. A presença de um patamar, a 70 kJ/mol, provavelmente esta relacionada com alta quantidade de espécies de CO adsorvida linearmente sobre Pd⁺², como demonstra os espectros de infravermelho.

As diferenças em relação às bandas de adsorção do CO sobre Pd na forma linear e em ponte, observadas nos espectros de infravermelho dos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR, podem estar associados com os diferentes perfis calorimétricos. Os resultados obtidos podem sugerir uma distribuição de sítios na superfície diferente para os catalisadores estudados, o qual depende do tratamento térmico da amostra.

3.6 – Testes Catalíticos na reação de Hidrodescloração do Pentaclorofenol

3.6.1 – Resultados Experimentais do Planejamento Fatorial

A Tabela 3.11 apresenta a matriz do planejamento fatorial com os valores obtidos experimentalmente para a resposta desse planejamento (rendimento final de fenol após 3 horas de reação de hidrodescloração do pentaclorofenol). O modelo de análise proposto pela técnica de planejamento fatorial segue uma distribuição normal, dentro do intervalo de confiança de $\pm 95\%$.

Tabela 3.11: Rendimentos finais de fenol para o planejamento fatorial

Ensaio	Nível do Fator			R _f (%)
	Teor de Pd	Temperatura de calcinação	Temperatura de Redução	
1	-	-	-	26
2	+	-	-	91
3	-	+	-	49
4	+	+	-	72
5	-	-	+	7
6	+	-	+	38
7	-	+	+	11
8	+	+	+	34
9	0	0	0	31
10	0	0	0	27
11	0	0	0	31

R_f = rendimento final de fenol (após 3 horas de reação)

A Tabela 3.12 apresenta os resultados dos efeitos das variáveis sobre o rendimento final de fenol, para todo o conjunto de experimentos.

Os efeitos positivos indicam que a variável deve ser usada no seu nível +1, enquanto que os efeitos negativos indicam que a variável deve ser usada no seu nível -1. Os resultados revelam que os fatores teor de Pd no catalisador e temperatura de redução são estatisticamente significativos. Por sua vez, o tratamento de calcinação não apresenta nenhum efeito significativo sobre o rendimento final de fenol. Assim, a melhor condição para a preparação do catalisador de Pd/TiO₂ é utilizar uma fração mássica de 3% de Pd, sem reduzir o sólido.

Tabela 3.12: Efeitos das variáveis sobre a reação de hidrodescloração do pentaclorofenol

Fator	Efeito
Média	37,9091*
(1) Teor de Pd	35,5000*
(2) Temperatura de Calcinação	1,000
(3) Temperatura de Redução	-37,0000*
Interação de (1) com (2)	-12,5000*
Interação (1) com (3)	-8,5000*
Interação (2) com (3)	-1,0000

* significativos

A partir dos efeitos significativos determinados, poderia-se propor um modelo linear que relacione o rendimento de fenol com as variáveis estudadas, segundo a equação:

$$R_f = 37,9 + 17,7 m_{Pd} - 18,5 T_R - 6,25 m_{Pd} \cdot T_C - 4,25 m_{Pd} \cdot T_R \quad (3.3)$$

Onde R_f representa o rendimento final de fenol, m_{pd} = a fração mássica de Pd (%), T_C a temperatura de calcinação (K) e T_R a temperatura de redução (K).

Para avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo, como o representado pela equação (3.3), deve-se utilizar a análise de variância. A Tabela 3.13 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos ensaios realizados.

Tabela 3.13: Análise de variância (ANOVA)

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	5.719,50	6	953,250
Resíduos	435,41	4	108,852
Falta de ajuste	424,74	2	212,370
Erro puro	10,667	2	5,333
Total (SQ)	6.154,91	10	---

De modo a ter uma regressão significativa, é necessário que a razão entre a média quadrática devida à regressão (MQ_R) e a média quadrática do resíduo (MQ_f) seja superior ao valor da distribuição (F) no intervalo de confiança desejado. De acordo com a Tabela 3.13, tem-se:

$$MQ_R/MQ_f = 953,250 \div 108,852 = 8,76 \quad (3.4)$$

Na distribuição estatística F , considerando 6 graus de liberdade para MQ_R e 4 para MQ_f , num intervalo de confiança de 95%, tem-se o valor $F_{6,4} = 6,16$ (valor da tabela de distribuição F , $v_1 = 6$ e $v_2 = 4$, intervalo de confiança de 95%). Como o valor da relação MQ_R/MQ_f (8,76) é muito próximo ao de F (6,16), a regressão é significativa.

Outro parâmetro importante observado através da ANOVA é a evidência ou não da falta de ajuste entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados. A evidência ou não da falta de ajuste entre os valores previstos e observados, é um parâmetro verificado através da relação entre a média quadrática devido à falta de ajuste (MQ_{FAJ}) e a média quadrática devido ao erro puro (MQ_{ep}). Quanto maior for esse valor, em relação à distribuição F num intervalo de confiança de 95%, maior será a tendência do modelo proposto de não se ajustar bem aos valores observados. Para o presente estudo, tem-se que $MQ_{FAJ}/MQ_{ep} = 39,8$. Na distribuição estatística F , considerando 2 graus de liberdade para MQ_{FAJ} e 2 para MQ_{ep} , num intervalo de confiança de 95%, encontra-se o valor de $F_{2,2} = 19$ (valor da tabela de distribuição F , $v_1 = 2$ e $v_2 = 2$, intervalo de confiança de 95%). Como $MQ_{FAJ}/MQ_{ep} > F$, há evidências de falta de ajuste dos dados experimentais pelo modelo proposto.

A regressão é significativa e há evidências de falta de ajuste, portanto o modelo não é preditivo. Conclui-se que o modelo linear proposto através da equação (3.3) não descreve o sistema em estudo. Assim, para se obter uma equação preditiva, sugere-se como continuação do planejamento estudar níveis diferentes ou outros parâmetros.

3.6.2 – Desempenho Catalítico

Para todas as reações realizadas com os diferentes catalisadores de Pd/TiO_2 estudados, não se teve nenhuma evidência da formação de triclorofenol, e nem de cicloexanol, ao longo do período reacional de 3 horas. No entanto, além do fenol, constataram-se também a formação de clorofenol, diclorofenol e tetraclorofenol, como produtos de reação.

Curvas de concentração do consumo de substrato e distribuição de produtos formados ao longo da reação, para os catalisadores de 3% Pd/TiO_2 , 3% Pd/TiO_2 C773NR, 3% Pd/TiO_2 NCR773 e 3% Pd/TiO_2 C773R773 são apresentados nas Figuras 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13, respectivamente. Para os sólidos com teor metálico de 0,6 e 1,8% as curvas de concentração ao longo da reação se encontram em anexo nas Figuras A1.4 a A1.10. Na Figura A1.11 em anexo são apresentados as curvas de concentração e distribuição dos produtos para o suporte (TiO_2). Nesse caso, pode se observar, um baixo desempenho catalítico com uma conversão de apenas 8% de pentaclorofenol.

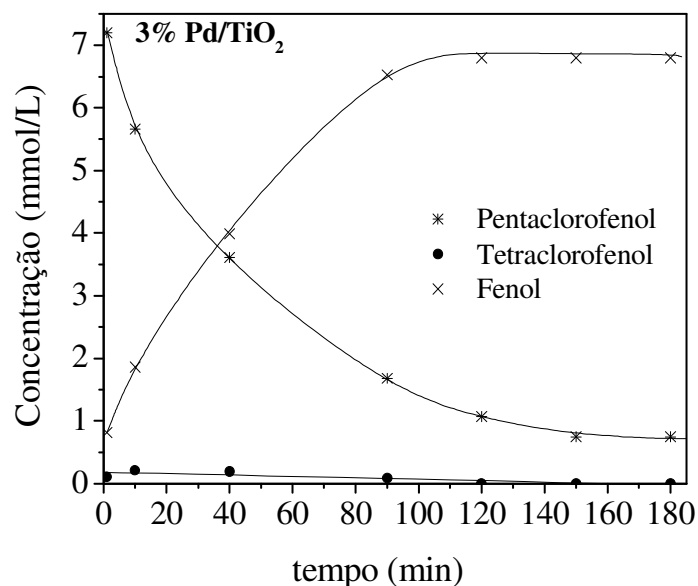


Figura 3.10: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodescloração do pentaclorofenol na presença do catalisador de 3%Pd/TiO₂

Pela Figura 3.10, observa-se que a concentração do pentaclorofenol diminui constantemente ao longo da reação. Em 3 horas de reação, o substrato é praticamente todo consumido e o catalisador é totalmente seletivo ao fenol. Já para o catalisador calcinado a 773 K (3%Pd/TiO₂ C773NR), Figura 3.11, as curvas de distribuição de produtos mostram que o consumo de pentaclorofenol é constante durante a reação, mostrando uma provável evolução da taxa de redução do paládio durante a reação. Além disso, esse catalisador em 3 horas de reação apresenta como produtos da reação o fenol, tetraclorofenol e diclorofenol.

Os catalisadores reduzidos a 773 K, 3%Pd/TiO₂ NCR773 e 3%Pd/TiO₂ C773R773, apresentados nas Figuras 3.12 e 3.13, respectivamente, mostram que a concentração do pentaclorofenol cai mais lentamente ao longo da reação, quando comparados com os sólidos não reduzidos. No caso dos sistemas reduzidos, observa-se que os catalisadores são menos ativos na reação, o que pode estar associado a um possível efeito de interação metal-suporte (SMSI), como indica a técnica de espectroscopia no infravermelho da adsorção do CO, provocado pela temperatura de redução a 773 K.

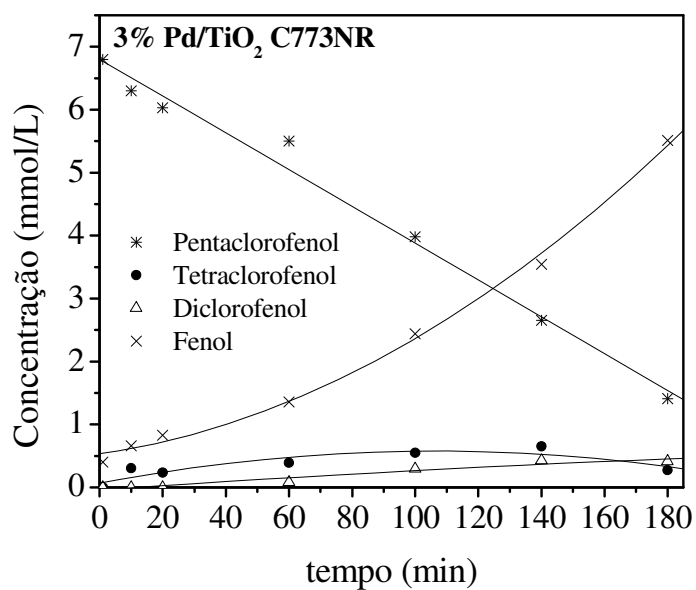


Figura 3.11: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do catalisador de 3%Pd/TiO₂ C773NR

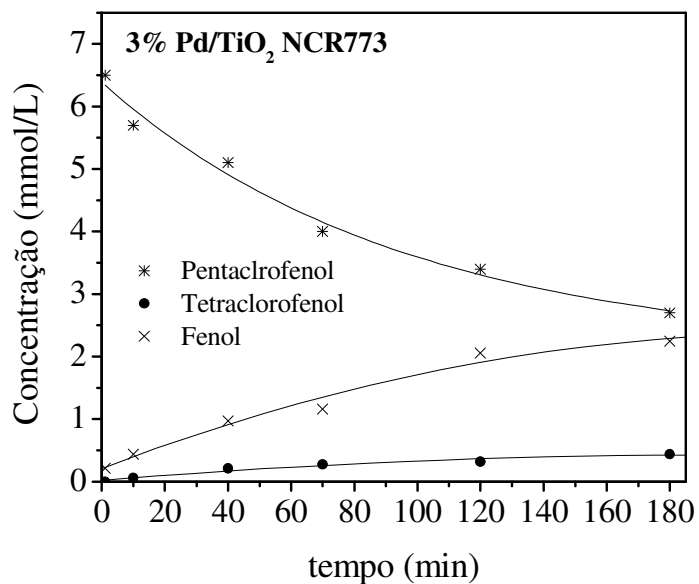


Figura 3.12: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do catalisador de 3%Pd/TiO₂ NCR773

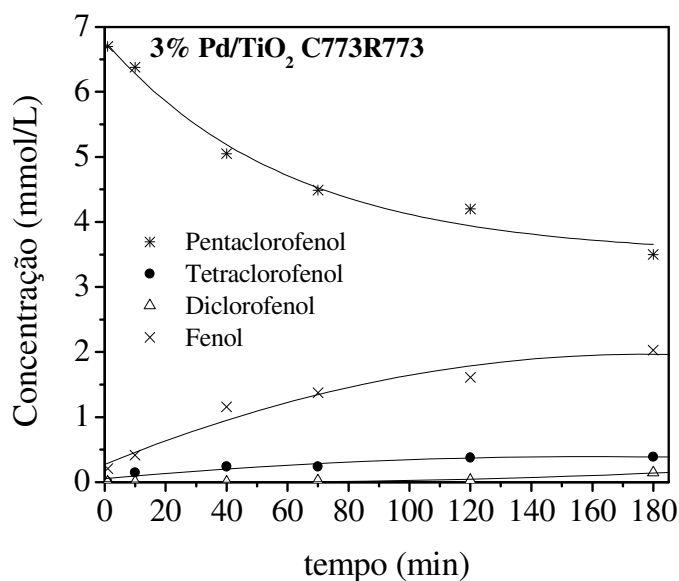


Figura 3.13: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidordescloração do pentaclorofenol na presença do catalisador de 3%Pd/TiO₂ C773R773

Para os catalisadores calcinados a 773 K (3%Pd/TiO₂ C773NR e 3%Pd/TiO₂ C773R773), Figuras 3.11 e 3.13, foram observados o aparecimento do diclorofenol, em quantidades muito pequenas. Enquanto, que os sólidos que não foram calcinados, 3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ NCR773, apresentam como produtos da reação o tetraclorofenol e o fenol. Os resultados indicam um efeito da calcinação na formação dos produtos para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂.

A Figura 3.14 mostra a concentração do substrato e distribuição dos produtos para o precursor utilizado na preparação do catalisador. Para o precursor, PdCl₂, observa-se que o fenol é o produto formado em maior quantidade, além de fenol, o sólido também apresenta pequenas quantidades de tetraclorofenol e diclorofenol como produtos. Comparando com as Figuras 3.10 e 3.11, para os sólidos não reduzidos, verifica-se uma queda mais lenta da concentração de pentaclorofenol. Nesse caso, para o PdCl₂ obtêm-se um rendimento de cerca de 50% em fenol numa conversão de 70%. Neste caso, observa-se que os produtos obtidos para o catalisador mássico são os mesmos obtidos para o catalisador calcinado (3%Pd/TiO₂ C773NR) e diferente ao sistema não calcinado e não reduzido (3%Pd/TiO₂).

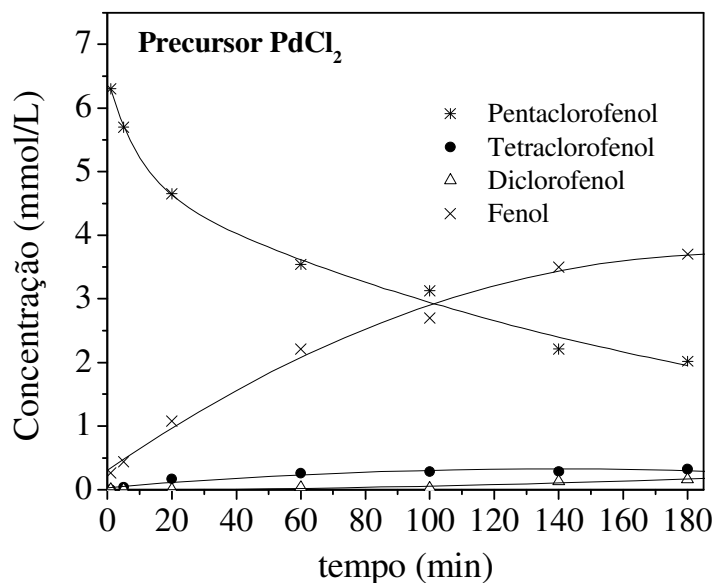


Figura 3.14: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do precursor PdCl_2

A Figura 3.15 apresenta os rendimentos de fenol ao longo da reação (conversão de pentaclorofenol), obtidos com os catalisadores de $0,6\%\text{Pd}/\text{TiO}_2$ durante 3 horas de reação. Como se pode observar, o catalisador calcinado a 773 K e não reduzido (sistema $0,6\%\text{Pd}/\text{TiO}_2$ C773NR) conduz aos maiores rendimentos, notadamente para conversões acima de 20%, assim como à maior conversão final (cerca de 60%).

A Figura 3.16 apresenta os rendimentos de fenol ao longo da reação obtidos com os catalisadores de $3\%\text{Pd}/\text{TiO}_2$ durante 3 horas de reação. Neste caso, os resultados revelam que o catalisador não calcinado e não reduzido (sistema $3\%\text{Pd}/\text{TiO}_2$ NCNR) leva aos maiores valores de rendimento ao longo da reação, comportamento que é semelhante ao do catalisador de $3\%\text{Pd}/\text{TiO}_2$ C773NR.

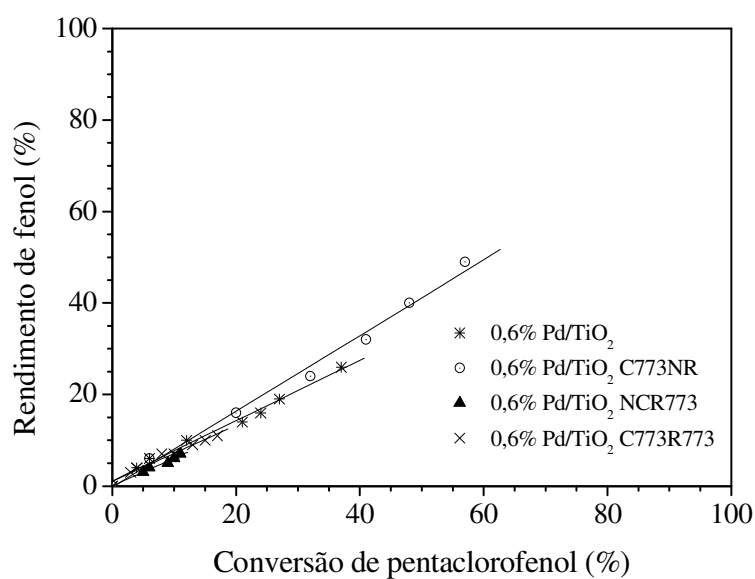


Figura 3.15: Rendimento ao longo da reação para os catalisadores de 0,6%Pd/TiO₂

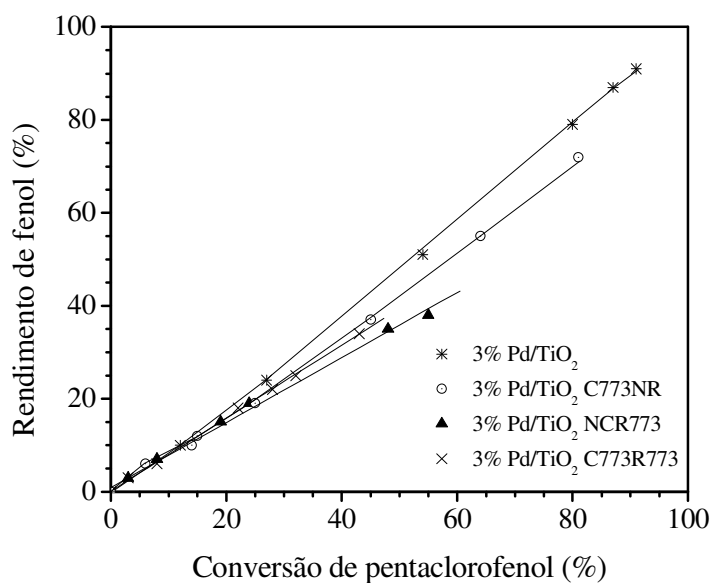


Figura 3.16: Rendimento ao longo da reação para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂

Comparando-se as Figuras 3.15 e 3.16, verifica-se que para conversões abaixo de 20%, de modo geral, os catalisadores apresentam um comportamento semelhante em relação ao rendimento de fenol. Já para conversões mais elevadas, podem-se observar

diferenças entre os comportamentos catalíticos, de acordo com o tratamento térmico ao qual o sólido foi submetido.

Os catalisadores não calcinados e não reduzidos (sólidos 0,6%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂), em condição de isoconversão de 40%, levam a rendimentos de cerca de 30% e 40%, respectivamente. Para isoconversão de 60%, os rendimentos são de aproximadamente 40% para o sólido 0,6%Pd/TiO₂ e 60% para o sistema 3%Pd/TiO₂. Portanto, neste caso, os resultados indicam a existência de um efeito do teor de metal sobre a seletividade desses catalisadores.

Já para os catalisadores calcinados e não reduzidos (sólidos 0,6%Pd/TiO₂ C773NR e 3%Pd/TiO₂ C773NR), verifica-se que ambos os sólidos levam a rendimentos em torno de 30% e 50%, respectivamente para conversões de 40% e 60%. Portanto, neste outro caso, os resultados revelam que não há efeito do teor de metal sobre a seletividade desses catalisadores.

De modo geral, os catalisadores reduzidos conduzem a rendimentos e conversões relativamente baixos, mesmo após 3 horas de reação.

A Tabela 3.14 apresenta os desempenhos obtidos com os catalisadores de Pd/TiO₂ após 3 horas de reação, assim como a taxa inicial de consumo de pentaclorofenol.

Analisando-se inicialmente os resultados para os catalisadores de 0,6%Pd/TiO₂, verifica-se que, no caso dos sólidos não reduzidos (sistemas 0,6%Pd/TiO₂ e 0,6%Pd/TiO₂ C773NR), o tratamento de calcinação à 773 K aumenta o rendimento e a seletividade final de fenol, assim como a atividade catalítica inicial ($-r_0$). Um efeito menos marcante de aumento de rendimento e seletividade ocasionado pela calcinação ocorre no caso dos catalisadores reduzidos (0,6%Pd/TiO₂ NCR773 e 0,6%Pd/TiO₂ C773R773), mas o aumento de atividade catalítica é marcante (cerca de 7 vezes). No entanto, esses catalisadores reduzidos apresentam rendimentos e seletividades menores que os catalisadores não reduzidos (0,6%Pd/TiO₂ e 0,6%Pd/TiO₂ C773NR). O tratamento de redução aumenta a atividade catalítica dos catalisadores calcinados a 773 K (0,6%Pd/TiO₂ C773NR e 0,6%Pd/TiO₂ C773R773), mas tem efeito contrário na atividade dos sólidos não calcinados (0,6%Pd/TiO₂ e 0,6%Pd/TiO₂ NCR773). Portanto, de forma geral, pode-se concluir que o tratamento de calcinação aumenta o rendimento final de fenol e a atividade inicial dos

catalisadores 0,6%Pd/TiO₂, enquanto que a redução diminui o rendimento final de maneira marcante.

Tabela 3.14: Desempenho catalítico dos sólidos de Pd/TiO₂

Catalisador	R _f (%)	X _f (%)	S _f (%)	-r ₀
0,6%Pd/TiO ₂	26	37	70	30
0,6%Pd/TiO ₂ C773NR	49	57	86	70
0,6%Pd/TiO ₂ NCR773	7,0	11	64	15
0,6%Pd/TiO ₂ C773R773	11	17	65	101
1,8%Pd/TiO ₂ C573R573 (1ª reação)	31	48	64	40
1,8%Pd/TiO ₂ C573R573 (2ª reação)	27	45	60	40
1,8%Pd/TiO ₂ C573R573 (3ª reação)	31	51	61	40
3%Pd/TiO ₂	91	91	100	278
3%Pd/TiO ₂ C773NR	72	81	89	58
3%Pd/TiO ₂ NCR773	38	55	69	59
3%Pd/TiO ₂ C773R773	34	43	79	112

R_f = rendimento final de fenol; X_f = conversão final de pentaclorofenol; S_f = seletividade final de fenol;

- r₀ = taxa inicial de reação (μmol de pentaclorofenol/g de catalisador.min)

Os resultados obtidos para o catalisador de 1,8%Pd/TiO₂ C573R573, com o qual foram realizados experimentos em triplicata para uma estimativa da confiabilidade das medidas experimentais, revelam um elevado grau de reprodutibilidade dos resultados. Os testes catalíticos realizados com esse sólido levaram a um valor de rendimento final de fenol igual a $29 \pm 2\%$, para uma conversão final de pentaclorofenol e uma seletividade final de fenol de 48 ± 3 e 62 ± 2 , respectivamente, tendo-se uma taxa inicial de consumo de pentaclorofenol igual a 40 μmol de pentaclorofenol/g de catalisador.min.

Já os resultados obtidos para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂ não reduzidos (3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR) mostram que o tratamento de calcinação à 773 K diminui o rendimento e a seletividade final de fenol, levando a uma expressiva queda da atividade catalítica inicial. Um efeito semelhante da diminuição de rendimento e seletividade é ocasionado pela calcinação no caso dos catalisadores reduzidos (3%Pd/TiO₂ NCR773 e 3%Pd/TiO₂ C773R773), porém com um aumento de atividade catalítica. No entanto, esses catalisadores reduzidos apresentam rendimentos e seletividades menores que os catalisadores não reduzidos (3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ C773NR). O tratamento de redução aumenta a atividade catalítica dos catalisadores calcinados a 773 K (3%Pd/TiO₂ C773NR e 3%Pd/TiO₂ C773R773), mas tem efeito contrário na atividade dos sólidos não calcinados (3%Pd/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂ NCR773). Portanto, de forma geral, pode-se concluir que o tratamento de calcinação, bem como o de redução, diminui o rendimento final de fenol dos catalisadores de 3%Pd/TiO₂. O catalisador 3%Pd/TiO₂ (não calcinado e não reduzido) conduz aos maiores valores de rendimento e seletividade inicial, com a atividade inicial mais elevada.

CAPÍTULO 4: Resultados Experimentais dos Catalisadores Bimetálicos

4.1 – Estudo da Composição Superficial dos Catalisadores Pd-Ni/TiO₂

Os espectros de XPS foram obtidos com o objetivo de identificar elementos e fases presentes nos catalisadores de 3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ novos e usados, quantificando-se os elementos presentes de forma relativa. Os espectros de XPS do Pd3d e a discussão dos resultados obtidos, para o catalisador novo e usado de 3%Pd/TiO₂, estão apresentados no capítulo 3 (Figura 3.1). Na Figura 4.1 (a) e (b) estão apresentados os espectros de XPS do Ni2p presente no catalisador de 3%Ni/TiO₂ novo e usado na reação, respectivamente.

