



CRISTIANE ZANUTELO

**ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE
Ni E Ru SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO PARA A
HIDROGENÓLISE DA SACAROSE**

CAMPINAS

2013





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CRISTIANE ZANUTELO

**ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE CATALISADORES
DE Ni E Ru SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO
PARA A HIDROGENÓLISE DA SACAROSE**

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA CRISTIANE ZANUTELO E ORIENTADA
PELO PROF. DR. ANTONIO JOSÉ GOMEZ COBO

CAMPINAS

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Z17e Zanutelo, Cristiane, 1976-
Estudo da preparação de catalisadores de Ni e Ru suportados em carvão
ativado para a hidrogenólise da sacarose / Cristiane Zanutelo. – Campinas, SP :
[s.n.], 2013.

Orientador: Antonio José Gomez Cobo.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Sacarose. 2. Carbono ativado. 3. Catalisadores. 4. Hidrogenólise. I. Cobo,
Antonio José Gomez. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of preparation of Ni and Ru catalysts supported on activated carbon for the hydrogenolysis of sucrose

Palavras-chave em inglês:

Saccharose

Activated carbon

Catalysts

Hydrogenolysis

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Antonio José Gomez Cobo [Orientador]

Cristiane Barbieri Rodella

Natália Valenga Parizotto

Silvia Fernanda Moya

Sandra Bizarria Lopes Villanueva

Data de defesa: 17-05-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS QUÍMICOS

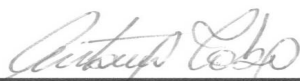
TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE Ni E Ru
SUPORTADOS EM CARVÃO ATIVADO PARA A HIDROGENÓLISE
DA SACAROSE

Autora: Cristiane Zanutelo

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo



Dra. Cristiane Barbieri Rodella



Profa. Dra. Natália Valenga Parizotto



Dra. Silvia Fernanda Moya



Profa. Dra. Sandra Bizarria Lopes Villanueva

Campinas, 17 de maio de 2013

Aos meus pais, por tudo o que eles me proporcionaram com a sua compreensão, amor, carinho e paciência durante toda minha vida, e à minha irmã, por estar presente em todos os momentos mais difíceis, e nunca me permitir fraquejar.

Dedico

Agradecimentos

Agradeço a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho:

A Deus, por sua bondade, proteção e por estar sempre presente em minha vida.

Ao Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo, pela orientação, confiança e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca: Dra. Cristiane Barbieri Rodella, Dra. Silvia Fernanda Moya, Dra. Natália Valenga Parizotto e Dra. Sandra Bizarria Lopes Villanueva.

À Profa Dra. Elizabete Jordão, pelo apoio e ajuda.

À técnica em química do LDPC/FEQ, Mara Medeiros pela ajuda e amizade.

Ao Prof. Richard Landers e à Sra. Rita Vinhas do Instituto de Física da Unicamp, pelas análises de XPS.

À Carla Santos pela ajuda nas análises de TPR e cromatográficas.

À Evonik (Americana-SP) pela colaboração cedendo suporte (carvão ativado) e catalisadores.

A todos os funcionários da FEQ.

Ao CNPq, pelo auxílio em forma de bolsa.

Aos amigos Márcio, Flávia Cristina, Carol, Juliane, Cris, Raphael, Carla e Selma pela amizade, valiosa ajuda e dedicação no decorrer deste trabalho.

Aos meus grandes amigos Gelson, Glória e Rose que tanto me ajudaram e deram força no momento em que eu mais precisava de ajuda, meu muito obrigada, de todo meu coração.

Aos meus pais, que tornaram possível mais esta etapa de minha formação, pelo estímulo em todos os momentos difíceis, e à minha irmã Claudia, minha maior incentivadora em tudo o que faço.

“A gente pode morar numa casa mais ou menos, numa
rua mais ou menos, numa cidade mais ou menos, e até
ter um governo mais ou menos.

A gente pode dormir numa cama mais ou menos,
comer um feijão mais ou menos, ter um transporte
mais ou menos, e até ser obrigado a acreditar mais ou
menos no futuro.

A gente pode olhar em volta e sentir que tudo está
mais ou menos...

TUDO BEM!

O que a gente não pode mesmo, nunca, de jeito
nenhum...
é amar mais ou menos, sonhar mais ou menos, ser
amigo mais ou menos, namorar mais ou menos, ter fé
mais ou menos, e acreditar mais ou menos.

Senão a gente corre o risco de se tornar uma pessoa
mais ou menos.”

(Chico Xavier)

RESUMO

A hidrogenólise da sacarose é uma reação química de interesse industrial, uma vez que os produtos obtidos, sob a forma de glicóis e polióis, podem ser empregados em diversos setores produtivos, tais como indústrias farmacêuticas e de alimentos.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a preparação de catalisadores de Ni e Ru suportados em carvão ativado, destinados à hidrogenólise da sacarose em meio aquoso.

Para tanto, catalisadores com uma fração mássica total de 5 % de metal foram preparados através dos métodos de impregnação incipiente e úmida, a partir de soluções aquosas de precursores clorados. Antes das impregnações, o suporte de carvão ativado comercial foi submetido a um tratamento químico com solução aquosa de KOH. Os sólidos preparados por meio da impregnação incipiente foram reduzidos a 473 K (200 °C), sob fluxo de H₂. Por sua vez, a impregnação úmida foi conduzida a 353 K (80 °C), para diversos valores de pH, sendo a redução dos catalisadores realizada com formaldeído ou NaBH₄.

Os sólidos foram caracterizados através das técnicas de adsorção de N₂ (método de B.E.T.), titulação de Boehm, titulação potenciométrica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, difratometria de raios X e redução à temperatura programada.

Os desempenhos catalíticos na reação de hidrogenólise da sacarose foram conduzidos num reator Parr do tipo “slurry”, à temperatura de 523 K (250 °C) e sob pressão de H₂ de 5,0 MPa (50 atm), utilizando-se uma massa de 5 g do catalisador.

Os resultados revelam que os catalisadores de Ni/C preparados por impregnação úmida são mais ativos e seletivos a 1,2 propanodiol que os preparados via impregnação