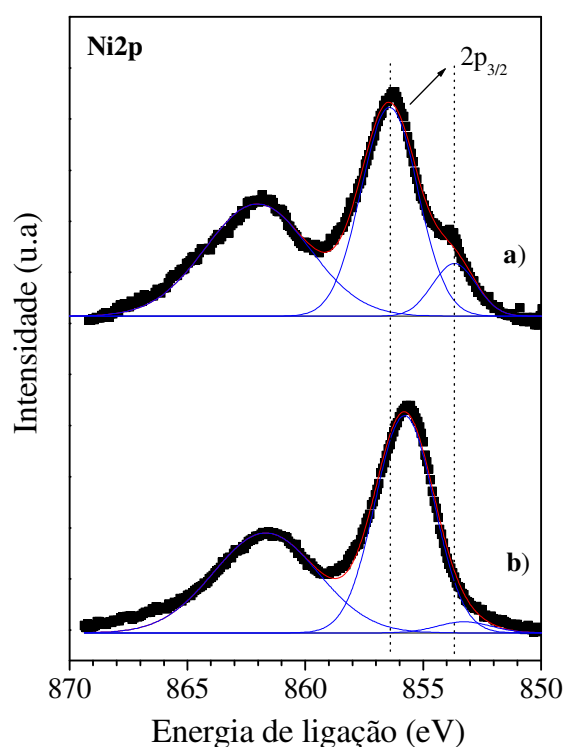


Figura 4.1: Espectros XPS do Ni2p no catalisador de 3%Ni/TiO₂: (a) novo (b) usado

Para o catalisador novo e usado de 3%Ni/TiO₂, Figura 4.1 (a) e (b), observa-se para o Ni2p_{3/2}, que o Ni se encontra em duas fases diferentes. Para o sólido novo, a Figura

4.1 (a) mostra dois picos, um com energia de ligação em 853,7 eV e outro em 856,4 eV. No entanto, para o catalisador usado, observa-se um deslocamento para valores menores das energias de ligação. Tais resultados sugerem uma possível mudança de fase ou no estado de oxidação presente na superfície do catalisador. As energias de ligação encontradas foram 853,3 e 855,8 eV, sendo que cerca de 95% da área relativa total se encontra na fase em 855,8 eV.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 estão apresentados os espectros do Pd3d e do Ni2p presente no catalisador bimetálico, 2%Pd-1%Ni/TiO₂, respectivamente. Ambas as espécies, Pd e Ni, presentes na superfície dos catalisadores novos e usados se encontram em duas fases diferentes.

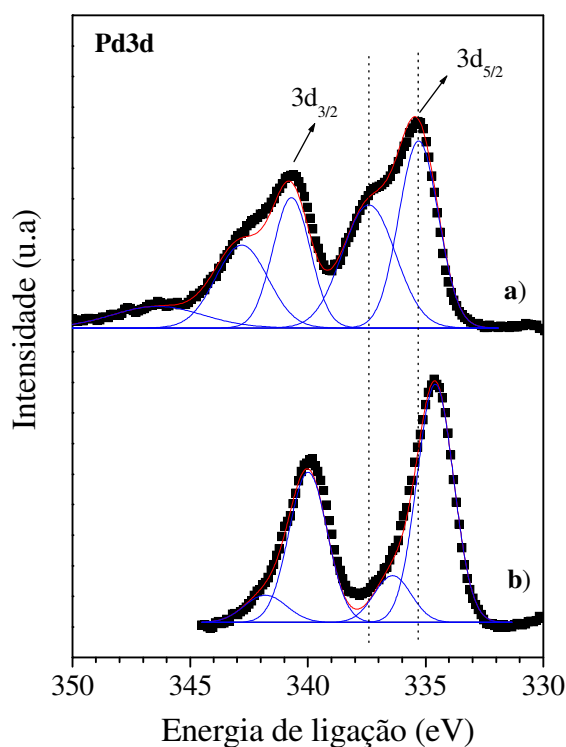


Figura 4.2: Espectros normalizados de XPS do Pd3d no catalisador de 2%Pd-1%Ni/TiO₂: (a) novo e (b) usado

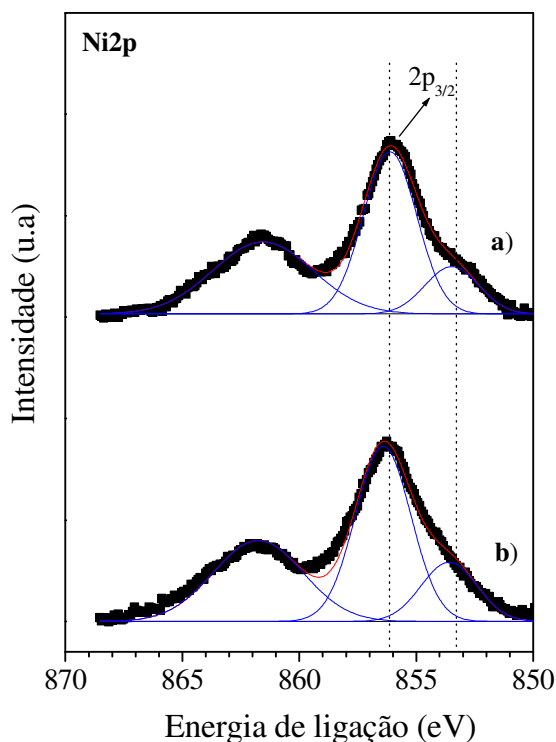


Figura 4.3: Espectros normalizados de XPS do Ni2p no catalisador de 2%Pd-1%Ni/TiO₂: (a) novo e (b) usado

Para o catalisador novo, o Pd3d_{5/2} (Figura 4.2-a) apresenta energias de ligação de 335,3 e 337,5 eV. Por sua vez, no catalisador usado (Figura 4.2-b) verifica-se um deslocamento em ambas as energias de ligação para valores menores, 334,6 e 366,4 eV. Além disso, nota-se uma variação significativa nas áreas dos picos. Para o Ni2p_{3/2} no catalisador bimetálico novo (Figura 4.3-a) nota-se dois picos com energias de ligação de 853,5 e 856,1 eV. O pico em 856,1 eV apresenta uma área relativa maior em relação ao encontrado em 853,5 eV. No entanto, para o catalisador usado (Figura 4.3-b), as energias de ligação não apresentam deslocamentos e são encontradas em 853,6 e 856,4 eV. Neste caso, nota-se que as proporções das áreas de cada pico são muito parecidas ao do catalisador novo.

Os espectros normalizados do C1s, Cl2p, Ti2p e O1s encontram-se no Anexo II, Figuras A2.1, A2.2, A2.3 e A2.4, respectivamente.

Os valores de referência para as energias de ligação dos elementos das prováveis espécies presentes nos catalisadores analisados são dados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Energia de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes nos catalisadores de 3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂

Espécie	Elemento	Energia de ligação (eV)
PdCl ₂	Pd	337; 337,6 e 337,8
PdO	Pd	355,6; 366,3 e 366,9
PdO ₂	Pd	337,9
Pd°	Pd	334,1; 335; 335,2 e 335,8
NiCl ₂	Ni	856,3 e 856,6
NiO	Ni	853,3; 853,5; 854,4 e 855,6
Ni ₂ O ₃	Ni	855,7 e 855,8
Ni°	Ni	852,7; 852,3 e 853,3
TiO ₂	Ti	458,6 e 459,1
PdCl ₂	Cl	198,5 e 198,9
NiCl ₂	Cl	198,3 e 199,2

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

A Tabela 4.2 apresenta as energias de ligação obtidas experimentalmente para as espécies presentes nos catalisadores novos e usados na reação de 3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂. Com respeito às energias de ligação referentes ao Cl2p, verifica-se que os valores obtidos experimentalmente (Tabela 4.2) são relativos aos de referência (Tabela 4.1) para as espécies PdCl₂ e NiCl₂. A energia obtida experimentalmente (Tabela 4.2) para o Ti2p (458,2 ~ 459 eV), se encontra na faixa da energia de referência (Tabela 4.1) para a fase TiO₂ (458,6 ~ 459,1 eV).

As energias de ligações do Ni2p_{3/2} obtidas experimentalmente para o catalisador novo de 3%Ni/TiO₂, 853,7 e 856,4 eV, são próximas aos valores de referências para o Ni nas fases NiO (853,5 eV) e NiCl₂ (856,3 eV). A área relativa encontrada no espectro do Ni2p_{3/2} para a fase NiCl₂ (84%), é muito maior do que para o NiO (16%). Como este catalisador não foi submetido a nenhum tratamento térmico, é muito provável que o Ni se encontre em maior parte na forma do precursor utilizado na preparação, ou seja, NiCl₂. Para o catalisador usado de 3%Ni/TiO₂, também se observa a presença de Ni em duas fases diferentes. Comparando as Tabelas 4.1 e 4.2, tem-se que a energia obtida experimentalmente a 853,3 eV é relativa a fase NiO. E a energia para o Ni2p_{3/2} obtida experimentalmente em 855,8 eV (Tabela 4.2), a qual apresenta cerca de 95% da área relativa, é referente ao Ni na forma de uma nova fase, Ni₂O₃ (Tabela 4.1). Portanto, os resultados indicam que o Ni sofreu alteração no estado de oxidação durante a reação, passando de NiCl₂ para Ni₂O₃. A presença de óxido de níquel após a reação pode ser devida a uma interação do níquel com o suporte redutível (TiO₂). Como não é observada a presença de espécies metálicas (Ni⁰) na superfície do catalisador, os resultados sugerem que o catalisador não foi reduzido durante a reação.

Tabela 4.2: Energia de ligação obtida para os elementos presentes nos catalisadores novos e usados de 3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂

Amostra	Pd3d _{5/2}	Ni2p _{3/2}	Cl 2p	Ti 2p	O 1s
3%Pd/TiO ₂ novo	335,8 e 337,6	---	199,0	459,3	530,7 e 532,4
3%Pd/TiO ₂ usado	335,6 e 337,7	----	198,5	458,8	530,0 e 531,8
3%Ni/TiO ₂ novo	----	853,7 e 856,4	198,5	458,8	530,1 e 531,8
3%Ni/TiO ₂ usado	---	853,3 e 855,8	197,8	458,2	529,6 e 531,4
2%Pd-1%Ni/TiO ₂ novo	335,3 e 337,5	853,5 e 856,1	198,5	459,0	530,3 e 532,4
2%Pd-1%Ni/TiO ₂ usado	334,6 e 336,4	853,6 e 856,4	198,3	458,6	530,0 e 531,4

Para o sistema bimetálico novo de 2%Pd-1%Ni/TiO₂, a energia de ligação do Pd3d_{5/2} obtida experimentalmente (Tabela 4.2), 335,3 e 337,5 eV, é próxima aos valores de

referência (Tabela 4.1) do Pd nas fases Pd⁰ e PdCl₂, respectivamente. O paládio metálico que aparece no espectro do catalisador novo pode ter surgido a partir do vácuo e da irradiação dos raios X na amostra, como no caso do sólido monometálico de 3%Pd/TiO₂. Para o Ni2p_{3/2}, comparando as energias de ligação obtidas experimentalmente em 853,5 e 856,1 eV (Tabela 4.2), com as energias de referência (Tabela 4.1), tem-se que a energia 853,5 eV coincide com a fase NiO. Para a energia de ligação obtida experimentalmente em 856,1 eV (Tabela 4.2), verifica-se que o níquel poderia se encontrar tanto na forma de NiCl₂ (856,3 eV) quanto na fase Ni₂O₃ (855,8 eV), pois as energias de ligação do Ni nessas espécies são muito próximas. Contudo, considerando-se que esse catalisador novo não foi submetido a nenhum tratamento térmico após a impregnação, é plausível a hipótese de que o Ni se encontra na forma de NiCl₂. Os resultados para o catalisador usado de 2%Pd-1%Ni/TiO₂, mostra energias de ligação obtidas experimentalmente (Tabela 4.2) de 334,6 e 366,4 eV para a espécie de Pd3d_{5/2}. Dos dados de referência (Tabela 4.1), verifica-se que o Pd nesse caso, se encontra na fase Pd⁰ e PdO, respectivamente, em torno de 83% da superfície na forma metálica e o restante na forma oxidada. Em relação às espécies de níquel presentes no catalisador usado, os resultados experimentais (Tabela 4.2) mostram energias de ligações em 853,6 e 856,4 eV. Comparando com as energias de referência, Tabela 4.1, essas espécies são referentes às fases NiO (853,5 eV) e NiCl₂ (856,3 eV), respectivamente. Os resultados para o catalisador bimetálico mostram que o Pd foi quase todo reduzido durante a reação, enquanto o níquel se encontra na maior parte na forma de cloreto (NiCl₂). Portanto, os resultados sugerem para o catalisador bimetálico, que o Ni não sofreu modificações durante a reação, enquanto o Pd sofreu alteração no estado de oxidação inicial.

As razões atômicas fornecem uma idéia da composição dos principais constituintes dos catalisadores. As concentrações são referentes à camada na superfície do catalisador. As razões atômicas da superfície entre os elementos presentes nos catalisadores analisados foram calculadas a partir dos espectros obtidos experimentalmente para os estados de energia Pd3d_{5/2}, Ni2p_{3/2}, Cl2p, Ti2p e O1s e estão apresentadas na Tabela 4.3. Os resultados para o catalisador de 3%Pd/TiO₂ foram inseridos na tabela para facilitar a comparação entre os sólidos monometálicos e o bimetálico.

Os resultados da Tabela 4.3 para o catalisador de 3%Pd/TiO₂ indicam que as concentrações do metal são basicamente as mesmas durante a reação, pois as razões

atômicas Pd/Ti encontradas foram muito próximas, 0,09 e 0,10, para o sólido novo e usado, respectivamente.

Tabela 4.3: Razões atômicas entre os elementos presentes na superfície

Catalisador	Razões atômicas (~20%)					
	Pd/Cl	Ni/Cl	Pd/Ni	Pd/Ti	Ni/Ti	Ti/O
3%Pd/TiO ₂ novo	1,2	---	---	0,09	---	0,34
3%Pd/TiO ₂ usado	1,8	---	---	0,10	---	0,38
3%Ni/TiO ₂ novo	---	0,8	---	---	0,16	0,39
3%Ni/TiO ₂ usado	---	2,2	---	---	0,33	0,29
2%Pd-1%Ni/TiO ₂ novo	0,8	0,14	5,9	0,32	0,05	0,27
2%Pd-1%Ni/TiO ₂ usado	0,5	1,7	0,3	0,05	0,18	0,33

Para o catalisador de 3%Ni/TiO₂, a razão atômica Ni/Ti no sólido novo de 0,16 aumenta para 0,33 para o sólido usado em reação. Por sua vez, o catalisador bimetalico (2%Pd-1%Ni/TiO₂) apresenta uma razão atômica Pd/Ti de 0,32 para o catalisador novo, depois da reação essa razão mostra um decréscimo marcante para 0,05. Já na razão atômica Ni/Ti do catalisador bimetalico (2%Pd-1%Ni/TiO₂), nota-se um aumento de 0,05 para 0,18 para o catalisador usado. A razão atômica Pd/Ni para o catalisador bimetalico 2%Pd-1%Ni/TiO₂ diminui bruscamente para o catalisador usado, passando de 5,9 para 0,3. Estes resultados indicam que o catalisador de 3%Pd/TiO₂ não apresentou perdas de metal durante a reação. Já para o catalisador de 3%Ni/TiO₂ sugere-se que o Ni está mais exposto na superfície do catalisador depois da reação. No entanto, os resultados para o sistema bimetalico mostram que após a reação o Ni prevalece na superfície do catalisador.

Em relação à razão atômica Pd/Cl, esta se encontra um pouco maior para o catalisador usado na reação de 3%Pd/TiO₂ (1,8) do que para o catalisador novo (1,2). Esse resultado sugere uma diminuição no teor de cloro no catalisador usado, o qual pode ser devido à presença de NaOH no meio reacional. Para o catalisador bimetalico de 2%Pd-

1%Ni/TiO₂, a razão Pd/Cl diminui de 0,8 para 0,5 para o catalisador usado na reação. Para ambos os catalisadores, monometálico de 3%Ni/TiO₂ e bimetálico de 2%Pd-1%Ni/TiO₂, as razões atômicas Ni/Cl aumentam depois de usados na reação, passando de 0,8 para 2,2 no caso do monometálico e de 0,16 para 0,33 para o bimetálico.

4.2. – Estudo da Formação das Fases Ativas

A análise dos perfis de RTP para os sistemas catalíticos do presente estudo permitiu estudar a formação das fases ativas dos catalisadores. A Figura 4.4 apresenta o perfil de RTP para os catalisadores de 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂.

Os perfis de RTP para os sólidos, 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂ são apresentados na Figura 4.5. O perfil de RTP para o catalisador bimetálico 2%Pd-1%Ti/TiO₂ está representado na Figura 4.6. Em todos os perfis é mostrado o perfil do catalisador monometálico de 3%Pd/TiO₂, para facilitar as comparações entre os sistemas bimetálicos e os monometálicos. Para cada figura, as escalas de consumo de H₂ são as mesmas para todos os catalisadores, de modo a possibilitar comparações quantitativas.

Analisando-se inicialmente o perfil de redução obtido para o catalisador de 3%Pd/TiO₂ (Figura 4.4, 4.5 e 4.6 I-a), observa-se um pico principal de consumo de H₂, cujo máximo está à aproximadamente 292 K e 278 K, para o catalisador novo e usado, respectivamente. O pico em ambos os perfis, para o catalisador novo e usado, em temperatura subambiente é fino e definido, sugerindo imediata redução do metal e formação de β-hidretos [104, 105]. À medida que se eleva a temperatura, observa-se um pico negativo de liberação de H₂ em torno de 340 K, associado à decomposição dos β-hidretos formados anteriormente.

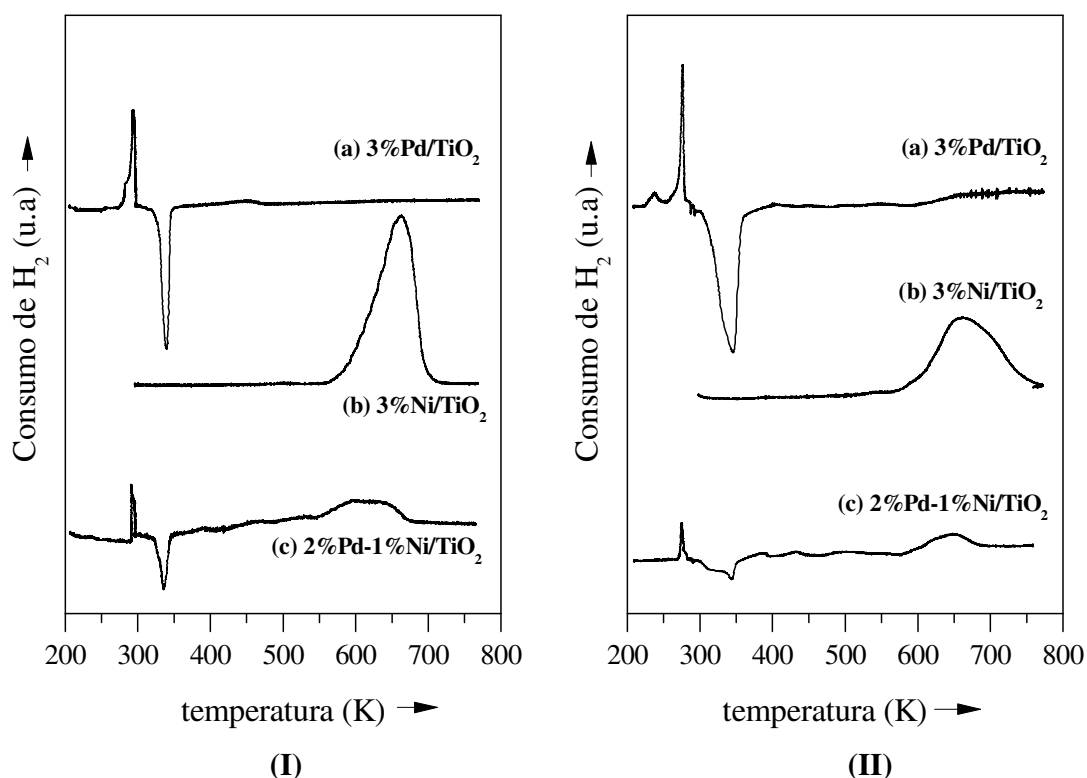


Figura 4.4: Perfis de RTP dos catalisadores 3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂: (I) novo e (II) usado

Os perfis para os sólidos novo e usado de 3%Ni/TiO₂ (Figura 4.4 (I e II – b)), apresentam um único pico principal de consumo de H₂, com um máximo a temperatura de 660 K, o qual é atribuída a redução do Ni. A diferença entre os perfis para o catalisador novo e usado está na intensidade e largura dos picos. Para o sólido novo, o pico é mais fino e definido, enquanto que para o catalisador usado, o pico se apresenta com menor intensidade e mais largo.

A Figura 4.4 (I e II - c) mostra para o catalisador de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ que os perfis para ambos os catalisadores novos e usados são muito semelhantes, como no caso do catalisador de 3%Ni/TiO₂. O catalisador novo, Figura 4.4 (I-c), apresenta dois picos principais de consumo de H₂, em aproximadamente, 290 e 620 K e um pico negativo em 340 K. É provável que o pico em que aparece em 290 K esteja associado à redução do Pd ou absorção de H₂ pelo Pd, já o pico que aparece a 620 K é atribuído à redução do Ni. O pico negativo a 340 K é relativo à decomposição da fase β-hidretos do Pd. Os resultados

indicam que o Pd no catalisador facilita a redução do Ni. No entanto, para o sólido usado na reação, Figura 4.4 (II-c), esses picos aparecem com um pequeno deslocamento de 275 e 645 K e o pico negativo a 343 K.

Os perfis de RTP para os sistemas 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂ novos e usados estão apresentados na Figura 4.5.

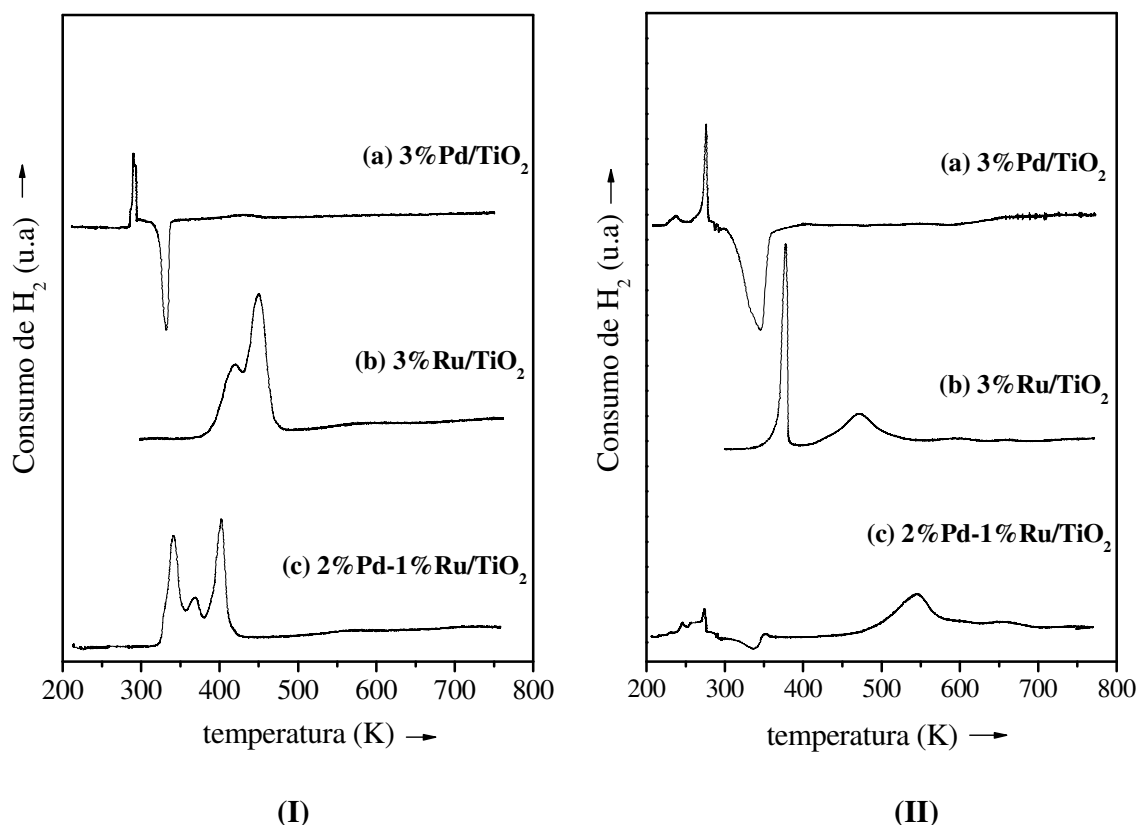


Figura 4.5: Perfis de RTP dos catalisadores 3%Pd/TiO₂, 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂: (I) novo e (II) usado

O perfil de RTP para o catalisador novo de 3%Ru/TiO₂, Figura 4.5 (I – b), apresenta um pico principal de consumo de H₂ com máximo em aproximadamente 450 K, e um ombro em torno de 420 K. O pico e o ombro observado no perfil sugerem que existem dois tipos diferentes de uma mesma fase, estabilizados diferentemente ao suporte, o que pode gerar grupos de sítios metálicos com características distintas. Portanto, esses picos podem corresponder à redução de duas formas de cloreto de rutênio: o pico a menor temperatura pode corresponder à redução do RuCl₃ com fraca interação com TiO₂,

enquanto o pico a temperatura mais elevada estaria relacionado à redução do RuCl_3 em interação com o suporte. Zonetti (2003) observou perfis de RTP semelhante para um catalisador Ru/CeO_2 não calcinado e não reduzido [129]. Para o sólido usado de $3\%\text{Ru/TiO}_2$ (Figura 4.5 (II-b)), observa-se um pico principal a aproximadamente 377 K e um pico pequeno em torno de 470 K. Estes picos, possivelmente, são relativos a uma parte do metal que não foi reduzido durante a reação, ou podem ser atribuídos a compostos presentes na superfície do catalisador, oriundos da reação.

Para o catalisador bimetalico novo de $2\%\text{Pd-1}\%\text{Ru/TiO}_2$, Figura 4.5 (I - c), o perfil apresentado mostra dois picos principais a aproximadamente 340 e 400 K e um ombro em torno de 368 K. Comparando o perfil do sólido bimetalico com os dos catalisadores monometalicos ($3\%\text{Pd/TiO}_2$ e $3\%\text{Ru/TiO}_2$), tem-se que o pico em 340 K corresponde à redução das partículas de Pd, enquanto o ombro a 368 K e o pico a 400 K são relativos à redução do Ru. Os resultados indicam que a redução do Pd se torna mais difícil na presença de Ru, pois ocorre a uma temperatura mais elevada. No entanto, o Pd facilita a redução do Ru, provavelmente através da ativação catalítica do H_2 . Tais resultados permitem supor que a co-impregnação conduziu à formação de uma fase mista Pd-Ru, relativamente homogênea. Nota-se ainda nesse caso, que não aparece o pico negativo de liberação de H_2 em torno de 340 K, o qual é associado à decomposição dos β -hidretos, como no caso do catalisador de $3\%\text{Pd/TiO}_2$. Esse efeito pode estar relacionado com alguns fatores como: a temperatura de redução do Pd aumentou e coincide com o pico de decomposição dos β -hidretos, podendo estar mascarando a evolução da decomposição dessa fase, ou o Ru esteja na superfície do catalisador e o Pd se encontre no centro, evitando a formação dos β -hidretos. Para o catalisador usado de $2\%\text{Pd-1}\%\text{Ru/TiO}_2$, Figura 4.5 (II-c), o perfil mostra um pequeno pico positivo em torno de 275 K e um negativo a aproximadamente 337 K, que possivelmente correspondem com a absorção e a decomposição da fase β -hidretos do Pd, respectivamente. O outro pico que aparece a aproximadamente 545 K, provavelmente é relativo a uma parte do Ru que não foi reduzido durante a reação. Deve-se também levar em consideração a possível presença de compostos oriundos da reação. Comparando os sistemas bimetalicos, $2\%\text{Pd-1}\%\text{Ni/TiO}_2$ e $2\%\text{Pd-1}\%\text{Ru/TiO}_2$, verifica-se um comportamento muito distinto na redutibilidade dos catalisadores de Pd, na presença do aditivo Ni e Ru.

A Figura 4.6 abaixo mostra os perfis de RTP para o sistema bimetálico de 2%Pd-1%Ti/TiO₂.

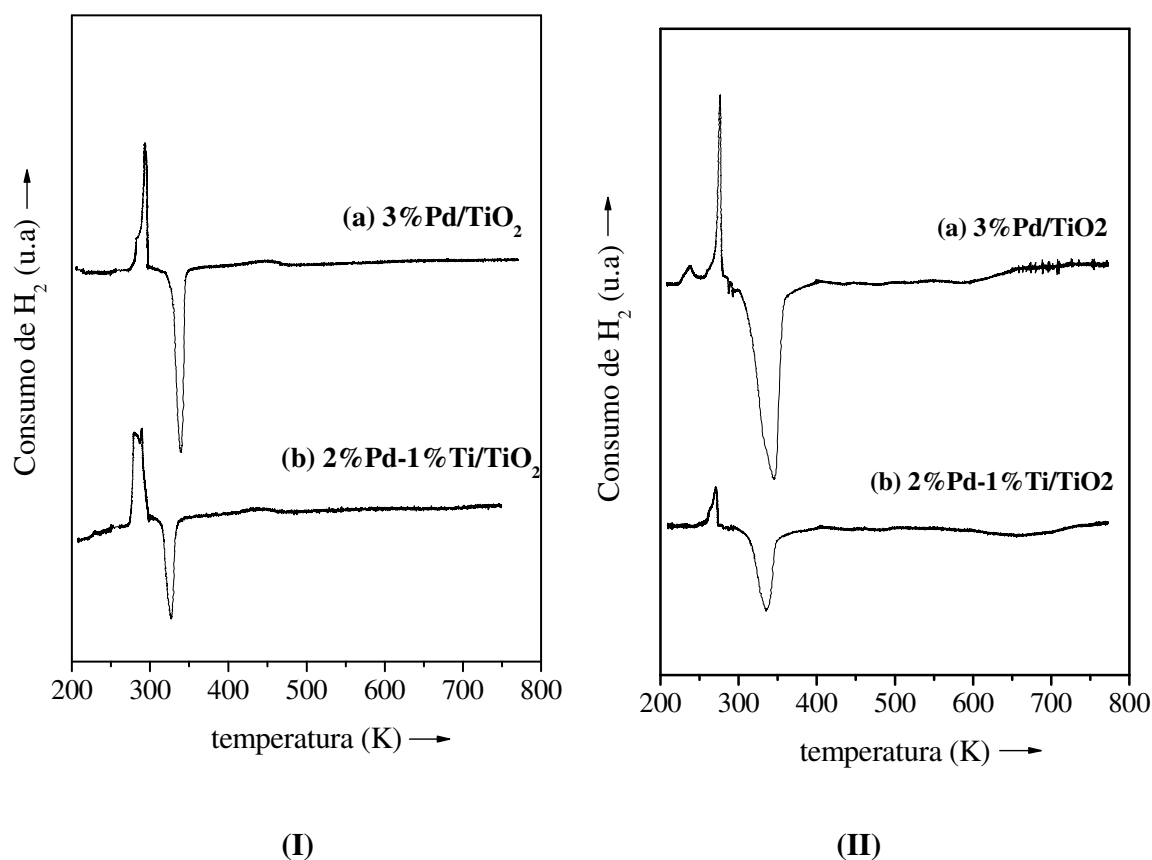


Figura 4.6: Perfis de RTP dos catalisadores 3%Pd/TiO₂ e 2%Pd-1%Ti/TiO₂: (a) novo e (b) usado

Os perfis para os catalisadores novos de 3%Pd/TiO₂ e de 2%Pd-1%Ti/TiO₂, são muito similares. O catalisador bimetálico novo (Figura 4.6 (I-a)) apresenta um pico principal de consumo de H₂ em 290 K, como o catalisador de 3%Pd/TiO₂, e um ombro a aproximadamente 278 K. Esses picos provavelmente correspondem à redução do Pd e à absorção de H₂. O pico negativo associado à decomposição da fase β-hidretos aparece um pouco deslocado no caso do sistema bimetálico, em torno de 345 K. Para o catalisador usado de 2%Pd-1%Ti/TiO₂, Figura 4.6 (II-b), verifica-se que o pico principal de consumo de H₂ apresenta uma intensidade bem inferior em relação ao catalisador de 3% Pd/TiO₂. Além disso, o pico de consumo de H₂ e o de decomposição da fase β-hidretos apresenta um deslocamento, de 278 para 272 K e de 345 para 335 K para o catalisador de 3%Pd/TiO₂ e

2%Pd-1%Ti/TiO₂, respectivamente. Esses picos, possivelmente são relativos à absorção e decomposição da fase β-hidreto. Os resultados para esse sistema mostram que a presença de Ti no catalisador não afeta de forma marcante a redutibilidade do Pd.

O consumo de H₂, obtido experimentalmente para os catalisadores monometálicos (3%Pd/TiO₂, 3%Ru/TiO₂ e 3%Ni/TiO₂) novos e usados, foi calculado a partir da área dos picos obtidos nos respectivos perfis de RTP. Os cálculos quantitativos para os catalisadores bimetálicos mostram resultados imprecisos devido uma provável interferência do segundo metal (Ni, Ru ou Ti) na formação dos β-hidretos. Os valores obtidos para os catalisadores monometálicos a partir dos perfis de RTP estão apresentados na Tabela 4.4:

Tabela 4.4: Consumo de H₂ nos perfis de RTP dos catalisadores monometálicos novos e usados de 3%Pd/TiO₂, 3%Ru/TiO₂ e 3%Ni/TiO₂

Catalisador	A _C (u.a)	A _D (u.a)	N _{H2} (μmoles)	m (mg)	N _{H2} /m (μmol H ₂ /mg)
3%Pd/TiO ₂ novo	27.494	-6.139	31	3,0	10
3%Pd/TiO ₂ usado	6.547	-3.053	8,7	1,8	2,9
3%Ni/TiO ₂ novo	51.087	-	54	3,0	18
3%Ni/TiO ₂ usado	39.556	-	51	2,7	19
3%Ru/TiO ₂ novo	34.876	-	54	3,0	18
3%Ru/TiO ₂ usado	44.386	-	67	2,9	23

A_C = área do pico de consumo de H₂;

A_D = área de decomposição dos β-hidretos;

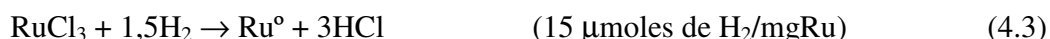
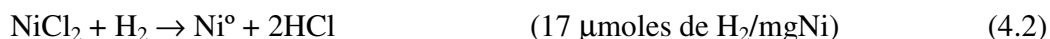
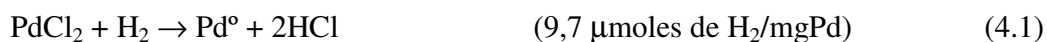
N_{H2} = número de moles de H₂ consumido;

m = massa de metal;

N_{H2}/m = consumo de H₂.

Para os catalisadores novos, os picos de consumo de H₂ nos perfis de RTP obtidos podem ser atribuídos à redução dos átomos dos metais na forma do precursor clorado utilizado na preparação (PdCl₂, RuCl₃ e NiCl₂), uma vez que o catalisador não sofreu nenhum tratamento térmico de ativação.

Os mecanismos de redução e os respectivos consumos estequiométricos de H₂ para a completa redução das espécies cloradas podem ser representados da seguinte forma:



Os resultados da Tabela 4.4, para o catalisador novo de 3%Pd/TiO₂, mostram que o consumo de H₂ obtido, 10 μ moles de H₂/mgPd, corresponde ao valor calculado estequiometricamente para a redução completa da fase PdCl₂ (9,7 μ moles de H₂/mgPd). No caso do sólido novo de 3%Ni/TiO₂, o valor obtido experimentalmente do consumo de H₂ foi de 18 μ moles de H₂/mgNi, o que é muito próximo ao valor calculado estequiometricamente para a fase NiCl₂ (17 μ moles de H₂/mgNi). O catalisador novo de 3%Ru/TiO₂ apresenta um consumo de H₂ experimental de 18 μ moles de H₂/mgRu, o qual é um pouco maior em relação ao calculado estequiometricamente para a fase RuCl₃ (15 μ moles de H₂/mgRu). Os resultados indicam que os sólidos se encontram praticamente na forma do precursor clorado utilizado na preparação dos catalisadores.

No caso dos catalisadores usados, deve-se considerar a hipótese da presença de compostos na superfície do catalisador formados durante a reação. O catalisador usado de 3%Pd/TiO₂ apresenta um consumo de H₂ obtido de 2,9 μ moles de H₂/mgPd, bem inferior ao necessário para a redução completa do PdCl₂ (9,7 μ moles de H₂/mgPd). Este resultado pode indicar que o catalisador foi reduzido durante a reação. O consumo de 2,9 μ moles de H₂/mgPd pode estar relacionado com uma fração de PdCl₂ que não foi reduzida ou à presença de compostos na superfície do catalisador. No caso dos sistemas usados de 3%Ni/TiO₂ e 3%Ru/TiO₂, estes apresentaram consumos de H₂ obtidos de 19 e 23 μ moles de H₂/mg_{metal}, respectivamente, valores um pouco superiores à redução completa para as fases cloradas NiCl₂ e RuCl₃. Os resultados sugerem que o consumo obtido pode ser relativo a espécies que não foram reduzidas durante a reação ou à presença de compostos na superfície do catalisador. Neste caso, somente com os resultados de RTP não se pode concluir se os sólidos, 3%Ni/TiO₂ e 3%Ru/TiO₂, foram ou não reduzidos durante a reação.

No entanto, para o catalisador usado de 3%Ni/TiO₂, as análises de XPS mostram que o Ni não foi reduzido durante a reação.

Para efeitos de comparação foram realizados testes com os precursores clorados utilizados na preparação dos catalisadores suportados. Perfis de RTP dos precursores PdCl₂, NiCl₂ e RuCl₃ estão apresentados na Figura 4.7.

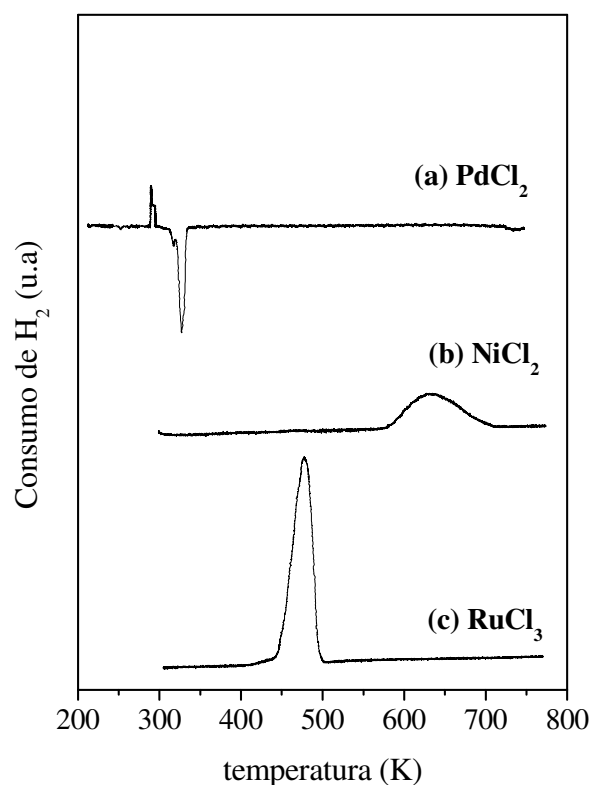


Figura 4.7: Perfis de RTP para os precursores: (a) PdCl₂, (b) NiCl₂ e (c) RuCl₃

O perfil para o PdCl₂ (Figura 4.7(a)) apresenta um pico principal em temperatura sub-ambiente, aproximadamente a 290 K, referente à redução do PdCl₂ e à absorção dos β-hidretos. À medida que se eleva a temperatura, observa-se um pico negativo de liberação de H₂ em torno de 330 K. Este perfil é muito parecido com o do catalisador de Pd suportado em TiO₂, diferenciando apenas num deslocamento no pico negativo de 340 K para o catalisador de 3%Pd/TiO₂ para 330 K para o PdCl₂. Esse resultado indica que o suporte dificulta a decomposição dos β-hidretos. Para o cloreto de níquel, Figura 4.7(b), verifica-se pelo perfil de RTP que este apresenta um único pico de consumo de H₂ em torno de 635 K.

Comparando este perfil com o catalisador de 3%Ni/TiO₂, o qual apresenta um pico de redução a 660 K, verifica-se que o suporte dificulta a redução do metal. O perfil para o cloreto de rutênio (RuCl₃), Figura 4.7(c), mostra um pico definido em 480 K. Este perfil é bem distinto em relação ao catalisador de 3%Ru/TiO₂, que apresenta um pico a 450 K e um ombro a 420 K, os quais são atribuídos à redução de cloreto de rutênio com diferentes interações com o suporte. Para os precursores RuCl₃ e NiCl₂, nota-se que a presença do suporte no precursor altera a redutibilidade do metal.

O consumo de H₂ para cada precursor analisado foi calculado através dos perfis de consumo versus tempo, e está apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Consumo de H₂ nos perfis de RTP dos precursores metálicos

Precursores	A_C (u.a)	A_D (u.a)	N_{H2} (μmoles)	m (mg)	N_{H2}/m (μmol H₂/mg)
PdCl ₂	19.878	-3.391	21	3,2	6,6
NiCl ₂	37.478	-	52	4,0	13
RuCl ₃	30.039	-	49	2,7	18

A_C = área do pico de consumo de H₂;

A_D = área de decomposição dos β-hidretos;

N_{H2} = número de moles de H₂ consumido; m = massa de metal, N_{H2}/m = consumo de H₂.

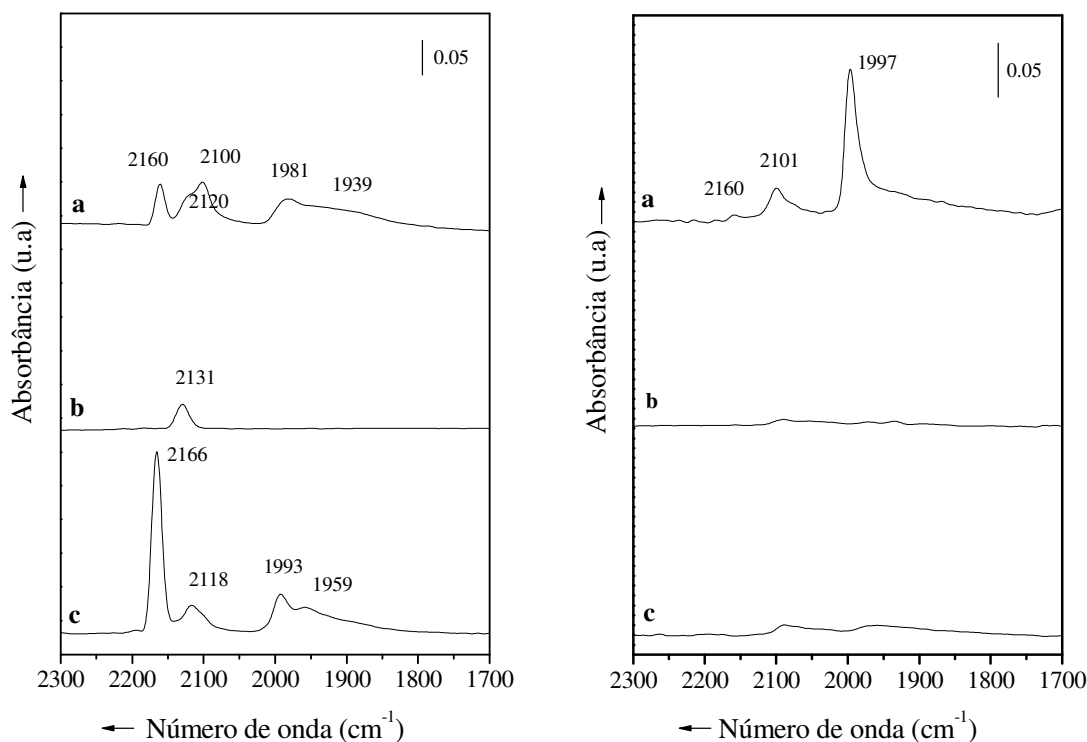
Os consumos teóricos de H₂ para a redução completa das fases cloretos, PdCl₂, NiCl₂ e RuCl₃ estão apresentadas nas equações 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente. Comparando os dados de consumo obtidos experimentalmente com os da Tabela 4.5, verifica-se que o PdCl₂ e NiCl₂ apresentam valores experimentais calculados de 6,6 e 13 μmol H₂/mg metal, inferiores ao calculados estequiometricamente para a redução dessas fases. Já para o RuCl₃, este mostra um valor obtido experimentalmente de 18 μmol H₂/mg Ru, como no caso do catalisador suportado de 3%Ru/TiO₂. Os resultados obtidos para os precursores revelam uma maior dificuldade na redução dos sais precursores, PdCl₂ e NiCl₂, quando comparados com os catalisadores suportados em TiO₂.

4.3 – Espectroscopia no Infravermelho da Adsorção do CO

4.3.1 – Estudo dos Catalisadores Bimetálicos novos e usados na Reação por FTIR

Os espectros de FTIR do CO adsorvido nos catalisadores de 3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ (novos e usados à reação), na região compreendida entre 2300 a 1700 cm⁻¹ estão apresentados na Figura 4.8.

Para todos os sólidos, as escalas de absorbância dos espectros são as mesmas, de modo a possibilitar comparações quantitativas. O espectro do catalisador de 3%Pd/TiO₂ foi inserido em todos os gráficos, com o objetivo de facilitar a comparação entre os sólidos monometálicos e os bimetálicos. Os resultados para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂ estão discutidos no capítulo 3.



I – catalisadores novos

II – catalisadores usados na reação

Figura 4.8: Espectros de infravermelho do CO adsorvido a temperatura ambiente sobre os catalisadores: (a) 3%Pd/TiO₂, (b) 3%Ni/TiO₂ e (c) 2%Pd-1%Ni/TiO₂ novos e usados na reação

Em geral, estudos de infravermelho da adsorção do CO em catalisadores de Ni reduzidos mostram bandas na região 2030-2060 cm^{-1} , correspondente ao CO adsorvido fortemente na forma linear sobre Ni^0 [130, 131, 132, 133]. As bandas na região 1910-1970 cm^{-1} são referentes ao CO fortemente adsorvido em ponte sobre Ni^0 [130, 131, 133]. Bandas próximas a 2200 cm^{-1} , em geral, são características da adsorção fraca do CO em íons Ni^{+2} [131, 133] e bandas próximas a 2140-2150 cm^{-1} são evidências de CO adsorvido sobre íons Ni^+ [44]. O estado de oxidação mais típico do Ni é o +2 [134]. A frequência de absorção das carbonilas na superfície de Ni^{+2} -CO é em geral detectada em duas regiões:

a) 2200-2180 cm^{-1} : As complexas superfícies são detectadas em temperatura ambiente e são facilmente decompostas sob evacuação. As bandas nessa região são típicas de amostras de Ni suportadas.

b) 2170-2130 cm^{-1} : As carbonilas detectadas são também instáveis e foram observadas em temperaturas baixas somente para compostos NiO e mistura de óxidos.

No entanto, o estado de oxidação +1 não é típico do Ni, mas íons Ni^+ têm sido freqüentemente detectados na superfície de catalisadores suportados de Ni. A espécie Ni^+ -CO é geralmente detectada em frequência baixa, em relação ao Ni^{+2} , sendo mais estável, isto é, não desaparecendo após evacuação. Há a possibilidade das bandas relacionadas com CO adsorvido sobre Ni^+ e Ni^{+2} , serem detectadas numa mesma região do espectro, 2160-2130 cm^{-1} , então nesse caso a estabilidade é o principal critério para diferenciar espécies Ni^+ -CO e Ni^{+2} -CO. Espécies mais estáveis são atribuídas a Ni^+ enquanto as menos estáveis são características do Ni^{+2} [134].

PERI, J.B. estudou o catalisador de 1%Ni/ Al_2O_3 preparado a partir do precursor NiCl_2 . O catalisador foi reduzido a 673, 773 e 873 K, em seguida foi evacuado à mesma temperatura. Os resultados revelaram bandas na faixa de 2190 - 2055 cm^{-1} . A banda de absorção a 2190 cm^{-1} foi atribuída ao CO adsorvido sobre Ni^{+2} e a banda a 2160 cm^{-1} foi atribuída a adsorção de CO sobre Ni^+ . As bandas referentes ao CO adsorvido linearmente sobre Ni^0 foram encontradas a 2088 e 2055 cm^{-1} [132].

Catalisadores de NiO/ SiO_2 foram expostos a 0,15 torr de CO sob temperatura de 115 K por 120 segundos, e depois foram evacuados. Os resultados dos espectros de FTIR de CO sobre o sistema NiO/ SiO_2 mostram que a frequência principal aparece a 2137 cm^{-1} ,

sendo uma indicativa do CO adsorvido em microcristais de NiO. Esta banda foi atribuída a espécies de CO adsorvidos sobre sítios de Ni^{+2} [135]. Os resultados mostraram um deslocamento na banda para frequências mais altas, com o decréscimo do recobrimento, chegando a 2152 cm^{-1} para valores de recobrimento baixos. Segundo os autores, esse deslocamento é devido à variação nas interações laterais (dinâmicas e estáticas) entre as moléculas adsorvidas [135, 136]. A variedade nas bandas de infravermelho do CO adsorvido sobre óxidos de níquel mostra que átomos de Ni podem estar expostos na superfície por vários caminhos [132, 134].

No presente estudo, o espectro de FTIR da adsorção do CO para o catalisador novo de 3%Ni/TiO₂, apresentado na Figura 4.8 (I -b), mostra somente uma banda em torno de 2131 cm^{-1} . Segundo a literatura, nessa região podemos obter banda do CO adsorvido, tanto sobre Ni^{+} como Ni^{+2} [134]. Alguns autores encontraram bandas em frequências maiores, em torno de $\sim 2190\text{ cm}^{-1}$ para o CO adsorvido sobre Ni^{+2} [132]. Em controvérsia, outros autores atribuíram ao CO adsorvido sobre Ni^{+2} a bandas na região em torno de $\sim 2135\text{ cm}^{-1}$ [133, 134]. No presente caso, a banda a 2131 cm^{-1} é atribuída a adsorção do CO sobre Ni^{+2} . Para a preparação desse catalisador, utilizou-se o precursor NiCl_2 , e como este sólido não sofreu nenhum tratamento de ativação (calcinação e/ou redução), é possível que o sólido se encontre na forma de cloreto, como mostram também os resultados de XPS. Outro critério que nos leva a atribuição dessa banda é referente à baixa estabilidade dela frente o tratamento de vácuo a temperatura ambiente [134], como demonstram os resultados de dessorção de CO sobre esse catalisador, apresentado na Figura 4.11 I. Para o catalisador usado de 3%Ni/TiO₂, (Figura 4.8 II-b), não observa-se bandas de adsorção do CO sobre o Ni nas mesmas escalas. A Figura 4.8 I e II-c, mostra o espectro para o catalisador de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ novo e usado na reação, respectivamente. Nesse caso, como no do catalisador 3%Ni/TiO₂ usado na reação, não observamos bandas significativas nas mesmas escalas dos demais espectros. Observa-se pelo espectro de CO adsorvido sobre o catalisador novo de 2%Pd-1%Ni/TiO₂, (Figura 4.8 (I-c)), 4 bandas localizadas em torno de 2166, 2118, 1993 e 1959 cm^{-1} . Aparentemente, essas bandas são relativas à adsorção do CO sobre átomos de Pd. Não se observa claramente, nenhuma banda referente aos átomos de Ni ou a uma liga Pd-Ni. A banda a 2166 cm^{-1} é a que apresenta maior intensidade nesse espectro, e é atribuída a espécie do CO adsorvido em Pd^{+2} [109, 110]. Comparando o espectro do catalisador novo de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ (Figura 4.8 I-c), com os espectros para

os catalisadores novos de 3%Pd/TiO₂ (Figura 4.8 I-a) e 2%Pd-3%Ru/TiO₂ (Figura 4.9 I-c), observa-se que a proporção entre a banda na região em torno de 2160 cm⁻¹ e as demais bandas observadas nos espectros é muito maior para o catalisador de 2%Pd-1%Ni/TiO₂. Além disso, essa banda para o catalisador de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ apresenta um deslocamento de 6 cm⁻¹ em relação ao catalisador de 3%Pd/TiO₂ e de 3 cm⁻¹ ao sólido de 2%Pd-1%Ru/TiO₂. No entanto, como esse deslocamento é relativamente pequeno, não podemos tirar muitas conclusões relativas a essa banda. As bandas a 2118, 1993 e 1959 cm⁻¹ são atribuídas a espécies de CO adsorvidos sobre a superfície do Pd, de forma linear em Pd⁺ e em ponte sobre Pd⁰ (100) e (111), respectivamente [110, 113, 119].

Na Figura 4.9 estão apresentados os espectros de infravermelho obtidos da adsorção do CO à temperatura ambiente dos catalisadores (a) 3%Pd/TiO₂, (b) 3%Ru/TiO₂ e (c) 2%Pd-1%Ru/TiO₂ novos e usados na reação.

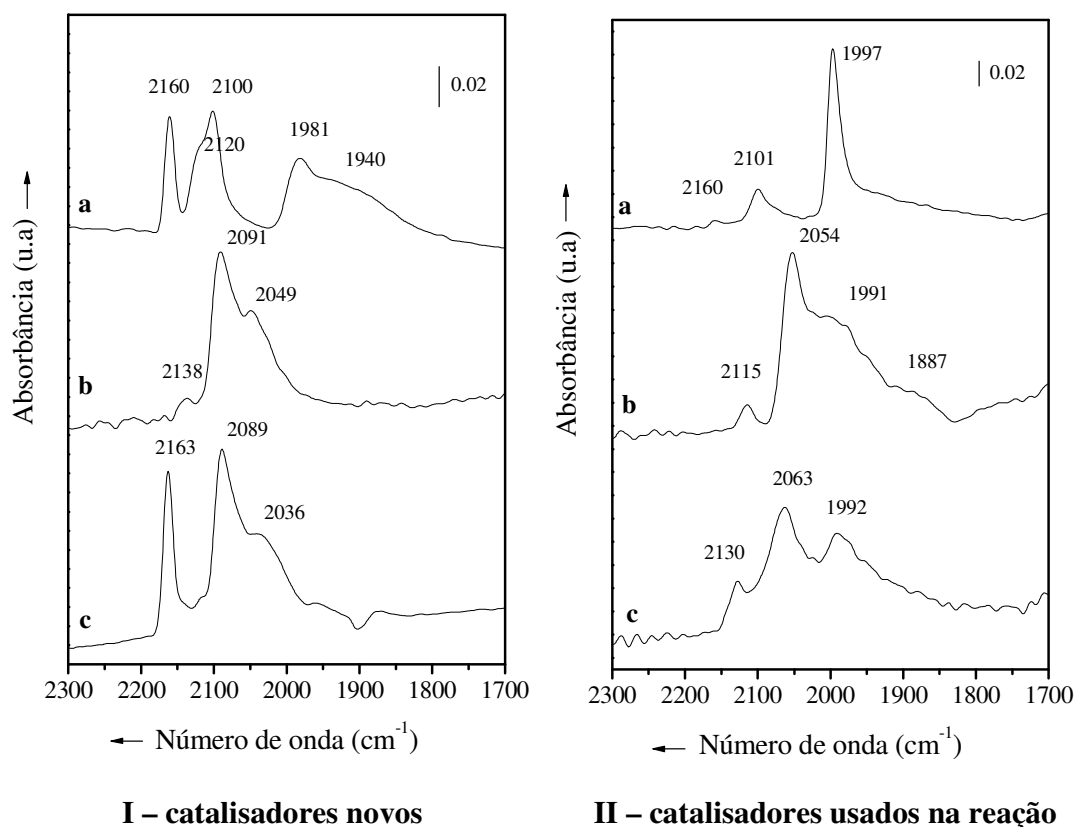


Figura 4.9: Espectros de infravermelho do CO adsorvido a temperatura ambiente sobre os catalisadores: (a) 3%Pd/TiO₂ (b) 3%Ru/TiO₂ e (c) 2%Pd-1%Ru/TiO₂ novos e usados na reação

Há muitos trabalhos na literatura relacionados com a adsorção do CO em catalisadores suportados de rutênio. Os resultados são mais complicados do que se observa com outros metais, e a formação de tipos diferentes de carbonilas tem sido proposta por vários autores: Ru-CO, Ru₂CO, Ru₃CO, Ru(CO)₂, Ru(CO)₃, Ru₂(CO)₃, Ru⁺-CO, Ru⁺²-CO, Ru⁺³-CO, Ru⁺⁴-CO, Ru^{+δ}-CO, Ru⁺²(CO)₂, Ru⁺³(CO)₂, Ru^{+δ}(CO)₃, etc.[128, 134]. Em geral, as bandas de CO adsorvido na superfície de rutênio são divididas em 3 grupos: AF (alta frequência) a 2156-2133 cm⁻¹; MF (média frequência) a 2100-2060 cm⁻¹; BF (baixa frequência) a 2040 ± 10 cm⁻¹.

MAROTO-VALIENTE et al., estudaram catalisadores de Ru/Al₂O₃ preparados por diferentes precursores. Os espectros dos catalisadores reduzidos, em geral, apresentaram 2 grupos de bandas localizados a 2130-2045 cm⁻¹ e 1859-1750 cm⁻¹. Os autores atribuíram as bandas a 2126 e 2070 cm⁻¹, a tensões assimétricas e simétricas, respectivamente, das espécies adsorvidas em forma de gem-dicarbonilas ou multicarbonilas sobre átomos de Ru parcialmente oxidados, em forma de (Ru^δ(CO)_n, n≥2) [137]. Outros estudos atribuíram a banda a 2070 cm⁻¹ a uma espécie de CO linearmente adsorvido sobre sítios de rutênio parcialmente oxidado, em forma de Ru^{δ+}O_m ou Ru^{δ+} [138, 139].

A adsorção do CO em temperatura ambiente sobre catalisadores de Ru/SiO₂ foi estudada por CHEN et al. (1984), pelo método de espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier. Três bandas foram observadas em comprimento de ondas de 2140, 2088, 2030 cm⁻¹, cujas intensidades variaram com o pré-tratamento da amostra (oxidação, redução e evacuação). A banda a 2030 cm⁻¹ foi relacionada a espécies Ru (CO)_n n ≥ 1 em superfície reduzida. Já as bandas a 2080 e 2140 cm⁻¹ foram atribuída a espécies Ru(CO)X_m e Ru(CO)_nX_m, onde X representa H₂O (ou OH); O ou Cl [140].

Em geral, banda de CO adsorvido com número de onda em torno de 2040 cm⁻¹, é atribuída à adsorção linear do CO sobre Ru⁰, formando a carbonila Ru-CO [137, 138, 141, 142]. A posição dessa banda depende fortemente da cobertura pelo CO. RIGUETO et. al. observaram um deslocamento na banda atribuída a Ru⁰, de 2040 para 2031 cm⁻¹, em cobertura do CO próximo de zero [141]. Esse deslocamento da frequência de estiramento do CO pode ser explicado pela forte influência do acoplamento dipolo-dipolo [114, 118].

Alguns autores relatam que as bandas de baixa frequência (BF) entre 1900-1700 cm⁻¹, são relativas às carbonilas em ponte sobre rutênio metálico [33]. Outros

autores atribuíram as bandas com frequências de 2010 e 1900 cm^{-1} à formação de compostos policarbonilos como $\text{Ru}(\text{CO})_2$ e $\text{Ru}(\text{CO})_3$ [143].

No presente estudo, a Figura 4.9 (I e II- b) mostra os espectros de infravermelho do CO adsorvido, na região de 2300 a 1700 cm^{-1} , sobre o catalisador de 3%Ru/TiO₂ novo e usado na reação, respectivamente.

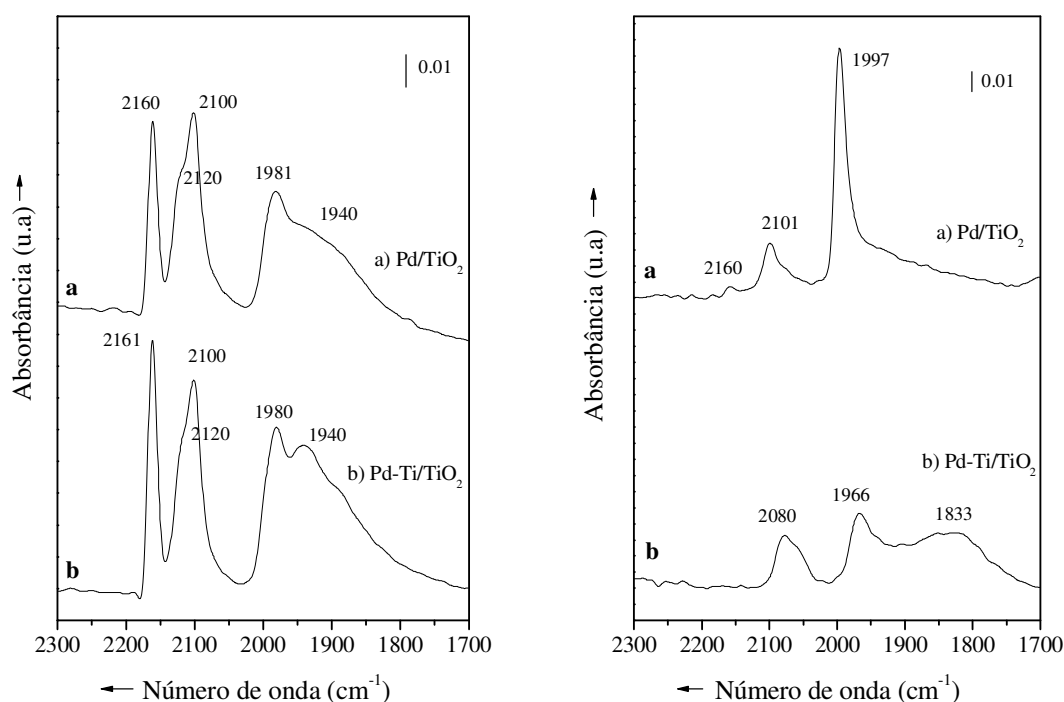
O espectro do CO adsorvido na superfície do catalisador novo de 3%Ru/TiO₂ (Figura 5.10 (I-b)), mostra bandas nos 3 grupos de frequências (i) região de alta frequência (AF), contendo a banda a 2138 cm^{-1} , (ii) região de média frequência (MF), contendo a banda principal a 2091 cm^{-1} e (iii) região de baixa frequência (BF), na qual aparece um ombro a 2049 cm^{-1} . Apesar do sólido não ter sido reduzido, o espectro apresenta um ombro a 2049 cm^{-1} com frequência característica da carbonila Ru-CO [138, 139]. Conforme os resultados obtidos pela literatura, é plausível atribuir a banda a 2091 cm^{-1} e 2138 cm^{-1} à adsorção de CO em sítios de Ru, que estão interagindo com uma segunda espécie como O, Cl ou OH, formando fases oxidadas ou cloretos [140]. No presente caso, para a preparação do catalisador utilizou-se o precursor clorado (RuCl_3), e como o mesmo não sofreu nenhum tratamento térmico, as bandas a 2091 e 2138 cm^{-1} podem ser atribuídas às espécies carbonilas $\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}$ e $\text{Ru}(\text{CO})_n\text{Cl}$, respectivamente, onde $n > 1$. Por sua vez, os resultados para o sólido usado na reação, (Figura 4.9 (II-b)), mostram uma banda com baixa intensidade a 2115 cm^{-1} . Essa banda a 2115 cm^{-1} pode estar associada a algum composto na superfície do catalisador oriundos da reação, ou a uma porção de rutênio que não foi totalmente reduzida durante a reação [140]. Uma banda principal a 2054 cm^{-1} , com dois ombros a 1991 e 1883 cm^{-1} , é observada no espectro. A banda a 2054 cm^{-1} é atribuída às espécies de CO linearmente adsorvido em Ru^0 , formando a espécie carbonila Ru-CO [141, 142] e os ombros a 1991 e 1883 cm^{-1} podem ser atribuídos à formação da espécie carbonila Ru_2CO [138]. Os resultados indicam que o Ru se encontra praticamente na forma reduzida depois da reação.

A Figura 4.9 (I e II-c) apresenta os espectros de FTIR do CO adsorvido no catalisador de 2%Pd-1%Ru/TiO₂ novo e usado na reação. Observa-se para o catalisador novo, (Figura 4.9 (I-c)), a presença de duas bandas significativas a 2163 e 2089 cm^{-1} e um ombro em 2036 cm^{-1} . Comparando este espectro com os dos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e de 3%Ru/TiO₂, pode-se atribuir a banda a 2163 cm^{-1} ao CO linearmente adsorvido à espécie Pd^{+2} [109, 110] e a banda a 2089 cm^{-1} é atribuída à adsorção do CO sobre átomos

de Ru, na forma da carbonila Ru(CO)Cl [140]. No caso da banda a 2036 cm^{-1} , nota-se que essa aparece deslocada, quando comparada com o catalisador novo de 3%Ru/TiO₂ (2049 cm^{-1}). Normalmente, banda de absorção nessa região é referente ao CO adsorvido na forma linear sobre Ru⁰ [137, 138], formando a carbonila Ru-CO. Para o sólido usado na reação de 2%Pd-1%Ru/TiO₂, (Figura 4.9 (II-c)), é interessante destacar uma diminuição na intensidade das bandas, e o desaparecimento da banda a 2163 cm^{-1} relativa ao CO adsorvido sobre os átomos de Pd. O espectro apresenta 3 bandas principais a 2130, 2063 e 1992 cm^{-1} . Comparando essas bandas do catalisador de 2%Pd-1%Ru/TiO₂, com as dos catalisadores monometálicos (3%Pd/TiO₂ e 3%Ru/TiO₂ usados), pode-se sugerir que a banda a 1992 cm^{-1} está relacionada com a formação da espécie carbonila Ru₂CO [137] e a banda a 2130 cm^{-1} é atribuída à adsorção em sítios de Ru parcialmente oxidado ou na forma de cloreto [140]. Já a banda a 2063 cm^{-1} é atribuída a adsorção do CO sobre uma possível liga Pd-Ru. Os resultados para o catalisador usado não mostram nenhuma banda claramente referente ao Pd, isto pode indicar um possível recobrimento dos átomos de Ru sobre o Pd após o uso na reação.

O espectro para o catalisador novo de 2%Pd-1%Ti/TiO₂ apresenta bandas com número de onda e intensidade muito semelhante ao do catalisador novo de 3%Pd/TiO₂. As 4 bandas principais aparecem em comprimentos de onda de 2161, 2100, 1980 e 1940 cm^{-1} . A banda a 2161 cm^{-1} é atribuída a CO linearmente adsorvido a espécie Pd⁺² e as bandas a 2100 cm^{-1} , 1981 cm^{-1} e 1940 cm^{-1} são atribuídas ao CO adsorvido linearmente sobre Pd⁰ (111), e em ponte sobre Pd⁰ (100) e (111), respectivamente [109, 110]. O espectro mostra ainda um ombro, a 2120 cm^{-1} , o qual é atribuído ao CO linearmente adsorvido a espécie Pd⁺ [109, 110, 112, 113]. Os perfis de RTP e o espectro de FTIR para o catalisador bimetálico novo de 2%Pd-1%Ti/TiO₂, são muito semelhantes aos resultados obtidos para o catalisador monometálico de 3%Pd/TiO₂. Por sua vez, o espectro para o sólido usado na reação (Figura 4.10 (II-a)), se mostra diferente ao do catalisador usado de 3%Pd/TiO₂, como os perfis de RTP. O espectro apresenta três bandas a 2080, 1966 e 1833 cm^{-1} , as quais são atribuídas ao CO adsorvido linearmente sobre Pd⁰ (111), em ponte sobre Pd⁰ na forma de (Pd₃⁰)CO, respectivamente. Como o espectro apresenta somente bandas relativas ao CO adsorvido sobre Pd⁰, os resultados sugerem que o Pd foi reduzido durante a reação.

O espectro para o catalisador de 2%Pd-1%Ti/TiO₂ novo e usado, esta apresentado na Figura 4.10.



I – catalisadores novos

II – catalisadores usados na reação

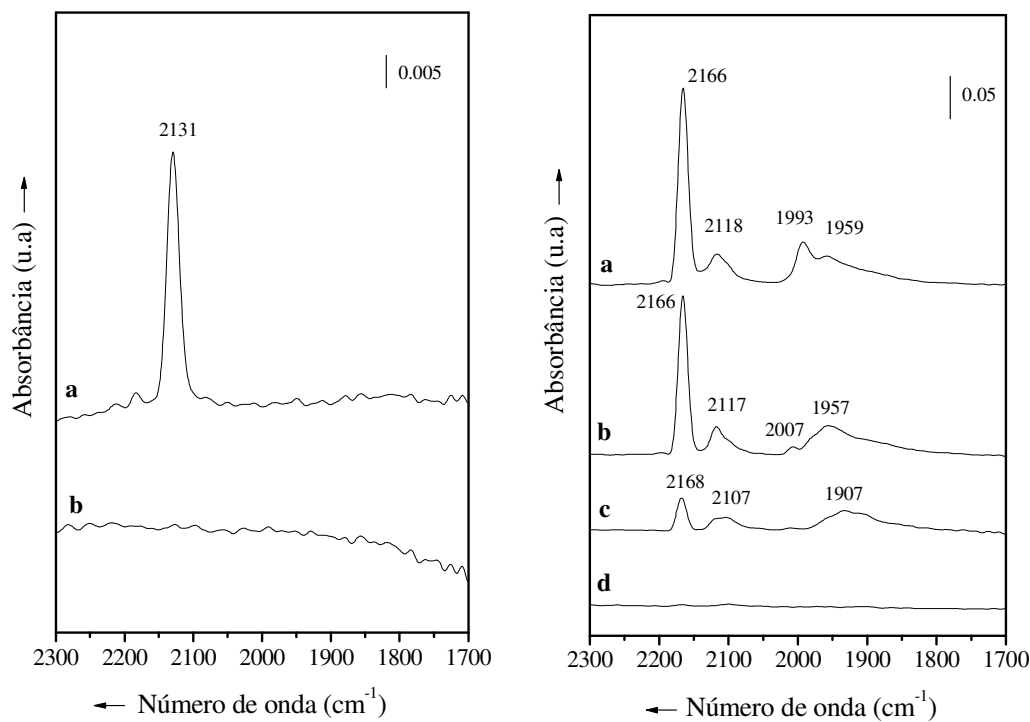
Figura 4.10: Espectros de infravermelho do CO adsorvido a temperatura ambiente sobre os catalisadores: (a) 3%Pd/TiO₂, (b) 2%Pd-1%Ti/TiO₂ novos e usados na reação

4.3.2 – Estudo da Dessorção do CO nos Catalisadores Bimetálicos

Para estudar a estabilidade das espécies adsorvidas e obter as estimativas qualitativas das forças de ligação do CO sobre os catalisadores, foram feitos ensaios de dessorção do CO adsorvido na superfície dos sólidos. Após a adsorção do CO em temperatura ambiente nos catalisadores, os sólidos foram submetidos à evacuação por um período de 20 minutos nas seguintes temperaturas: temperatura ambiente, 373 K, 473 K e 573 K. Todos os espectros foram obtidos depois de cada estágio de evacuação.

O espectro para o catalisador de Pd/TiO₂ está apresentado na Figura 3.6 e a discussão dos resultados está logo após a referida figura, no capítulo 3. A Figura 4.11 I e II apresenta os espectros de dessorção do CO para os catalisadores novos de 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂, respectivamente. Cabe observar, que não foi obtido espectro para esses sólidos usados, devido à baixa intensidade das bandas. O espectro de dessorção de CO para o catalisador novo de 3%Ni/TiO₂, Figura 4.11 I, mostra que a espécie de CO adsorvida

sobre o Ni^{+2} é muito instável termicamente, sendo totalmente dessorvida a temperatura ambiente.



I – catalisador 3%Ni/TiO₂ novo

II – catalisador 2%Pd-1%Ni/TiO₂ novo

Figura 4.11: Espectros de FTIR do CO adsorvido sobre os catalisadores 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ novos: (a) adsorção do CO (b) evacuação a temperatura ambiente (c) evacuação a 373 K e (d) evacuação a 473 K

O catalisador novo de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ (Figura 4.11 II), depois da evacuação a temperatura ambiente, não apresenta variações significativas nas intensidades das bandas de CO adsorvido sobre a superfície do catalisador. Para a evacuação a 373 K, as bandas referentes às espécies em ponte apresentam um deslocamento na posição das bandas para valores inferiores, devido à diminuição do acoplamento vibracional dos dipolos adjacentes do monóxido de carbono [114, 136]. Comparando o catalisador bimetálico de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ com monometálico de 3%Pd/TiO₂ (Figura 3.6) e com o bimetálico de 2%Pd-1%Ru/TiO₂ (Figura 4.13), após o vácuo a temperatura ambiente, verifica-se que a diferença entre ambos os espectros, está na perda de intensidade da banda em torno de $\sim 2160 \text{ cm}^{-1}$.

Observa-se para o catalisador de 3%Pd/TiO₂ um decréscimo forte na intensidade dessa banda, o que não ocorre no caso dos catalisadores bimetálicos de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂. Esse efeito observado, em ambos catalisadores bimetálicos, pode estar relacionado com a presença do aditivo, Ni e Ru, nos catalisadores. Os resultados para os catalisadores de 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂, claramente indicam que a força da adsorção do CO no catalisador de 3%Ni/TiO₂ é mais fraca do que para o sólido 2%Pd-1%Ni/TiO₂. O catalisador de 3%Ni/TiO₂ desorve totalmente o CO em temperatura ambiente, enquanto o de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ a temperatura de 473 K.

Os espectros de adsorção e dessorção do CO para o catalisador novo e usado na reação de 3%Ru/TiO₂ estão apresentados na Figura 4.12 (I e II, respectivamente).

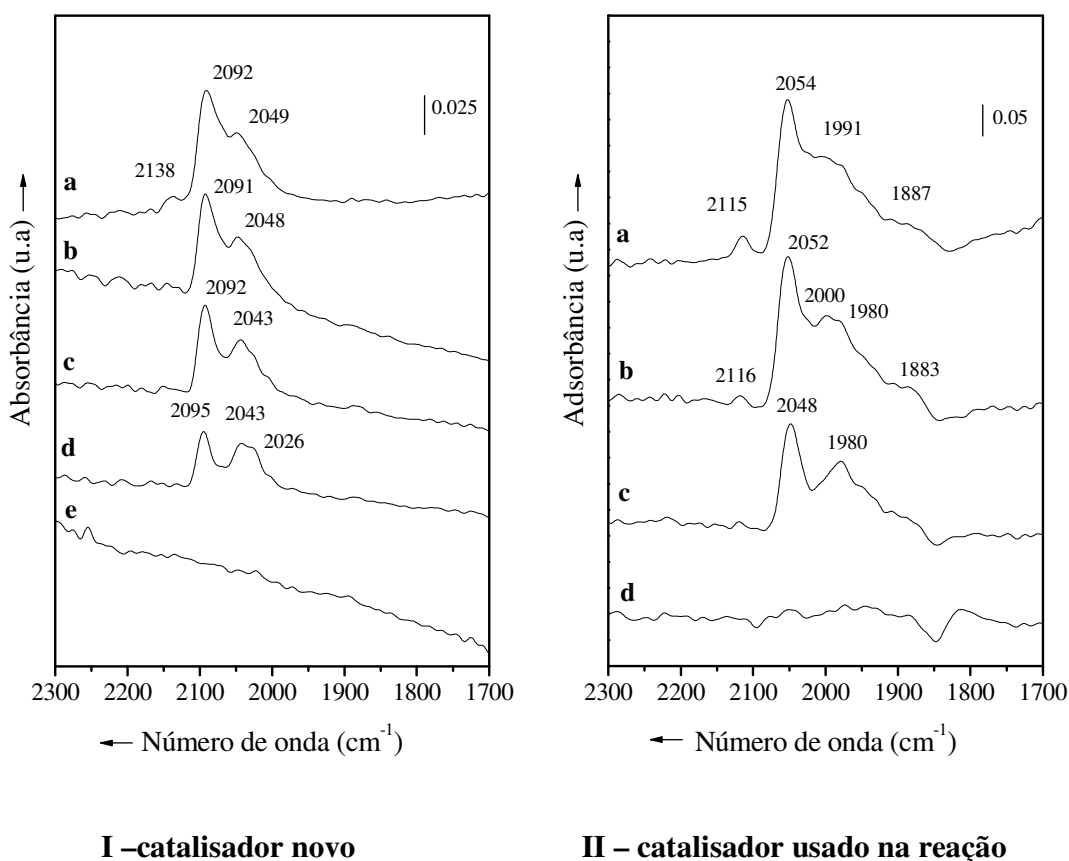


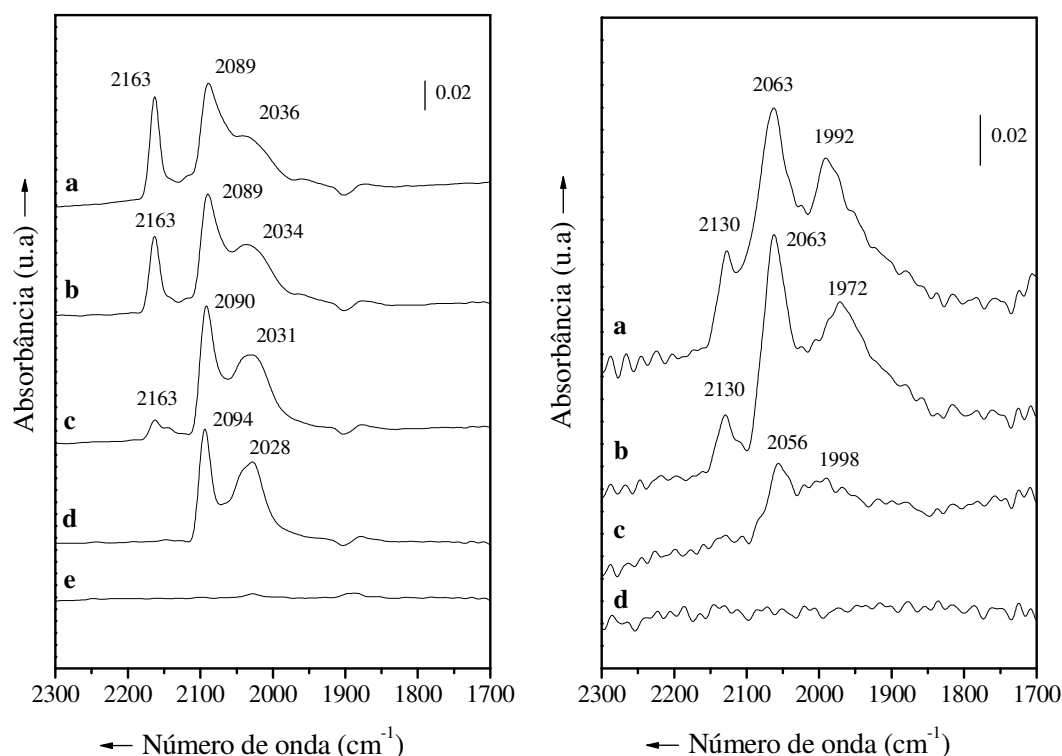
Figura 4.12: Espectros de FTIR do CO adsorvido sobre 3%Ru/TiO₂ novo e usado na reação: (a) adsorção do CO (b) evacuação a temperatura ambiente (c) evacuação a 373 K (d) evacuação a 473 K e (e) evacuação a 573 K

Para o catalisador novo de 3%Ru/TiO₂, (Figura 4.12-I), verifica-se a baixo recobrimento, uma diminuição no número de onda da banda característica ao CO adsorvido em Ru^o (carbonila Ru-CO), de 2049 cm⁻¹ para 2043 cm⁻¹, esta banda depende fortemente do grau de recobrimento [134]. Um deslocamento parecido também foi observado para a banda referente ao CO adsorvido sobre Ru^o, por RIGUETO et al., de 2040 para 2031 cm⁻¹, a baixo recobrimento de CO, isto é próximo de zero. Este deslocamento pode estar relacionado, com a influência da interação dipolo-dipolo entre as moléculas de CO adsorvidas [114]. Após evacuação a 473 K, observa-se um deslocamento da banda a 2091 cm⁻¹ para 2095 cm⁻¹, e também o surgimento de uma banda a 2026 cm⁻¹. Observa-se pelos espectros, que as espécies de CO adsorvido em Ru são bastante estáveis ao tratamento de vácuo. As bandas começam perder intensidade com o tratamento de vácuo a temperatura de 473 K, e desaparecem a 573 K. Para o catalisador usado de 3%Ru/TiO₂, (Figura 4.12-II), verifica-se nos espectro a alto e baixo recobrimento, a presença de bandas relativas a carbonila Ru₂CO [137]. A banda referente ao CO adsorvido linearmente sobre sítios de Ru^o também sofre um deslocamento, passando de 2054 para 2048 cm⁻¹, para coberturas próximas de zero. Os resultados mostram que as bandas para o catalisador usado são menos estáveis do que para o catalisador novo.

Na Figura 4.13 - I e II estão apresentados os espectros de FTIR de adsorção e dessorção do CO do catalisador de 2%Pd-1%Ru/TiO₂ novo e usado na reação.

No caso do sólido novo, na Figura 4.13-I verifica-se que as espécies com bandas a 2089 e 2036 cm⁻¹ podem ser decompostas sob vácuo a temperatura de 573 K. Já a banda a 2163 cm⁻¹, relativa à adsorção do CO sobre Pd, é decomposta em 473 K. Esses resultados indicam que a adsorção de CO sobre Pd é mais fraca do que sobre Ru. A banda a 2036 cm⁻¹ é atribuída à adsorção de CO em Ru^o, e apresenta um deslocamento considerável para 2028 cm⁻¹ após evacuação a 473 K. O espectro para o catalisador usado de 2%Pd-1%Ru/TiO₂ (Figura 4.13 – II), mostra que as bandas começam a perder intensidade a partir da evacuação a 373 K, sendo o CO totalmente dessorvido nesse caso a temperatura de 473 K. Observa-se que as bandas a 2130 e 2063 cm⁻¹, após evacuação a temperatura ambiente, não sofrem deslocamento na posição e nem na intensidade. Já na banda a 1992 cm⁻¹, observa-se um deslocamento para valores menores (1972 cm⁻¹). Depois da evacuação à temperatura de 373 K, nota-se que a banda a 2063 cm⁻¹ sofre um pequeno deslocamento para 2056 cm⁻¹, e a banda a 1972 cm⁻¹ para 1998 cm⁻¹.

Comparando as bandas referentes ao CO adsorvido linearmente sobre Pd^{+2} dos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂, verifica-se que ambas as bandas permanecem praticamente constante com a diminuição do grau de cobertura e que a banda para o bimetálico apresenta um deslocamento de 3 cm⁻¹ em relação ao monometálico.



I – catalisador novo

II – catalisador usado na reação

Figura 4.13: Espectros de FTIR do CO adsorvido sobre 2%Pd-1%Ru/TiO₂ novo e usado na reação: (a) adsorção do CO (b) evacuação a temperatura ambiente (c) evacuação a 373 K (d) evacuação a 473 K e (e) evacuação a 573 K

4.4 – Estudo do Calor de Adsorção dos Catalisadores por Microcalorimetria da Adsorção de CO

A Tabela 4.6 apresenta as quantidades volumétricas do CO adsorvido ($\mu\text{mol/g}_{\text{catalisador}}$) e os calores de adsorção inicial Q_0 (kJ/mol), determinados pelos experimentos de microcalorimetria da adsorção do CO para os catalisadores novos de 3%Pd/TiO₂, 2%Pd-1%Ni/TiO₂, 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂.

Os calores de adsorção inicial foram determinados pela extrapolação da cobertura no ponto zero da curva de calores de quimissorção. O catalisador de 3%Pd/TiO₂ foi inserido na Tabela 4.6 e nas Figuras 4.14 e 4.15 para comparações com os demais sistemas, e os resultados para o sistema de 3%Pd/TiO₂ estão discutidos no capítulo 3.5.

Pode-se observar pela Tabela 4.6, que os calores iniciais de adsorção de CO obtidos para os catalisadores de 3%Ru/TiO₂ (90 kJ/mol), 2%Pd-1%Ru/TiO₂ (105 kJ/mol) e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ (95 kJ/mol) são menores do que o encontrado para o catalisador 3%Pd/TiO₂ (125 kJ/mol). Em relação ao CO quimissorvido nos catalisadores, os resultados revelam que o catalisador de 2%Pd-1%Ru/TiO₂ é o que apresenta a maior quantidade de CO adsorvido (15 mol CO/g_{cat}) e o monometálico de 3%Pd/TiO₂, é o que apresenta a menor quantidade, em torno de 5,7 μmol CO/g_{cat}.

Tabela 4.6: Calores iniciais de adsorção do CO a 330 K sobre os catalisadores de 3%Pd/TiO₂, 2%Pd-1%Ni/TiO₂, 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂

Catalisador	CO adsorvido (μmol CO/g _{cat})	(Q _{ads}) ₀ (kJ/mol CO)
3%Pd/TiO ₂	5,7	125
2%Pd-1%Ni/TiO ₂	7,5	95
3%Ru/TiO ₂	12	90
2%Pd-1%Ru/TiO ₂	15	105

Os perfis calorimétricos dos catalisadores novos de 3%Pd/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ são apresentados na Figura 4.14.

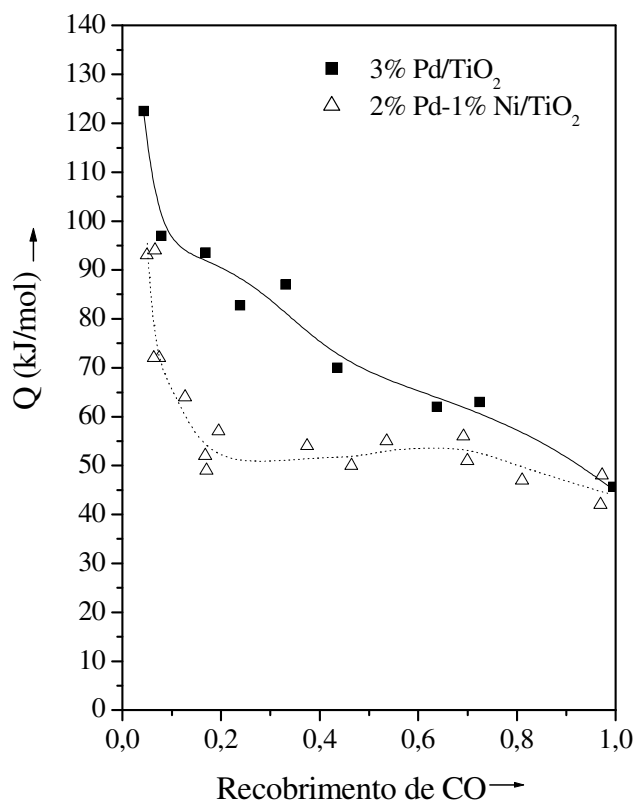


Figura 4.14: Calores diferenciais de adsorção de CO em função do recobrimento nos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂

Como o espectro de infravermelho para a amostra de Ni apresentou banda com intensidade muito baixa, não foi realizado experimento de microcalorimetria para o mesmo. Há poucos trabalhos na literatura sobre microcalorimetria para catalisadores de Ni, provavelmente devido a algumas dificuldades na aplicação das técnicas de microcalorimetria e TPD, tais como: reações paralelas da adsorção, formação de carbonilas Ni(CO)₄, adsorção de CO em sítios Ni^{δ+} (δ = 1,2) e no suporte e a dissociação do CO [144]

Na literatura, os resultados dos calores iniciais para os catalisadores de Ni suportados e reduzidos são apresentados na região de 100-130 kJ/mol, correspondendo ao CO linearmente adsorvido sobre sítios de Ni metálico (Ni⁰-CO). Tais calores diminuem com o aumento do grau de recobrimento, uma pequena contribuição de espécies policarbonilas (Ni(CO)_x ; x = 2 ou 3) pode também ser possível, como sugerem alguns estudos [11, 145, 146].

Para o sistema bimetálico de 2%Pd-1%Ni/TiO₂, observa-se um calor inicial em torno de 95 kJ/mol, que diminuiu bruscamente a baixo recobrimento (recobrimento < 0,2) para 50 kJ/mol, apresentando um patamar até recobrimento de 0,8. Em seguida, o calor segue caindo até alcançar o calor referente a 40 kJ/mol. Os resultados mostram que esse catalisador apresenta poucos sítios disponíveis para quimissorção, pois a partir do recobrimento de CO de 0,2, têm-se praticamente espécies de CO fisissorvidos ou quimissorvidos fracamente sobre a superfície do catalisador (em aproximadamente 40 kJ/mol). Comparando o espectro de FTIR do catalisador de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ com o perfil calorimétrico, pode-se atribuir o calor inicial de 90 kJ/mol a espécie de CO adsorvido na forma linear sobre Pd²⁺. E o patamar a 50 kJ/mol, pode estar relacionado com espécies policarbonilas de Ni na superfície do catalisador, os quais não são claramente visíveis nos espectros de infravermelho. Os perfis calorimétricos para os dois catalisadores, 3%Pd/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂, são muito distintos, evidenciando um efeito do Ni na adsorção do CO.

Os perfis calorimétricos para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂, 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂ esta apresentado na Figura 4.15.

Em geral, para os catalisadores de Ru, encontra-se na literatura que os mesmos apresentam calor de adsorção inicial maiores do que obtido nesse trabalho. M. CERRO-ALARCÓN et al., estudando catalisadores de Ru/C, sugeriram a presença de CO adsorvido sobre Ru, formando a carbonila Ru₂CO e Ru-CO, correspondendo aos valores de calores de adsorção de 140 e 100-130 kJ/mol, respectivamente [147].

A. MAROTO-VALIENTE et al., com catalisadores de 1 e 3 % Ru/Al₂O₃, encontraram calores de adsorção inicial de aproximadamente 190 kJ/mol para 3%Ru e 175 kJ/mol para 1% Ru. Um patamar foi observado nos perfis em 140 kJ/mol para ambos catalisadores preparados a partir de precursor não clorado (Ru(NO₂)(NO₃)). Os altos calores de adsorção obtidos nessas amostras podem ser atribuídos a interação do CO com átomos de metal altamente insaturados. No caso do catalisador 1%Ru/Al₂O₃, preparado a partir do precursor clorado, RuCl₃, observaram um decréscimo do calor (110 kJ/mol) na zona de recobrimento de CO, correspondente ao patamar. Os autores explicaram esse efeito pela presença de Cl⁻ neste catalisador, que implica numa diminuição da densidade eletrônica parcial dos átomos de rutênio na superfície [113].

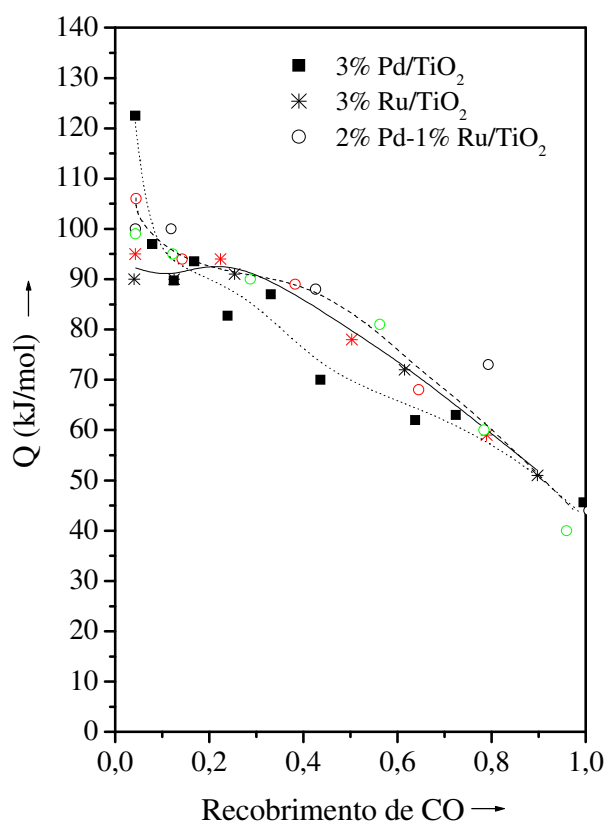


Figura 4.15: Calores diferenciais de quimissorção de CO em função do recobrimento dos catalisadores 3%Pd/TiO₂, 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂

Nota-se que pela Figura 4.15, que os perfis para os catalisadores de 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂ são diferentes a baixo recobrimento, a partir da zona de recobrimento $\theta = 0,2$ até o $\theta = 1$ os perfis se tornam bem similares. O perfil calorimétrico para o catalisador 3%Pd/TiO₂, mostra diferenças consideráveis na distribuição e tipo de sítios na superfície em relação aos catalisadores de 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂.

O perfil de microcalorimetria da adsorção do CO para o catalisador de 3%Ru/TiO₂, apresenta um patamar ou recobrimento constante na região de 0,0 a 0,3, com calor de adsorção em torno de 90 kJ/mol. Para a zona de recobrimento intermediária e altos recobrimento (recobrimento maiores que 0,3), o calor diminui continuamente de 90 kJ/mol para 40 kJ/mol. O catalisador 2%Pd-1%Ru/TiO₂, exibe um calor de adsorção inicial de 105 kJ/mol, o qual diminui para um pequeno patamar, em aproximadamente 90 kJ/mol na

região de recobrimento intermediário (0,3 ~ 0,4). A partir do recobrimento de 0,4 o calor diminui continuamente e o perfil se torna muito parecido ao catalisador 3%Ru/TiO₂.

Os resultados para o catalisador de 3%Ru/TiO₂, mostra que o calor de adsorção em torno de 90 kJ/mol pode estar associado à adsorção de CO na forma linear sobre Ru⁰ (carbonila Ru-CO, 2049 cm⁻¹). Os espectros no infravermelho mostram que as bandas mais intensas são relativas à adsorção linear de CO em espécies cloradas (2091 e 2138 cm⁻¹), e os valores relacionados com essas espécies, provavelmente são os valores menores de 90 kJ/mol. Este calor de adsorção baixo, possivelmente está relacionado com espécies cloradas no catalisador.

Nos espectros de infravermelho do catalisador de 2%Pd-1%Ru/TiO₂, observa-se bandas a 2163 cm⁻¹ e 2089 cm⁻¹, referentes ao CO adsorvido linearmente em Pd e Ru, respectivamente. Os resultados de microcalorimetria para o bimetálico podem indicar que o calor de adsorção em 105 kJ/mol é referente à porção de CO linear em Pd e os valores menores que 90 kJ/mol são referentes às espécies cloradas de Ru no catalisador. Os resultados para os catalisadores de 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂ sugerem que os catalisadores apresentam uma grande gama de sítios energeticamente homogêneos na superfície e que somente se diferem na região do calor de adsorção inicial, devido a uma contribuição do Pd no sólido bimetálico.

4.5 – Avaliação do Desempenho Catalítico

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para os desempenhos catalíticos dos catalisadores de 3%Ni/TiO₂, 2%Pd-1%Ni/TiO₂, 3%Ru/TiO₂, 2%Pd-1%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ti/TiO₂ na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol. As figuras abaixo representam a concentração do substrato e dos produtos formados em relação ao tempo. Esta representação permite visualizar a evolução da conversão de pentaclorofenol e a formação dos produtos para cada catalisador. A Figura 4.16 mostra as concentrações do consumo do substrato e da formação de produtos para o catalisador de 3%Ni/TiO₂.

O catalisador monometálico 3%Pd/TiO₂ em 3 horas de reação, Figura 3.11 no capítulo 3, mostra-se seletivo somente em fenol, enquanto que o 3%Ni/TiO₂ (Figura 4.16) apresenta seletividade em outros produtos (tetraclorofenol, diclorofenol, clorofenol e fenol)

ao longo da reação. A presença de intermediários produzidos pelo catalisador de 3%Ni/TiO₂ pode estar relacionado com a adsorção fraca do CO nesse sólido. Além disso, verifica-se um decréscimo lento na curva de consumo de pentaclorofenol para o catalisador 3%Ni/TiO₂.

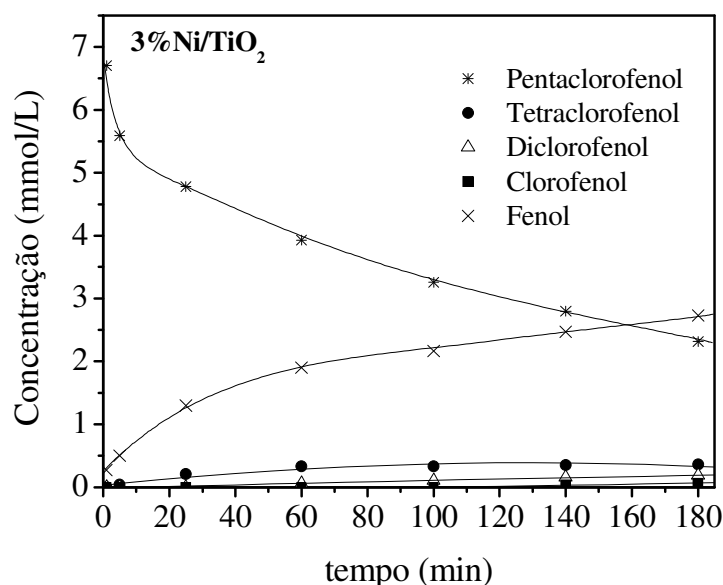


Figura 4.16: Concentração do reagente e dos produtos ao longo da reação para o catalisador de 3%Ni/TiO₂

A Figura 4.17 apresenta a evolução das concentrações de pentaclorofenol e dos produtos formados ao longo da reação para o catalisador bimetálico de 2%Pd-1%Ni/TiO₂. Pela Figura 4.17, observa-se que o catalisador de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ apresenta um comportamento muito semelhante ao sólido de 3%Pd/TiO₂ (Figura 3.11, capítulo 3). Ambos apresentam a formação de uma pequena quantidade de tetraclorofenol, que é convertido em fenol em aproximadamente 2 horas de reação. Comparando os sólido bimetálico de 2%Pd-1%Ni/TiO₂ com o catalisador monometálico de 3%Ni/TiO₂, verifica-se que o consumo do pentaclorofenol em relação ao tempo, para o sistema monometálico, é mais lento do que para o bimetálico. A presença de Pd no catalisador de Ni melhora o desempenho catalítico do catalisador e seletividade em fenol.

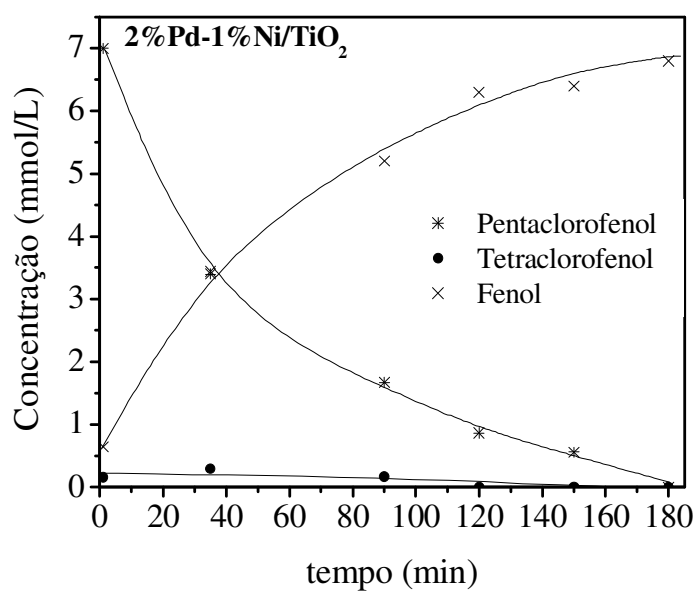


Figura 4.17: Concentração do reagente e dos produtos ao longo da reação para o catalisador 2%Pd-1%Ni/TiO₂

Os resultados de concentração por tempo para o catalisador de 3%Ru/TiO₂ estão apresentados na Figura 4.18.

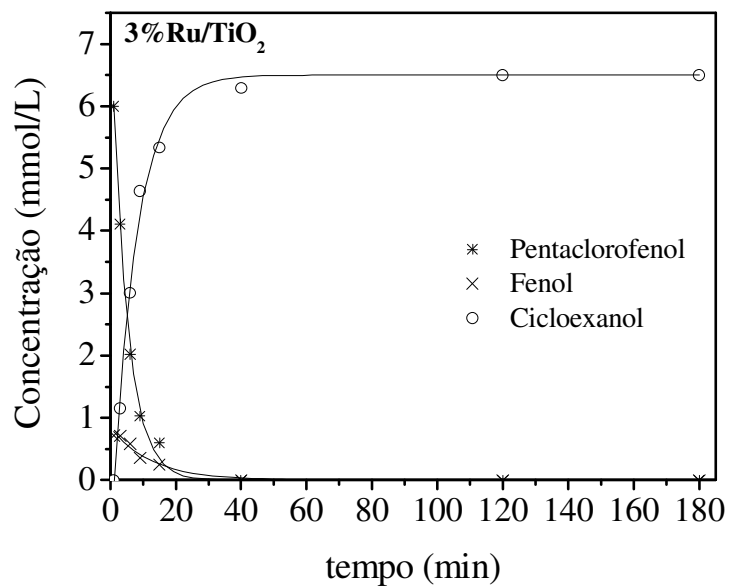


Figura 4.18: Concentração do reagente e dos produtos ao longo da reação para o catalisador de 3%Ru/TiO₂

Os resultados mostram que o Ru é altamente seletivo à produção do cicloexanol. Como pode se observar, o fenol é formado instantaneamente no momento em que se inicia a reação e, em poucos minutos, é todo convertido em cicloexanol, obtendo-se assim, um de rendimento total em cicloexanol e conversão total de pentaclorofenol, em 40 min. de reação.

No caso do catalisador bimetálico, 2%Pd-1%Ru/TiO₂, os resultados de concentração por tempo são apresentados na Figura 4.19.

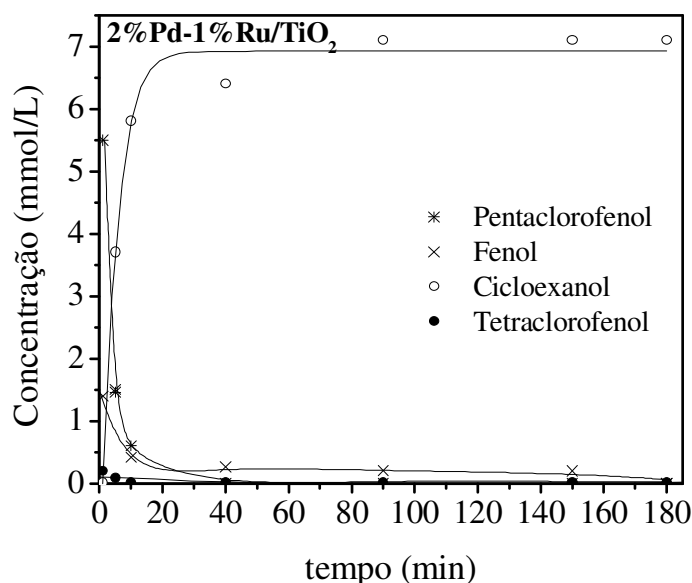


Figura 4.19: Concentração do reagente e dos produtos ao longo da reação para o catalisador de 2%Pd-1%Ru/TiO₂

Comparando o catalisador bimetálico de 2%Pd-1%Ru/TiO₂ com o monometálico de 3%Ru/TiO₂, observa-se que a conversão do substrato e a formação dos produtos seguem a mesma tendência. Os resultados para os catalisadores contendo Ru indicam que o comportamento catalítico do Ru é largamente preservado no catalisador bimetálico. Esse efeito pode ser explicado pela maior força de adsorção do CO sobre Ru em relação ao Pd, como demonstra os ensaios de FTIR de dessorção do CO. A presença do Ru no catalisador de Pd/TiO₂ torna o catalisador altamente seletivo para obtenção de cicloexanol, através da hidrogenação do anel benzênico. O pentaclorofenol é totalmente convertido em cicloexanol em apenas aproximadamente 20 min. de reação

Para o sistema 2%Pd-1%Ti/TiO₂, as curvas de concentrações por tempo estão apresentadas na Figura 4.20.

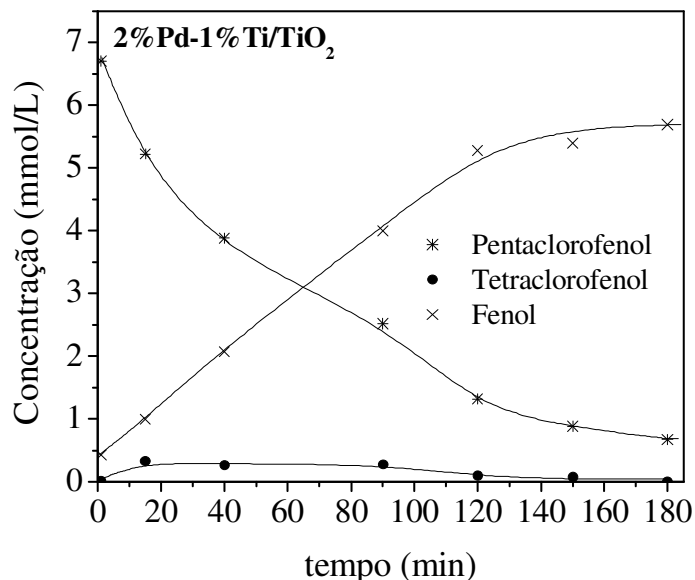


Figura 4.20: Concentração do reagente e dos produtos ao longo da reação para o catalisador 2%Pd-1%Ti/TiO₂

As curvas de concentração são bastante similares às dos sólidos de 3%Pd/TiO₂ e de 2%Pd-1%Ni/TiO₂, os quais mostram seletividade final em fenol depois de 3 h de reação. Os resultados sugerem que a Ti não apresenta influência sobre o consumo de pentaclorofenol e a formação dos produtos do catalisador de 3%Pd/TiO₂.

Comparando os sólidos monometálicos, 3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 3%Ru/TiO₂, (Figura 3.11, 4.16 e 4.18, respectivamente), verifica-se que a conversão do reagente e a formação dos produtos são muito distintos para ambos os sistemas. Portanto, os resultados indicam uma influência do metal no consumo do substrato e principalmente na formação dos produtos. Para os sistemas bimetálicos em estudo (2%Pd-1%Ru/TiO₂, 2%Pd-1%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ti/TiO₂), os resultados mostram que tanto a presença de Ni como a de Ti no catalisador de Pd, não altera muito o comportamento catalítico. Enquanto que a presença de Ru no catalisador aumenta a atividade catalítica na hidrodesscloração do pentaclorofenol, direcionando a elevada seletividade de fenol dos catalisadores de 3%Pd/TiO₂, 2%Pd-1%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ti/TiO₂, para a formação de cicloexanol.

A seguir, serão apresentados os gráficos de rendimento de fenol em conversão de pentaclorofenol para os sistemas catalíticos Pd-Ru, Pd-Ni e Pd-Ti. Com estas figuras será realizada uma análise do rendimento de fenol, para uma mesma conversão para todos os sistemas (isoconversão). O catalisador de 3%Pd/TiO₂ foi inserido em todas as figuras para facilitar a comparação entre o catalisador bimetalico e os monometálicos.

Os resultados de rendimento de fenol versus conversão de pentaclorofenol para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ são apresentados na Figura 4.21.

Comparando os catalisadores da Figura 4.21, observa-se que todos os sólidos (3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂), em conversão abaixo de 20%, apresentam um comportamento semelhante em relação ao rendimento de fenol.

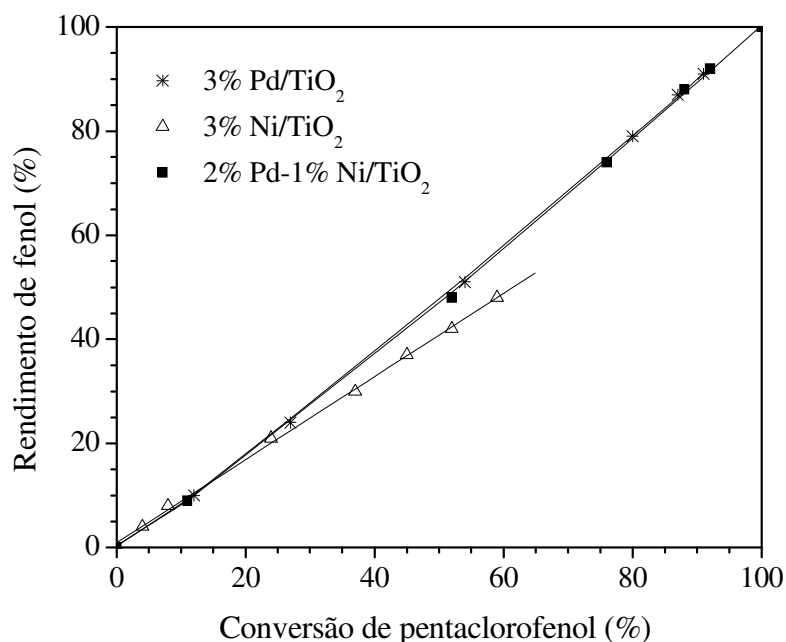


Figura 4.21: Rendimento de fenol em função da conversão de pentaclorofenol para os catalisadores 3%Pd/TiO₂, 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂

Os rendimentos de fenol ao longo da conversão do pentaclorofenol para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ são muito similares durante toda a reação. Os catalisadores de 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂, em condição de isoconversão de 40%, levam a rendimentos de fenol de 33% e 40%, respectivamente. Para isoconversão de 60%,

os rendimentos para os catalisadores 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ são de 50% e 60%, respectivamente. No entanto, o catalisador de 3%Pd/TiO₂ apresenta rendimentos de 40 e 60% para condições de isoconversão de 40 e 60 %, respectivamente. Os resultados indicam que não há um efeito do teor de Pd e da presença do aditivo Ni, em relação à seletividade nos catalisadores de 3%Pd/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂. Por sua vez, nos catalisadores de 3%Ni/TiO₂ e 3%Pd/TiO₂, estes mostram um efeito do metal na seletividade dos catalisadores.

A Figura 4.22 apresenta a evolução do rendimento de fenol em função da conversão de pentaclorofenol para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂, 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂.

Comparando os catalisadores de 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂ da Figura 4.22, verifica-se que o catalisador de 3%Ru/TiO₂, em condição de isoconversão de 40% e 60%, leva a rendimento de fenol de 12%. Já o catalisador de 2%Pd-1%Ru/TiO₂, em condição de isoconversão de 40% e 60% conduz a rendimento de fenol de 25%. Portanto, nesse caso os resultados sugerem que há um efeito do Pd sobre a seletividade dos catalisadores 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂ no rendimento de fenol.

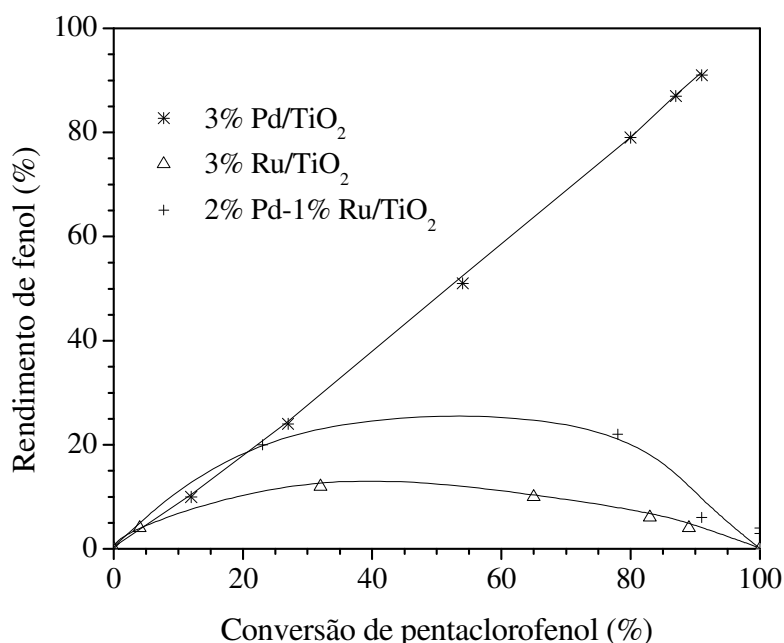


Figura 4.22: Rendimento de fenol em função da conversão de pentaclorofenol para os catalisadores de 3%Pd/TiO₂, 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂

A Figura para o catalisador de 2%Pd-1%Ti/TiO₂, encontra-se no Anexo II, Figura A2.4. Os resultados mostram que a presença de Ti não altera o rendimento do fenol ao longo da conversão.

A Tabela 4.7 apresenta os valores de rendimento de fenol ou cicloexanol (%), conversão de pentaclorofenol (%) e taxa inicial de consumo de pentaclorofenol (μmol de PCP/g_{cat}.min) obtidos depois de 3 h de reação.

Tabela 4.7 – Desempenho dos catalisadores em estudo após 3 h da reação hidrodesscloração do pentaclorofenol

Catalisador	-r₀ (μmol de PCP/g_{cat}.min)	R_{fenol} (%)	R_{cicloexanol} (%)	Conversão (%)
3%Pd/TiO ₂	280	91	0	91
3%Ni/TiO ₂	117	48	-	59
2%Pd-1%Ni/TiO ₂	280	100	-	100
3%Ru/TiO ₂	2.600	0	100	100
2%Pd-1%Ru/TiO ₂	4.400	0	100	100
2%Pd-1%Ti/TiO ₂	212	89	-	89

PCP = pentaclorofenol; -r₀ = atividade inicial; R_{fenol} = rendimento em fenol; R_{cicloexanol} = rendimento em cicloexanol.

O catalisador de 3%Ni/TiO₂ mostra um rendimento de fenol de 48%, numa conversão de 59% de pentaclorofenol depois de 3 h de reação. Já com o catalisador bimetalico 2%Pd-1%Ni/TiO₂, obteve-se um rendimento de fenol de 100% para conversão de 100% de pentaclorofenol após 3 h de reação. A presença de Pd no catalisador de Ni aumenta um pouco o rendimento de fenol e a conversão do pentaclorofenol. No caso do catalisador bimetalico de 2%Pd-1%Ti/TiO₂, este apresenta um rendimento de 89% de fenol em conversão de 89% de pentaclorofenol. Cabe observar, que esse sistema é muito parecido com o do catalisador monometalico de 3%Pd/TiO₂, tanto nos resultados obtidos

pelos ensaios de RTP e FTIR, como nos de reação. Esse resultado indica que a presença de Ti no catalisador de Pd, não altera o comportamento catalítico do sólido monometálico 3%Pd/TiO₂. Já para os catalisadores contendo Ru, 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂, os resultados mostram que esses sistemas apresentam um rendimento de 100% de cicloexanol para uma conversão de 100%, após 3 h de reação.

No que se refere à atividade catalítica dos sistemas em questão, observa-se, pelos dados da Tabela 4.9, que catalisador bimetalico de 2%Pd-1%Ti/TiO₂ apresenta uma taxa inicial de 212 μmol de PCP/g_{cat}.min. Para os sistemas com Ni, o maior valor da taxa inicial é para o bimetalico 2%Pd-1%Ni/TiO₂, 280 μmol de PCP/g_{cat}.min, o qual coincide com o valor para o catalisador monometálico de 3%Pd/TiO₂. O catalisador monometálico de 3%Ni/TiO₂ mostra uma taxa inicial de consumo de pentaclorofenol de 117 μmol de PCP/g_{cat}.min, cerca de duas vezes menor que o sólido bimetalico (280 μmol de PCP/g_{cat}.min). Os catalisadores de Ru apresentam uma taxa inicial muito maior em relação aos demais sistemas. Para o sólido de 3%Ru/TiO₂, o valor da taxa inicial de pentaclorofenol é 2.600 μmol de PCP/g_{cat}.min, enquanto para o bimetalico é de 4.400 μmol de PCP/g_{cat}.min. Como para o catalisador monometálico de 3%Pd/TiO₂, a taxa inicial é de 280 μmol de PCP/g_{cat}.min, os resultados indicam que a presença de Ru no catalisador Pd, aumenta expressivamente a taxa inicial da reação.

Conclusões

Os resultados obtidos no presente estudo confirmam as observações de que os catalisadores de Pd/TiO₂ são sistemas bastante promissores para a obtenção de fenol, por meio da hidrodescloração do pentaclorofenol. No entanto, a presença de Ru em catalisadores de Pd direciona a elevada seletividade de fenol do catalisador Pd/TiO₂ para a formação de cicloexanol.

A metodologia e o planejamento dos experimentos, empregados nos catalisadores Pd/TiO₂ para os testes catalíticos, possibilitaram ter um elevado grau de confiabilidade dos resultados obtidos, os quais evidenciam a existência de uma influência estatisticamente significativa do teor de Pd e da temperatura de redução do catalisador sobre o rendimento final de fenol.

De forma geral, o tratamento térmico de redução prejudica o desempenho catalítico dos catalisadores Pd/TiO₂, ainda que a temperatura 573 K. Para os catalisadores de Pd/TiO₂ reduzidos a 773 K, os resultados de FTIR da adsorção do CO indicam a presença de poucos sítios para a adsorção do CO, revelando a existência de um efeito forte de interação metal-suporte (SMSI). O catalisador 3%Pd/TiO₂, não calcinado e não reduzido, permite obter maiores valores para a seletividade de fenol, com uma atividade catalítica relativamente mais elevada. Para os catalisadores não calcinados e não reduzidos (0,6% Pd/TiO₂ e 3% Pd/TiO₂) os resultados indicam a existência de um efeito do teor de metal sobre a seletividade desses catalisadores. No entanto, para os sistemas calcinados e não reduzidos (0,6% Pd/TiO₂ C773NR e 3% Pd/TiO₂ C773NR), os resultados revelam que não há um efeito do teor de metal sobre a seletividade desses catalisadores.

Os resultados obtidos através das análises de EDX e XPS para o catalisador monometálico de paládio (3%Pd/TiO₂) indicam que não há perda de Pd nesse sólido, durante a reação, apesar de não ter sido submetido a tratamentos térmicos de ativação. Para o catalisador novo de 3%Pd/TiO₂, o perfil de RTP obtido indica a presença de PdCl₂, de forma que o paládio se encontraria no estado de Pd⁺², conforme confirmado pelos resultados de XPS e FTIR da adsorção do CO. Por sua vez, os resultados da caracterização por XPS, RTP e FTIR para esse catalisador 3%Pd/TiO₂ indicam que uma grande parte do paládio no estado Pd⁺² é reduzido a Pd⁰ durante a reação.

Na reação de hidrodesscloração catalítica do pentaclorofenol, o sistema bimetálico 2%Pd-1%Ti/TiO₂ apresenta um comportamento catalítico muito semelhante ao do sólido monometálico de 3%Pd/TiO₂. Os resultados da caracterização com as técnicas de RTP e FTIR também mostram resultados muito semelhantes para os catalisadores 3%Pd/TiO₂ e 2%Pd-1%Ti/TiO₂ revelando um efeito pouco marcante do Ti sobre o catalisador Pd/TiO₂, embora uma substituição parcial do Pd pelo Ti seja vantajosa.

No estudo da adição de Ni ao catalisador Pd/TiO₂, os resultados da caracterização com as técnicas de XPS, RTP e FTIR da adsorção do CO, indicam que no catalisador novo de 3%Ni/TiO₂ o Ni está presente na forma de NiCl₂. As análises de XPS e RTP revelam ainda que o Ni⁺² não é reduzido durante a reação. No caso do sistema bimetálico 2%Pd-1%Ni/TiO₂ a análise de XPS revela que o Pd é reduzido ao longo da reação, enquanto que o Ni permanece no estado catiônico. Portanto, em condições de reação, o Pd⁰ não é capaz de ativar a redução dos cátions de Ni, embora os ensaios de RTP revelam que o Pd pode facilitar a redução do Ni em temperaturas mais elevadas que a temperatura de reação. Na reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol, os catalisadores 3%Ni/TiO₂ e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ são ambos seletivos para a formação do fenol. Contudo, adição de Ni ao catalisador de Pd/TiO₂ melhora o rendimento em fenol.

Para o catalisador 3%Ru/TiO₂, as técnicas de RTP e FTIR indicam que antes da reação, praticamente todo o Ru se encontra na forma de cloreto de rutênio. Os espectros de FTIR da adsorção do CO mostram que o Ru é reduzido durante a reação, assim como no caso do Pd no 3%Pd/TiO₂. Na reação, o catalisador de 3%Ru/TiO₂ se mostra muito ativo e seletivo para a formação do cicloexanol. No caso do sistema bimetálico novo, de 2%Pd-1%Ru/TiO₂, os ensaios de dessorção do CO revelam que o Ru apresenta uma força de adsorção mais forte do que o Pd. O perfil de RTP para o catalisador novo de 2%Pd-1%Ru/TiO₂ mostra que a redução do Pd se torna mais difícil na presença de Ru, cuja a redução é facilitada pelo Pd. Os resultados da microcalorimetria da adsorção do CO, para ambos os catalisadores novos de 3%Ru/TiO₂ e 2%Pd-1%Ru/TiO₂, sugerem uma grande gama de sítios energeticamente homogêneos na superfície. O comportamento catalítico do catalisador 2%Pd-1%Ru/TiO₂ é muito semelhante ao do sistema monometálico de Ru. O catalisador 2%Pd-1%Ru/TiO₂ apresenta-se como sendo o mais ativo dentre todos os catalisadores do presente estudo, mostrando-se ainda muito seletivo para a formação do cicloexanol.

Sugestões para Próximos Trabalhos

Para a realização de trabalhos futuros, sugere-se a realização de um estudo da influência de aditivos como Ni, Fe e Co sobre o desempenho de catalisadores à base de paládio e rutênio, com vistas a explorar possíveis interações metal-metal. Considerando os resultados interessantes obtidos no presente trabalho com o sistema 2%Pd-1%Ru/TiO₂, propõe-se explorar a relação Pd/Ru sobre a seletividade fenol (Pd)/cicloexanol (Ru), variando a composição do catalisador. Uma questão interessante para um novo trabalho seria o estudo do papel do NaOH na desativação do catalisador. Outros pontos importantes podem ser esclarecidos por meio de um estudo comparativo entre catalisadores suportado em titânia e sistemas suportados em óxido não redutível, tais como o Al₂O₃. Seria interessante também comparação do suporte TiO₂ com suportes carbonosos (carvão ativo ou grafite). Nesses casos, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução poderá trazer importantes informações acerca dos efeitos induzidos pela interação metal-suporte.

Referências Bibliográficas

1 – FELIS, V., de BELLEFON, C., FOUILLUOX, P., SCHWICH, D. *Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water deppolution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.20, n.2, p.91-100, 1999.

2 – SHIN, E.J., KEANE, M.A. *Gas phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols using a supported nickel catalyst.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.18, p.241-250, 1998.

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

4 – NASCIMENTO, N. R., NICOLA, S. M. C., REZENDE, M. O. O., OLIVEIRA, T. A., OBERG, G. *Pollution by hexachlorobenzene and pentachlorophenol in the coastal plain of São Paulo state, Brazil.* **Geoderma**, v.121, n.3-4, p.221-232, 2004.

5 – KAO, C.M., CHAI, C.T., LIU, J.K., YEH, T. Y., CHEN, K.F., CHEN S.C., *Evaluation of natural and enhanced PCP biodegradation at a former pesticide manufacturing plant,* **Water Research**, v. 38, p. 663, 2004.

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

7 - HICHTMAN, M. L., SPACKMAN, R. A., ROSS, N. C., AGRA, C. *Disposal methods for chlorinated aromatic waste.* **Chem. Soc. Rev.**, v.24, n.6, p.423-430, 1995.

8 - SHIN, E., KEANE, M. A. *Detoxification of dichlorophenols by catalytic hydrodechlorination using a nickel/silica catalyst.* **Chem. Eng. Sci.**, v.54, n.8, p.1109-1120, 1999.

9 - YUAN, G., KEANE, M.A. *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over carbon supported palladium: An evaluation of tranport limitations.* **Chem. Eng. Sci.**, v.58, n.2, p.257-267, 2003.

10 – LEGAWIEC-JARZYNA, M., SREBOWATA, A., JUSZCZYK, W., KARPINSKI, Z. *Hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane (CFC-12) on Pd-Pt/Al₂O₃ Catalysts.* **Catalysis Today**, v.88, p.93-101, 2004.

11 – KIM, P., KIM, H., JOO, B. J., KIM, W., SONG, K.I, YI, J. *Effect of nickel precursor on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalysts in the hydrodechlorination of 1,1,2 – trichloroethane.* **J. of Molecular Catalysis A: Chem.**, v.256, p.178-183, 2006.

12 - KALNES, T. N., JAMES, R. B. *Catalytic hydrogenation and recycle of organic waste streams.* **Environ. Prog.**, v.7, n.3, p.185-191, 1988.

13 - MARTINO, M., ROSAL, R., SASTRE, H., DÍEZ, F. V. *Hydrodechlorination of dichloromethane, trichloromethane, trichloroethylene and tetrachloroethylene over a sulfided Ni/Mo- γ -alumina catalyst.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.20, n.4, p.301-307, 1999.

14 - ANWER, M. K., SHERMAN, D. B., RONEY, J. G., SPATOLA, A. F. *Applications of ammonium formate catalytic transfer hydrogenation. 6. analysis of catalyst, donor quantity and solvent effects upon the efficacy of dechlorination.* **J. Org. Chem.**, v.54, n.6, p.1284-1289, 1989.

15 - HOKE, J. B., GRAMICCIONI, G. A., BALBO, E. N. *Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.1, n.4, p.285-296, 1992.

16 - YUAN, G., KEANE, M. A. *Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C.* **J. Catal.**, v.225, n.2, p.510-522, 2004.

17 – POZAN, S.G., BOZ, I., *Catalytic hydrodechlorination of 2,4 – dichlorophenol on Pd/Rh/C Catalysts,* **Journal of Hazardous Materials**, v.136, n.3, p.917-921, 2006.

18 - VAIDYA, P. D., MAHAJANI, V. V. *Studies in hydrotreatment as a unit process to destroy 4-chlorophenol in aqueous stream over Ru-Pd/TiO₂ catalyst.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.51, n.1, p.21-31, 2004.

19 - UKISU, Y., KAMEOKA, S., MIYADERA, T., *Rh-based catalysts for catalytic dechlorination of aromatic chloride at ambient temperature.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.18, p.273-279, 1998.

20 – UKISU, Y., KAMEOKA, S., MIYADERA, T., *Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: Approach to practical use.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.27, n.2, p.97-104, 2000.

21 - SILVA, José Wilson da., *Tratamento de resíduos organoclorados tóxicos: Avaliação das condições experimentais para a hidrodesscloração do pentaclorofenol com catalisadores de paládio*. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

22 – DESENVOLVIMENTO: MINISTÉRIO DE DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR: *Brasil assim a a convenção de Estocolmo sobre poluentes orgânicos persistentes*, Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/secex/gls/noticias/20020523>>, Acesso em: 03/02/2006.

23 – GREENPEACE: *Uma estratégia para uma América Latina livre de substâncias tóxicas*, Disponível em: <<http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/factpops.pdf> >, Acesso: 01/02/2006.

24 – POPs – *O que são e para que servem*: Disponível em: <<http://www.escolasverdes.org/pops/POPs/index.html> >, Acesso em: 03/02/2006.

25 – GREENPEACE: *Poluentes Orgânicos Persistentes* Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br/toxicos.php?conteudo_id=818&sub_campanha=O&img=15 >, Acesso em: 03/02/2006.

26 – GREENPEACE, Disponível em: <<http://www.greenpeace.org.br/pdf/poluentes.pdf> >, Acesso em: 03/02/2006.

27 – SUCEN: *Praguicidas*, Disponível em: <http://www.sucen.sp.gov.br/docs_tec/segurana/cap11pra.pdf >, Acesso em: 07/02/2006.

28 – “Organoclorados: Um problema de saúde pública” , Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/asoc/v7n2/24690.pdf> >, Acesso: 23/01/2006.

29 – Revista Eletrônica de ciência: USP – Universidade de São Paulo, *Fim de doze poluentes orgânicos*, <http://www.cdcc.sc.usp.br/ciencia/artigos/art_05/fimpoluyente.html>, Acesso: 03/02/2006.

30 - METCALF, R. L. *A centaurry of DDT*. **J. Agr. Food Chem.**, v.21, n.4, p.511-519, Jul./Aug. 1973.

31 - UNITED STATES' ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 16 Set. 2004.

32 - BRASIL. Portaria Interministerial nº 019, de 29 de Janeiro de 1981. *Proíbe a implantação de processos que tenham como finalidade a produção de PCBs; proíbe o uso e comercialização de PCBs. Proíbe o uso de organoclorados destinados à agropecuária.* Ministérios do Interior, da Indústria e do Comércio e das Minas e energia, Brasília, DF.

33 - BRASIL. Portaria nº 329, de 02 de Setembro de 1985. *Proibiu a comercialização de inseticidas organoclorados no país, com exceção de iscas para formigas (Aldrin) e em campanha de saúde pública (DDT e BHC).* Ministério da Agricultura, Brasília, DF.

34 - SUPERINTENDÊNCIA DE CONTROLE DE ENDEMIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (SUCEN). *Segurança em controle químico de vetores - Capítulo I, parte I: Praguicidas.* Disponível em:

<http://www.sucen.sp.gov.br/docs_tec/seguranca/cap11pra.pdf>, Acesso em: 16 Set. 2004.

35 - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (Ed.). *Manual de preservação de madeiras.* São Paulo: IPT, 2 v., 1986. 708p.

36 - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Proc. 02/0011/6: *Licença de funcionamento para a Rhodia Indústrias Químicas e Têxteis operar fábrica de pentaclorofenol e pentaclorofenato de sódio.* Parecer técnico 0012/77-URST. Cubatão, 25 jun. 1977.

37 - FREIRE, S.R., PELEGRINI, R., KUBOTA, T., L., DURÁN, N., *Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas, Química Nova*, v.23, n.4, p.504-511, 2000.

38 - SUPERINTENDÊNCIA DE CONTROLE DE ENDEMIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (SUCEN). *Segurança em controle químico de vetores - Capítulo I, parte I: Praguicidas.* Disponível em:

<http://www.sucen.sp.gov.br/docs_tec/seguranca/cap11pra.pdf>, Acesso em: 16 Set. 2004.

39 - *A problemática das áreas contaminadas em São Paulo*, Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/destaque/cadastro_areas_contaminadas.html>, Acesso em: 03/02/2006.

40 - CETESP: *Relação de Áreas Contaminadas* – Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas_contaminadas/realacao_areas.asp>, Acesso em: 03/12/2006.

41 - GREENPEACE: *Contaminação em Paulínia por Aldrin, Dieldrin, Endrin e outros compostos tóxicos produzidos e descartados pela Shell do Brasil S.A.*, Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/relatorio_shell_gp1.doc>, Acesso: 03/02/06.

42 - *Idec pede Proibição total de Agrotóxico Cancerígeno*, Disponível em: <<http://www.portalpopular.org.br/amazonia2004/meio-ambiente/meio-ambiente-51.html>> , Acesso 03/02/2006.

43 – *Idec quer proibir uso do "pó da China" no Brasil*, Disponível em: <<http://agirazul.com.br/a2/a2/00000201.html>>, Acesso em 03/02/2006.

44 - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Relação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo*, Outubro de 2003. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp>. Acesso em 16 Set. 2004.

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

46 – COSTNER, P., LUSCOMBE, D., SIMPSON, M. *Technical criteria for the destruction of stockpiled persistent organic pollutants*. Greenpeace International Science Unit, 1998. ISBN: 90-73361-47-8. Disponível em: <<http://archive.greenpeace.org/toxics/reports/alttech2.pdf>>. Acesso em: 16/12/2006.

47 - MATATOV-MEYDAL, Y., SHEINTUCH, M. *Hydrotreating processes for catalytic abatement of water pollutants*, **Catalysis Today**, v. 75, p. 63-67, 2002.

48 – ARAMENDÍA, M.A, BORÁU, V., GARCÍA, I.M., JIMÉNEZ, C., LAFONT, F., MARINAS, A., MARINAS, J.M., URBANO, F.J., *Influence of the reaction conditions and catalytic properties on the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts: activity and deactivation*, **Journal of Catalysis**, v.187, p.392-399, 1999.

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

50 - FRIMMEL, J., ZDRAZIL, M. *Comparative Study of Activity and Selectivity of Transition Metal Sulfides in Parallel Hydrodechlorination of Dichlorobenzene and Hydrodesulfurization of Methylthiophene*. **J. Catal.**, v.167, n.1, p.286-295, 1997.

51 – COQ, B., HUB, S., FIGUÉRAS, F., TOURNIGANT, D., *Conversion under hydrogen of dichlorodifluoromethane over bimetallic palladium catalysts*, **Appl. Catalysis A: General**, v. 101, p. 41-50, 1993.

52 - BONAROWSKA, M., MALINOWSKI, A., KARPINSKI, Z., *Hydrogenolysis of C-C and C-Cl bonds by Pd-Re/Al₂O₃ catalysts*, **Appl. Catalysis A: General**, v.188, p.145-154, 1999.

53 - YUAN, G., KEANE, M. A. *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K*. **Catal. Commun.**, v.4, n.4, p.195-201, 2003.

54 – YUAN G., KEANE, A.M., *Catalyst deactivation during the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over supported Pd: influence of the support*, **Catalysis Today**, v.88, p.27-36, 2003.

55 - COQ, B., COGNION, J. M., FIGUÉRAS, F., TOURNIGANT, D. *Conversion under hydrogen of dichlorodifluoromethane over supported palladium catalysts*. **Journal of Catalysis**, v.141, n.1, p.21-33, 1993.

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

57 – URBANO, F. J., MARINAS, J. M. *Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts*. **J. Mol. Catal. A:Chem.**, v.173, n.1-2, p.329-345, 2001.

58 - CHOI, H. C., CHOI, S. H., YANG, O. B., LEE, J. S., LEE, K. H., KIM, Y. G., *Hydrodechlorination of carbon tetrachloride over Pt/MgO*. **Journal of Catalysis**, v.161, n.2, p.790-797, 1996.

59 - IMMARAPORN, B., YE, P., GELLMAN, A. J. *Chlorofluorocarbon dechlorination on Pd (111): Effect of chlorine stoichiometry.* **J. Catal.**, v.223, n.1, p.98-103, 2004.

60 - KIM, D. I., ALLEN, D. T. *Catalytic hydroprocessing of chlorinated olefins.* **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, n.8 p.3019-3029, 1997.

61 - BALKO, E. N., PRZYBYLSKI, E., von TRENTINI, F. *Exhaustive liquid-phase catalytic hydrodehalogenation of chlorobenzenes.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.2, n.1, p.1-8, 1993.

62 - ESTELLÉ, J., RUZ, J., CESTEROS, Y., FERNÁNDEZ, R., SALAGRE, P., MEDINA, F., SUEIRAS, J. *Surface structure of bulk nickel catalysts, active in the gas-phase hydrodechlorination reaction of aromatics.* **J. Chem. Soc. Far. Trans.**, v.92, n.15, p.2811-2816, 1996.

63 - KEANE, M. A., PINA, G., TAVOULARIS, G. *The Catalytic hydrodechlorination of mono-, di-, and trichlorobenzenes over supported nickel.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.48, n.4, p.275-286, 2004.

64 - ANJU, Y., MOCHIDA, I., YAMAMOTO, H., KATO, A., SEIYAMA, T. *The dehalogenation of haloalkanes on SiO₂-supported metals.* **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v.45, n.8, p.2319-2323, 1972.

65 - ZHANG, W-X., WANG, C-B., LIEN, H-L., *Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles,* **Catalysis Today**, v.40, p.387-395, 1998.

66 - BERRY, F. J., SMART, L. E., SAI PRASAD, P. S., LINGAIAH, N., KANTARAO, P. *Microwave heating during catalyst preparation: influence on the hydrodechlorination activity of alumina-supported palladium-iron bimetallic catalysts.* **Appl. Catal. A: Gen.**, v.204, n.2, p.191-201, 2000.

67 - RENOUPREZ, A., FAUDON, J. F., MASSARDIER, J., ROUSSET, R. R., DELICHERE, P., BERGERET, G. *Properties of supported Pd-Ni catalysts prepared by coexchange and organometallic chemistry.* **J. Catal.**, v.170. n.1, p.181-190, 1997.

68 - SIMAGINA, V., LIKHOLOBOV, V., BERGERET, G., GIMENEZ M.T., RENOUPREZ, A., *Catalytic hydrodechlorination of hexachlorobenzene on carbon supported Pd-Ni bimetallic catalysts*, **Appl. Catalysis B: Envir.**, v.40, p.293-304, 2003.

69 - MALINOWSKI, A., JUSZCZYK, W., PIELASZEK, J., BONAROWSKA, M., WOJCIECHOWSKA, M., ZARPINSKI, Z. *Magnesium fluoride as a catalytic support in hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12)*. **Chem. Commun.**, v.8, p.685-686, 1999.

70 - SHINDLER, Y., MATATOV-MEYAL, Y., SHEINTUCH, M., *Wet hydrodechlorination of p-chlorophenol using Pd supported on an activated carbon cloth*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.40, p.3301-3308, 2001.

71 - KOVENKLIOGLU, S., CAO, Z., SHAH, D., FARRAUTO, R. J., BALKO, E. N. *Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastewater*. **AIChE J.**, v.38, n.7, p.1003-1012, 1992.

72 - BANSAL, R. C., DONNET, J. B., STOECKLI, F. *Active carbon*. New York: Marcel Dekker, 1988. p.482.

73 - KAWABATA T., ATAKE, I., OHISHI, Y., SHISHIDO, T., TIAN, Y., TAKAKI, K., TAKEHIRA, K., *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of ary chlorides over Pd-Al-MCM-41 catalyst*, **Appl. Catalysis B: Envir.**, v.66, p.151-160, 2006.

74 - SIMAKOVA, I. L., SEMIKOLENOV, V. A. *Study of the principles of liquid-phase hydrodechlorination of organochlorine compounds on a Pd/C catalyst*. **Kinet. Catal.**, v.32, n.4, p.892-895, 1991.

75 - LÓPEZ, E., ORDÓÑEZ, S., DÍEZ, V., *Deactivation of Pd/Al₂O₃ catalyst used in hydrodechlorination reactions: Influence of the nature of organochlorinated compound and hydrogen chloride*, **Appl. Catalysis B: Envir.**, v. 62, p.57-65, 2006.

76 - CROSBY. G.D., *Environmental chemistry of pentachlorophenol*, **Pure & Appl. Chem.**, v.53, p.1051-1080, 1981.

77 - RODRIGUEZ, J.G., LAFUENTE, A., *A new advanced method for heterogeneous catalysed dechlorination of 1,2,3-, 1,2,4- and 1,3,5-trichlorobenzenes in hydrocarbon solvent*, **Tetrah. Lett.**, v.52, p.9645-9647, 2002.

78 – SAJIKI, H., KUME, A., HATTORI, K., HIROTA, K. *Mild and general procedure for Pd/C-catalysed hydrodechlorination of aromatics chlorides.*, **Tetrah. Lett.**, v.43, n.40, p.7247-7250, 2002.

79 – SCHREIER, C.G., REINHARD, M. *Hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen for the treatment of contaminated water*, **Chemosphere.**, v.31, n.6, p.3475-3487, 1995.

80 - MORRISSON, R. T., BOYD, R. N. *Organic chemistry*. 6. ed. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall International, 1992. p.893-900.

81 – ZHANG, Y.P., LIAO, S.J., XU, Y. *Highly active polymer anchored palladium catalyst for the hydrodehalogenation of organic halides under mild conditions*, **Tetrah. Lett.**, v.35, n.26, p.4599-4602, 1994.

82 - GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. 2. ed. Oxford: Butterworth & Heineman, 1997. p.1144-1172.

83 - ROBERTS, G. W. *The influence of mass and heat transfer on the performance of heterogeneous catalysts in gas/liquid/solid systems*. In: *Catalysis in Organic Synthesis*. RYLANDER, P. N., GREENFIELD, H. (Ed.). New York: Academic Press, 1976. p.1-48.

84 - FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. p.352.

85 - KOROS, R. M., NOWAK, E. J. *A Diagnostic Test of the kinetic regime in a packed bed reactor*. **Chem. Eng. Sci.**, v.22, n.3, p.470, 1967.

86 - MEARS, D. E. *Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors*. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v.10, n.4, p.541-547, 1971.

87 - MADON, R. J., BOUDART, M. *Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions*. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v.21, n.4, p.438-447, Nov. 1982.

88 - COQ, B., FERRAT, G., FIGUÉRAS, F. *Conversion of chlorobenzene over palladium and rhodium catalysts of widely varying dispersion*. **J. Catal.**, v.101, n.2, p.434-445, 1986.

89 - WEISS, A. H., KRIEGER, K. A. *Hydrodechlorination kinetics and reaction mechanisms*. **J. Catal.**, v.6, n.2, p.167-185, 1966.

90 - SCHUT, C., REINHARD, M. *Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.18, n.3-4, p.215-221, 1998.

91 - MARS, P., van KREVELEN, D.W. *Chem. Eng. Sci. Special Suppl.*, v.3, p.41, 1954.

92 - CHEN, N., RIOUX, R. M., RIBEIRO, F. H. *Investigation of reactions steps for the hydrodechlorination of chlorine-containing organic compounds on Pd catalysts*. **J. Catal.**, v.211, n.1, p.192-197, 2002.

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

94 - CHANG, C., REO, C. M., LUND, C. R. F. *The effect of a membrane reactor upon catalyst deactivation during hydrodechlorination of dichloromethane*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.20, n.4, p.309-317, 1999.

95 - TAVOULARIS, G., KEANE, M. A. *Gas phase catalytic dechlorination and hydrodechlorination of aliphatic and aromatic systems*. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v.142, n.2, p.187-199, 1999.

96 - MENINI, C., PARK, C., SHIN, E., TAVOULARIS, G., KEANE, M. A. *Catalytic hydrodehalogenation as a detoxification methodology*. **Catal. Today**, v.62, n.4, p.355-366, 2000.

97 - OCAL, M., MACIEJEWSKI, M., BAIKER, A. *Conversion of CCl_2F_2 (CFC-12) in the presence and absence of H_2 on sol-gel derived $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts*. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.21, n.4, p.279-289, 1999.

98 - MOON, D. J., CHUNG, M. J., PARK, K. Y., HONG, S. I. *Deactivation of Pd catalysts in the hydrodechlorination of chloropentafluoroethane*. **Appl. Catal. A: Gen.**, v.168, n.1, p.159-170, 1998.

99 - MURTHY, K. V., PATTERSON, P. M., JACOBS, G., DAVIS, B. H., KEANE, M. A. *An Exploration of activity loss during hydrodechlorination and hydrodebromination over Ni/SiO_2* . **J. Catal.**, v.223, n.1, p.74-85, 2004.

100 - FORNI, P., PRATI, L., ROSSI, M. *Catalytic Dehydrohalogenation of polychlorinated biphenyls. Part II: Studies on a continuous process.* **Appl. Catal. B: Environ.**, v.14, n.1-2, p.49-53, 1997.

101 - ARAMENDÍA, M. A., BORÁU, V., GARCÍA, I. M., JIMÉNEZ, C., LAFONT, F., MARINAS, A., MARINAS, J. M., URBANO, F. J. *Liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts: Influence of HCl formation and NaOH addition.* **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v.184, n.1-2, p.237-245, 2002.

102 – MOURA, A.G., *Influência do titânio em catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno.* Campinas(SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1988, Dissertação de Mestrado.

103 – MOURA, A.G. Campinas(SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004, Tese (Doutorado).

104 – SALES, A.E., JOVE, J., MENDES, J.M., BOZON-VERDURAZ, F., *Palladium, Palladium-Tin, and Palladium-Silver catalysts in the selective hydrogenation of hexadienes: TPR, Mossbauer, and Infrared studies of adsorbed CO,* **Journal of Catalysis**, v.195, p.88-95, 2000.

105 – WANG, C-B., LIN, H-K., HO, C-M., *Effects of the addition of titania on the thermal characterization of alumina-supported palladium,* **J. Mol. Catalysis A: Chem.**, v.180, p.285-291, 2002.

106 – KRISHNANKUTTY N., VANNICE A. M., *The effect of pretreatment on Pd/C catalysts,* **Journal of Catalysis**, v.155, p.312-326, 1995.

107 – OZKAN S.U., KUMTHEKAR, W.M., KARAKAS, G., *Characterization and temperature-programmed studies over Pd/TiO₂ catalysts for NO reduction with methane,* **Catalysis Today**, v.40, p.3-14, 1998.

108 - BELVER C., LÓPEZ-MUNOZ J. M., CORONADO M.J., SORIA J., *Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors,* **Applied Catalysis B: Environmental**, v.46, p.497-509, 2003.

109 - JUSZCZYK W., KARPINSKI Z., RATAJCZYKOWA I., STANASIUK Z., ZIELINSKI J., *Characterization of supported palladium catalysts*, **Journal of Catalysis**, v.120, p.68-77, 1989.

110 – DANIELL W., LANDES H., FOUAD N.E., KNOZINGER H., *Influence of pretreatment atmosphere on the nature of silica-supported Pd generated via decomposition of Pd(acac)₂: an FTIR spectroscopic study of adsorbed CO*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.178, p.211-218, 2002.

111 – GUERRERO-RUIZ A., YANG S., XIN Q., MAROTO-VALIENTE A., BENITO-GONZALEZ M., RODRÍGUEZ-RAMOS I., *Comparative study by infrared spectroscopy and microcalorimetry of the CO adsorption over supported palladium catalysts*, **Langmuir**, v.16, p.8100-8106, 2000.

112 – YANG S., MAROTO-VALIENTE A., BENITO-GONZALEZ M., RODRÍGUEZ-RAMOS I., GUERRERO-RUIZ A., *Methane combustion over supported palladium catalysts I. Reactivity and active phase*, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.28, p.223-233, 2000.

113 – MAROTO-VALIENTE A., RODRÍGUEZ-RAMOS I., GUERRERO-RUIZ A., *Determination of the surface states of metallic clusters supported on alumina using microcalorimetry of CO adsorption*, **Thermochimica Acta**, v.379, p.195-199, 2001.

114 – PITCHON V., PRIMET M., PRALIAUD H., *Alkali addition to silica-supported palladium: infrared investigation of the carbon monoxide chemisorption*, **Applied Catalysis**, v.62, p. 317-334, 1990.

115 – GRAVELLE-RUMEAU-MAILLOT M., PITCHON V., MARTIN A.G., PRALIAUD H., *Complementary study by calorimetry and infrared spectroscopy of alkali metal doped Pd/SiO₂ solids: Adsorption of hydrogen and carbon monoxide*, **Applied Catalysis A: General**, v.98, p.45-59, 1993.

116 - DUPLAN L.J., PRALIAUD H., *Infrared determination of the accessible metallic surface of supported palladium containing ceria*, **Applied Catalysis**, v.67, p. 325-335, 1991.

117 – HICKS F. R., YEN Q. BELL T.A., *Effects of metal-support interactions on the chemisorption of H₂ and CO on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃*, **Journal of Catalysis**, v.89, p.498-510, 1984.

118 – VALIENTE-MAROTO A., Madrid-Espanha: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, 2002, Tesis Doctoral.

119 – BRADSHAW M.A. AND HOFFMANN M.F., *The chemisorption of carbon monoxide on palladium single crystal surfaces: IR spectroscopic evidence for localised site adsorption*, **Surface Science**, v.72, p. 513-535, 1978.

120 – LI Y., XU B., FAN Y., FENG N., QIU A., JIE HE M.J, YANG H., CHEN Y., *The effect of titania polymorph on the strong metal-support interaction of Pd/TiO₂ catalysts and their application in the liquid phase selective hydrogenation of long chain alkadienes*, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.216, p.107-114, 2004.

121 – TAUSTER J.S., FUNG C.S, GARTEN L.R., *Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂*, **Journal of the American Chemical Society**, v.100, n.1, p. 170-175, 1978.

122 – SHEU L.L. AND SACHTLER H.M.W., *Detection by CO-FTIR of incipient metal-support interaction in Rh/SiO₂ am Pd/TiO₂*, **Journal of Molecular Catalysis**, v.81, p.267-278, 1993.

123 – BOWKER M., STONE P., MORRALL P., SMITH R., BENNETT R., PERKINS N., KVEN R., PANG C., FOURRE E., HALL M., *Model catalyst studies of the strong metal-support interaction: Surface structure identified by STM on Pd nanoparticles on TiO₂ (110)*, **Journal of Catalysis**, v.234, p. 172-181, 2005.

124 – DROPSCH H. AND BAERNS M., *CO adsorption on supported Pd catalysts studied by adsorption microcalorimetry and temperature programmed desorption*, **Applied Catalysis A: General**, v.158, p.163-183, 1997.

125 - KUNG S.K. AND McBRIDE B.M., *Bonding of chlorophenols on iron and aluminum oxides*, **Environnmental Sciencie Technol.**, v.25, p. 702-709, 1991.

126 – BANDARA J., MIELCZARKI A.J., KIWI J., *I. Adsorption mechanism of chlorophenols on iron oxides, titanium oxide and aluminum oxide as detected by infrared spectroscopy*, **Applied Catalysis B: Environmental**, v.34, p.307-320, 2001.

127 – GUERRERO-RUIZ A., MAROTO-VALIENTE A., CERRO-ALARCÓN M., BACHILLER-BAEZA B., RODRÍGUES-RAMOS I, *Surface properties of supported metallic clusters as determined by microcalorimetry of CO chemisorption*, **Topics in Catalysis**, v.19, p.303-311, 2002.

128 – HADJIIVANOV K., LAVALLEY J.-C., LAMOTTE J., MAUGÉ F., SAINT-JUST J., CHE M., *FTIR study of CO interaction with Ru/TiO₂ catalysts*, **Journal of Catalysis**, v.176, p.415-425 1998.

129 – Zonetti, P.C., *Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores Ru/CeO₂: Efeitos do tratamento térmico*, 2003, Dissertação de Mestrado.

130 - BLACKMOND, G.D. AND KO I.E., *Structural sensitivity of CO adsorption and H₂/CO coadsorption on Ni/SiO₂ catalysts*, **Journal of Catalysis**, v.96, p. 210-221, 1985.

131 – KUBELKOVÁ L. AND NOVÁKOVÁ J., *Characterization of nickel species at Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption*, **Applied Catalysis A: General**, v.95, p.87-101, 1993.

132 – PERI, B.J., *Infrared studies of Ni held at low concentrations on alumina supports*, **Journal of Catalysis**, v.86, p.84-94, 1984.

133 – DAMYANOVA S., DAZA L., FIERRO G.L.J., *Surface and catalytic properties of lanthanum-promoted Ni/sepiolite catalysts for styrene hydrogenation*, **Journal of Catalysis**, v.159, p.150-161, 1996.

134 - HADJIIVANOV K AND VAYSSILOV N.G., *Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule*, **Adv. Catalysis**, v.47, p.307-511, 2002.

135 - PLATERO E.E. , SCARANO D., ZECCHINA A., MENEGHINI G., DE FRANCESCHI R., *Highly sintered nickel oxide: surface morphology and FTIR investigation of CO adsorbed at low temperature*, **Surface Science**, v.350, p.113-122, 1996.

136 - YOSHINOBU J., BALLINGER H.T., XU.Z., JANSCH J.H., ZAKI I.M., XU.J., YATE T.J., *Ultraviolet photodesorption of CO from NiO as measured by infrared spectroscopy*, **Surface Science**, v.255, p.295-302, 1991.

137 - MAROTO-VALIENTE A., CERRO-ALARCÓN M., GUERRERO-RUIZ A., RODRÍGUEZ-RAMOS I., *Effect of the metal precursor on the surface site distribution of Al₂O₃-supported Ru catalysts: catalytic effects on the n-butane/H₂ test*, **Applied Catalysis A: General**, v.283, p:23-32, 2005.

138 - YOKOMIZO H.G., LOUIS C., BELL T.A , *An infrared study of CO adsorption on reduced and oxidized Ru/SiO₂*, **Journal of Catalysis**, v.120, p.1.14, 1989.

139 – ROBBINS L.J., *Chemistry of supported Ru: CO-induced oxidation of Ru at 310K*, **Journal of Catalysis**, v.115, p.120-131, 1989.

140 - CHEN H-W., ZHONG Z., WHITE M.J., *CO chemisorption on Ru/SiO₂: the influence of coadsorbates*, **Journal of Catalysis**, v.90, p.119-126, 1984.

141 – RIGUETTO A.B., BUENO C.M.J., PETROV L., MARQUES P.M.C., *An infrared study of CO adsorption on silica-supported Ru-Sn catalysts*, **Spectrochimica acta Part A**, v.59, p.2141-2150, 2003.

142 – PRAIRIE R.M., RENKEN A., HICHFIELD G.J., THAMPI R.K., GRATZEL M., *A Fourier transform infrared spectroscopic study of CO₂ methanation on supported ruthenium*, **Journal of Catalysis**, v.129, p.130-144, 1991.

143 – KOBAYASHI M. AND SHIRASAKI T., *The chemisorption of CO on ruthenium metals and ruthenium-silica catalysts*, **Journal of Catalysis**, v.28, p.289-295, 1973.

144 - DERROUICHE S., BIANCHI D., *Heats of adsorption of the linear and bridged CO species on a Ni/Al₂O₃ catalysts by using the AEIR method*, **Applied Catalysis A: General** v.313, p.208-217, 2006.

145 - SPIEWAK E.B., DUMESIC A.J., *Microcalorimetric measurements of differential heats of adsorption on reactive catalyst surface*, **Thermochimica Acta**, v.290, p.43-53, 1996.

146 – CERRO-ALARCÓN M., BACHILLER-BAEZA B., GUERRERO-RUIZ A., RODRÍGUEZ-RAMOS I., *Effect of the reduction-preparation method on the surface states and catalytic properties of supported-nickel particles*, **Journal of Molecular Catalysis A: General**, v.258, p.221-230, 2006.

147 - CERRO-ALARCÓN M., MAROTO-VALIENTE A., RODRÍGUEZ-RAMOS I., GUERRERO-RUIZ A., *Surface sites on carbon-supported Ru, Co and, Ni nanoparticles as determined by microcalorimetry of CO adsorption*, **Thermochimica Acta**, v.434, p.100-106, 2005.

ANEXO I

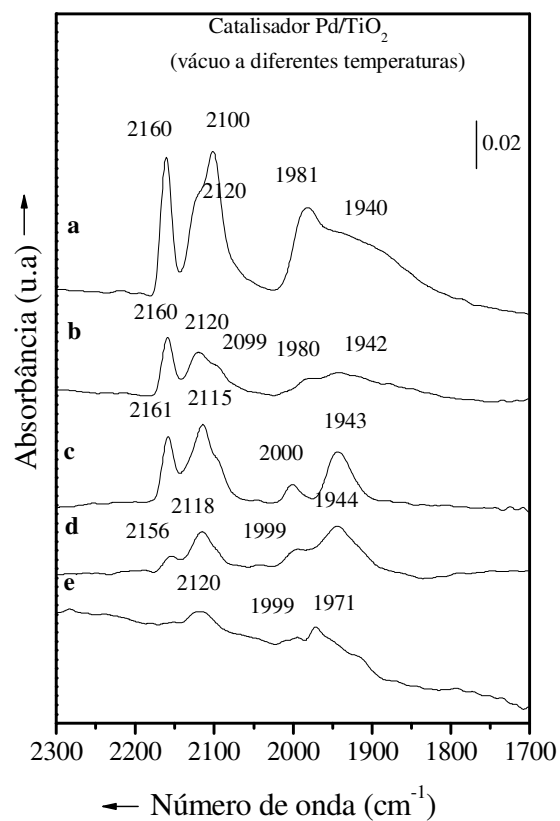


Figura A1.1: Espectros de infravermelho do CO adsorvido sobre 3%Pd/TiO₂ após evacuação às seguintes: (a) 573 K (b) 473 K (c) 373 K (d) 323 K (e) 298 K

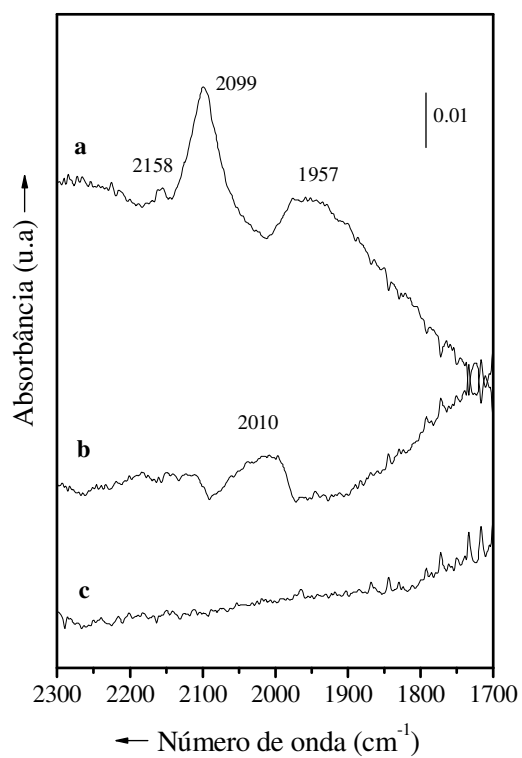
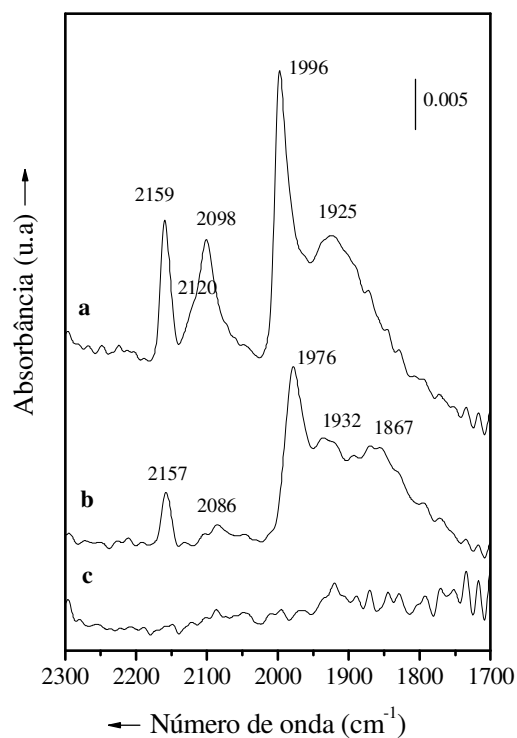
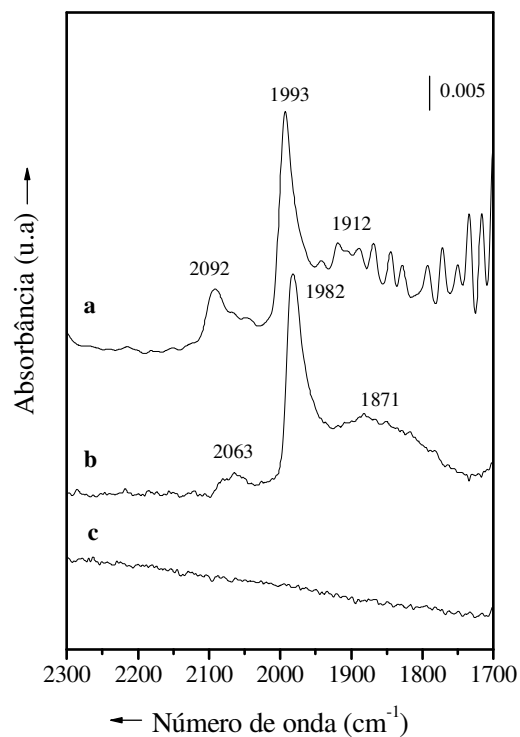


Figura A1.2: Espectros de FTIR do CO adsorvido sobre 3%Pd/TiO₂ NCR773 novo:
(a) adsorção de CO (b) evacuação à temperatura ambiente (c) evacuação a 373K



I – catalisador novo



II – catalisador usado na reação

FiguraA1.3: Espectros de FTIR do CO adsorvido sobre 3%Pd/TiO₂ C773R773, novo e usado na reação: (a) adsorção de CO (b) evacuação a temperatura ambiente (c) a evacuação a 373 K

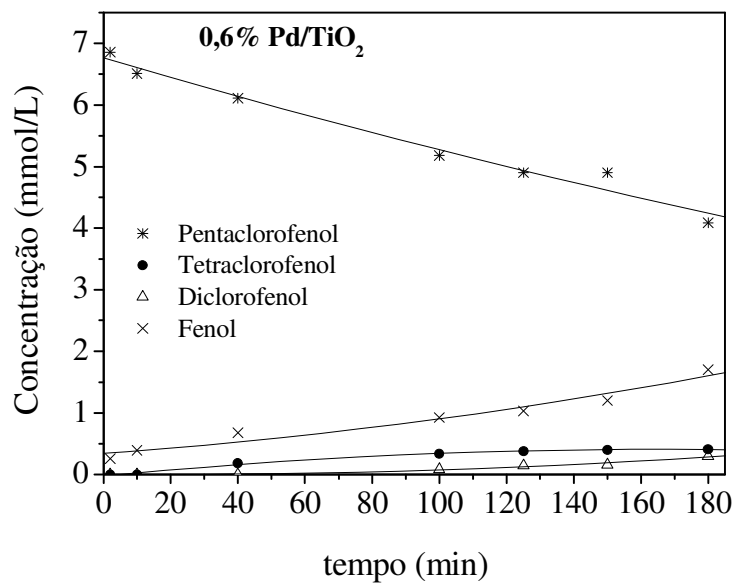


Figura A1.4: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodescloração do pentaclorofenol na presença do catalisador 0,6 %Pd/TiO₂

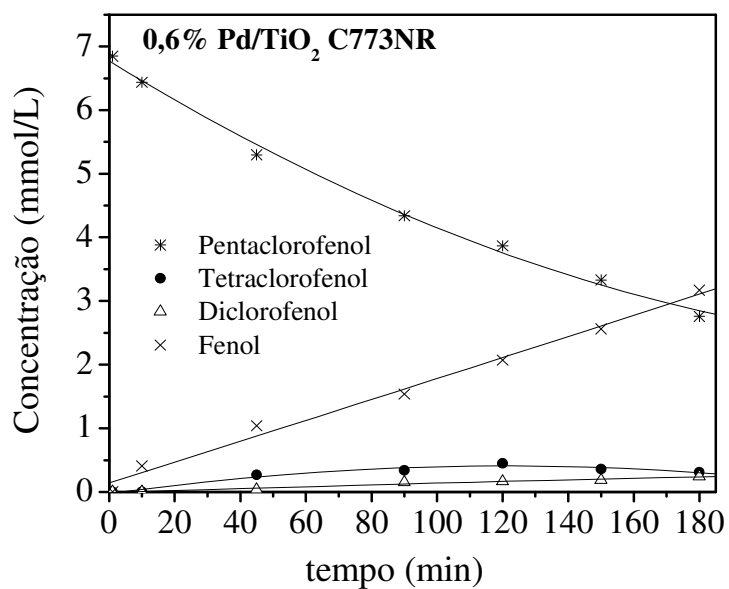


Figura A1.5: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodescloração do pentaclorofenol na presença do catalisador 0,6 %Pd/TiO₂ C773NR

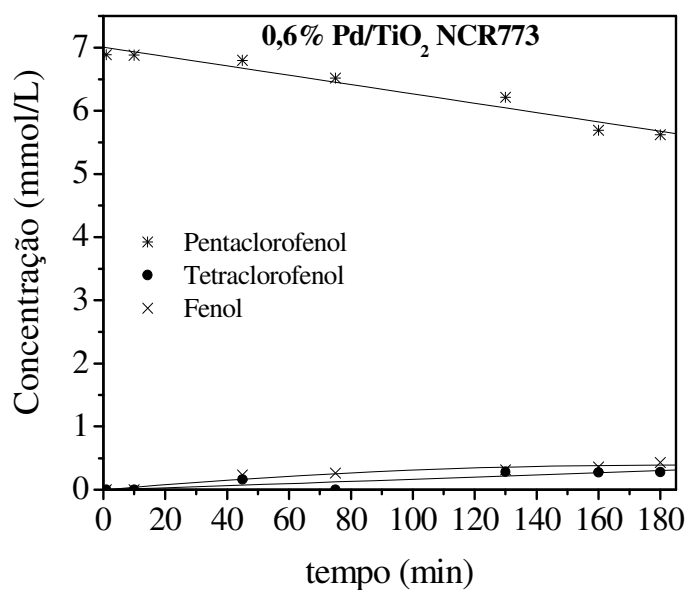


Figura A1.6: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do catalisador 0,6 %Pd/TiO₂ NCR773

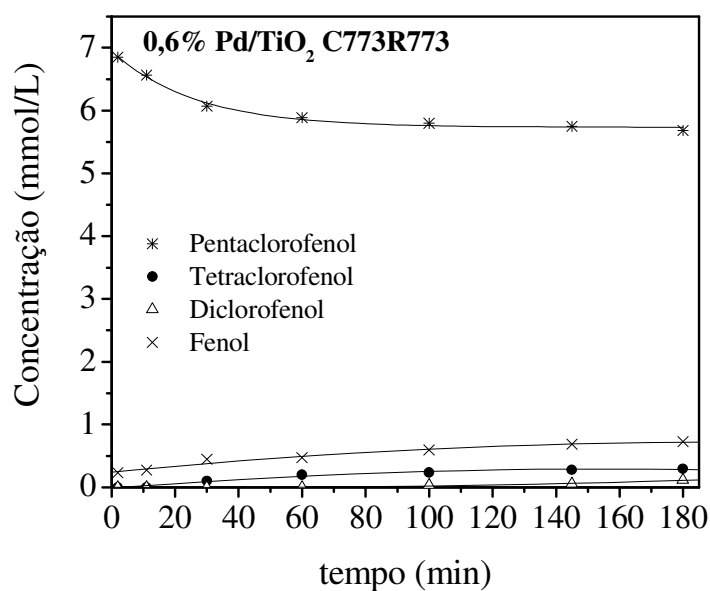


Figura A1.7: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do catalisador 0,6 %Pd/TiO₂ C773NR

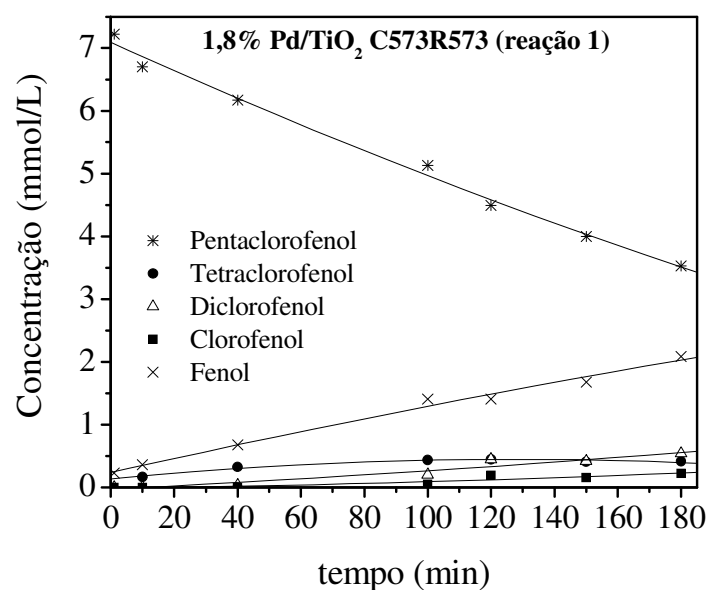


Figura A1.8: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do catalisador 1,8 %Pd/TiO₂ C573R573

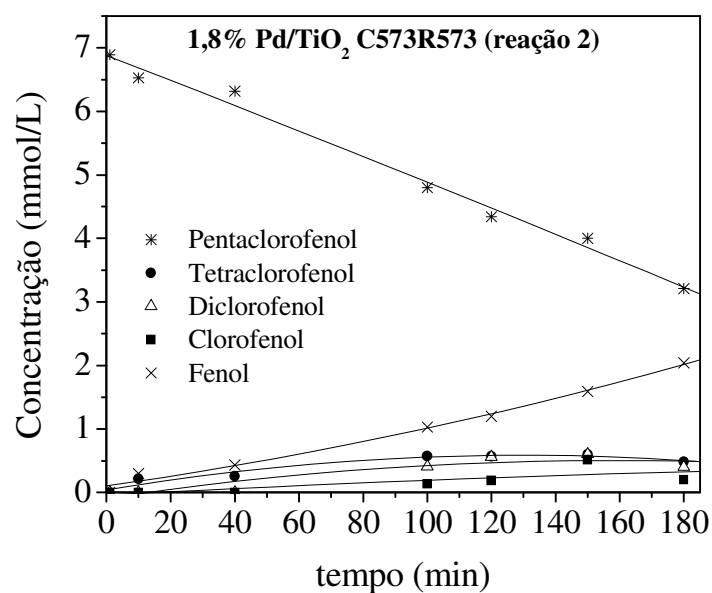


Figura A1.9: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodesscloração do pentaclorofenol na presença do catalisador 1,8%Pd/TiO₂ C573R573

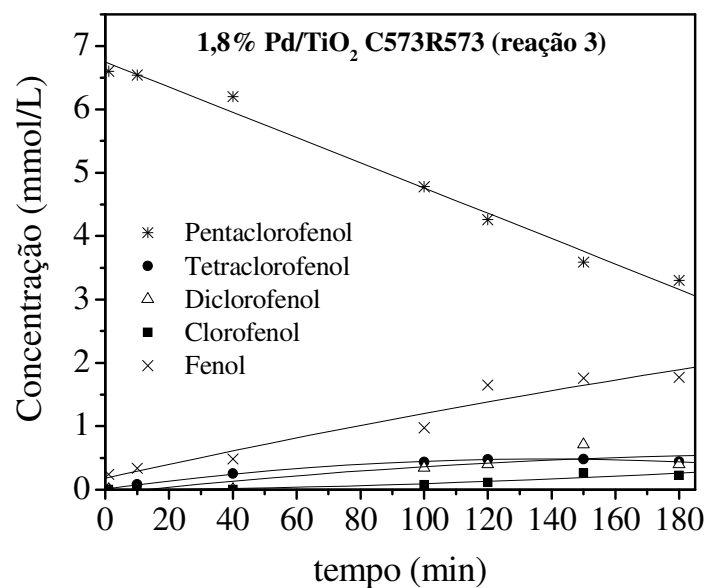


Figura A1.10: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodescloração do pentaclorofenol na presença do catalisador 1,8%Pd/TiO₂ C573R573

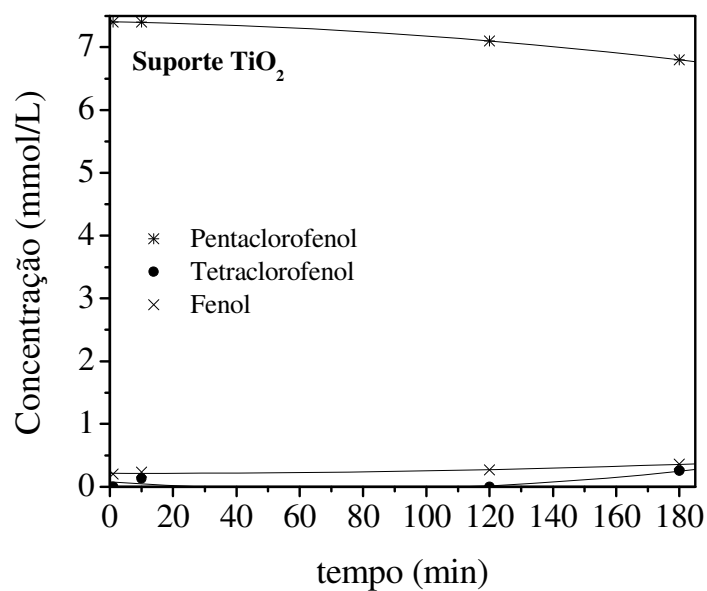
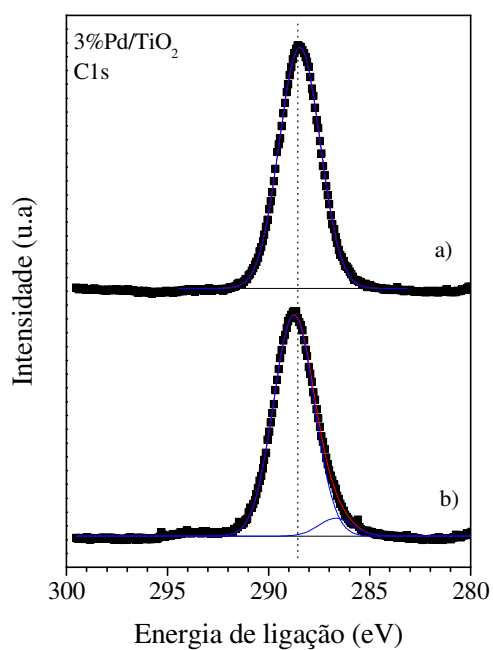
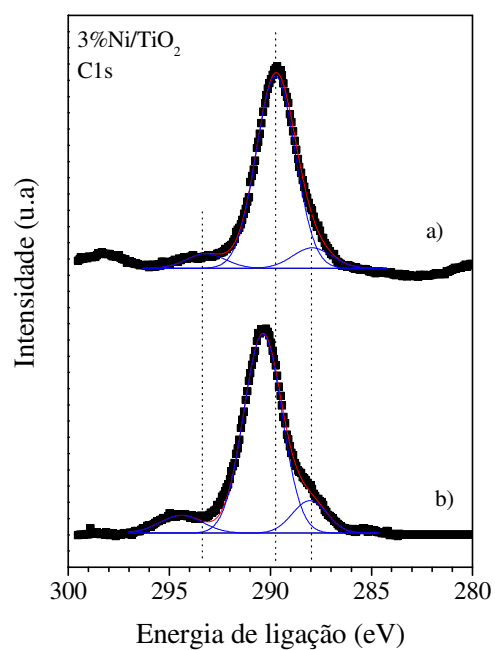


Figura A1.11: Concentração do substrato e dos produtos formados ao longo da reação de hidrodescloração do pentaclorofenol na presença do suporte titânia

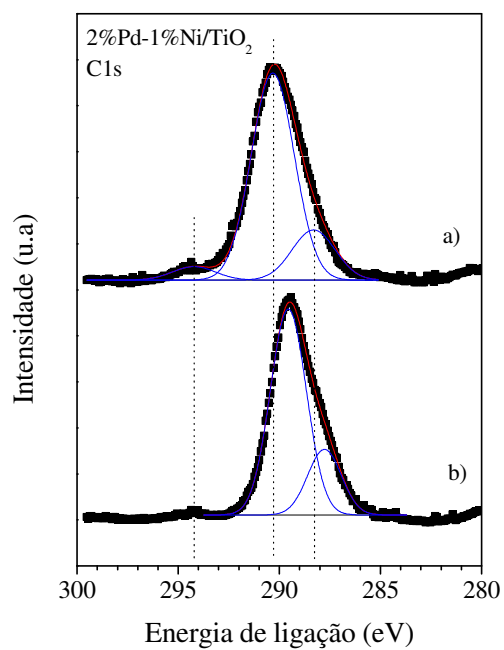
ANEXO II



(I)

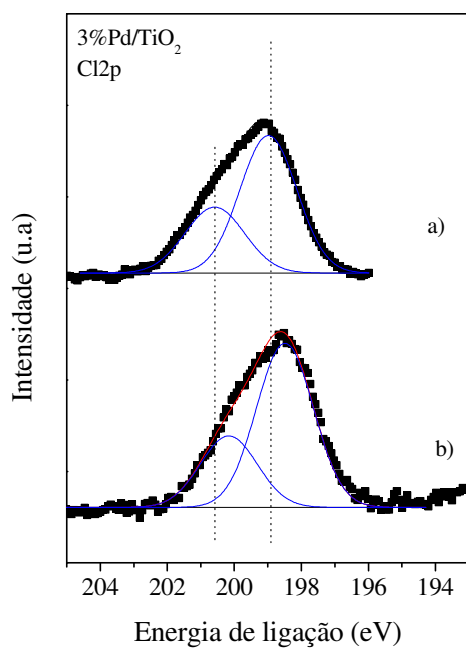


(II)

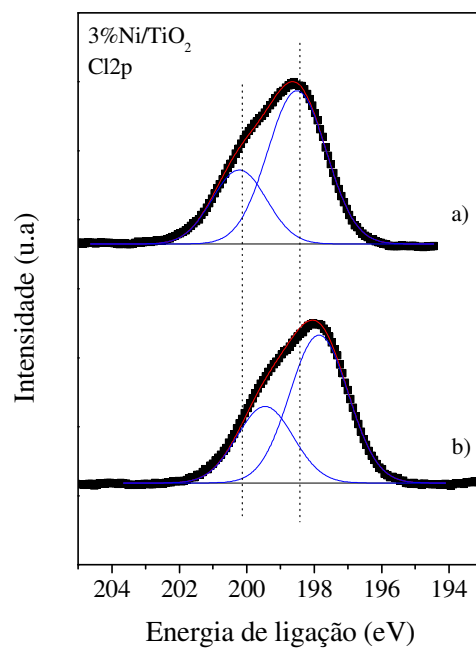


(III)

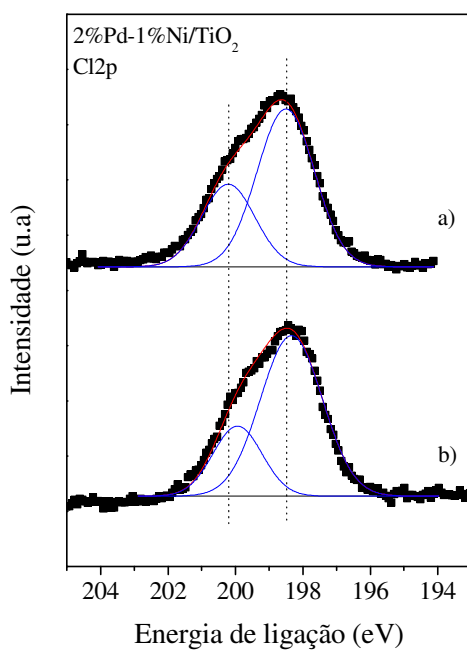
Figura A2.1: Espectros normalizados de XPS do C1s no catalisador 3%Pd/TiO₂ (I), 3%Ni/TiO₂ (II) e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ (III): (a) novo (b) usado



(I)



(II)



(III)

FiguraA2.2: Espectros normalizados de XPS do Cl2p no catalisador 3%Pd/TiO₂ (I), 3%Ni/TiO₂ (II) e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ (III): (a) novo (b) usado

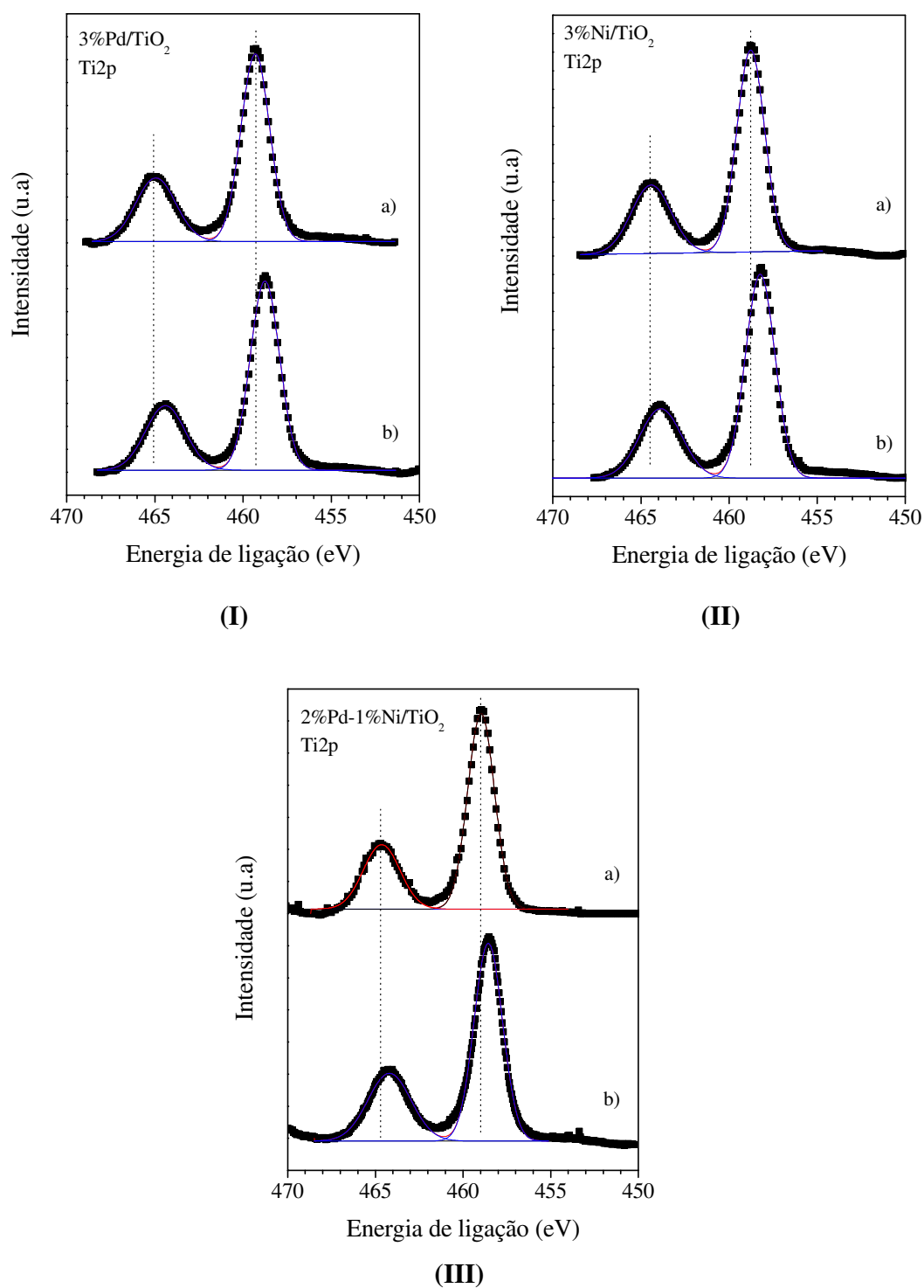
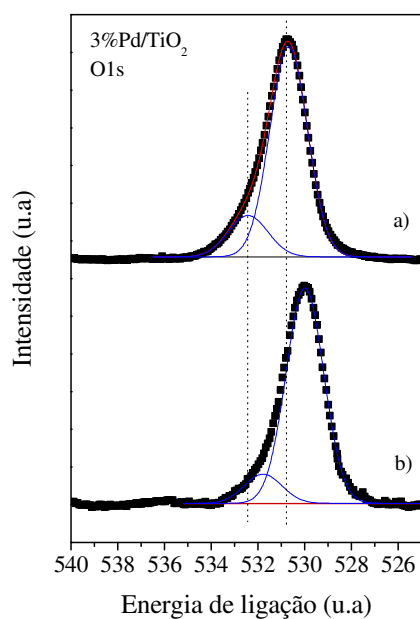
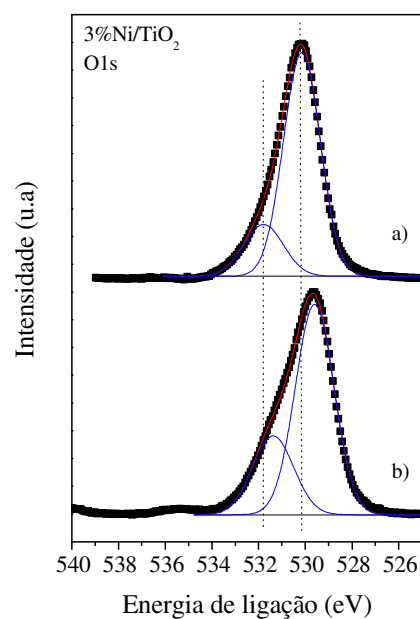


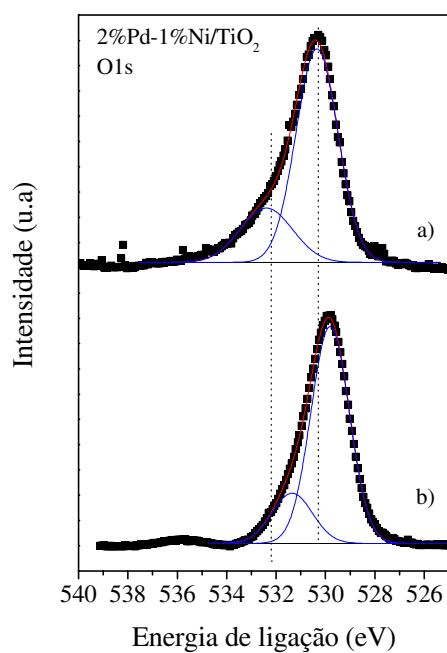
Figura A2.3: Espectros normalizados de XPS do Ti2p no catalisador 3%Pd/TiO₂ (I), 3%Ni/TiO₂ (II) e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ (III): (a) novo (b) usado



(I)



(II)



(III)

Figura A2.4: Espectros normalizados de XPS do O1s no catalisador 3%Pd/TiO₂ (I), 3%Ni/TiO₂ (II) e 2%Pd-1%Ni/TiO₂ (III): (a) novo (b) usado

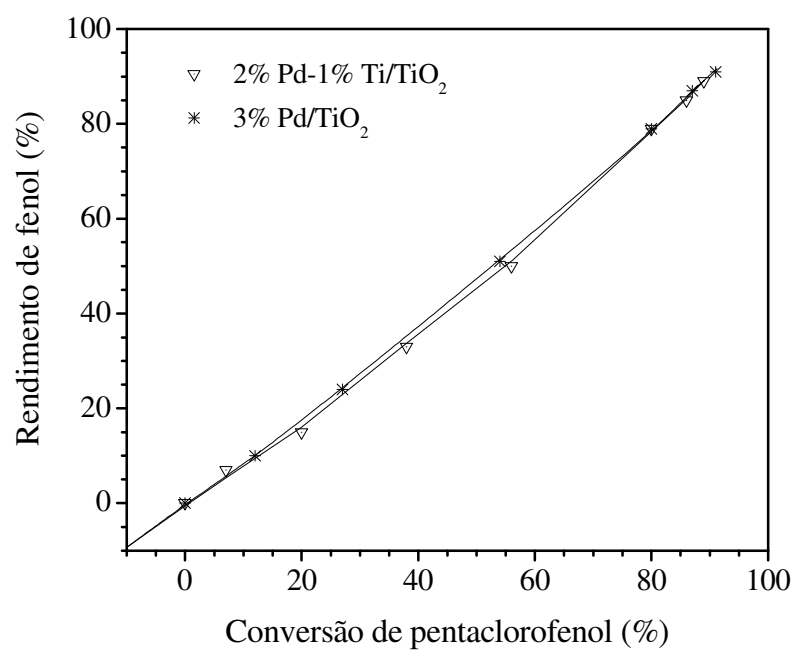


Figura A2.5: Rendimento de fenol em função da conversão de pentaclorofenol para os sistemas 2%Pd-1%Ti/TiO₂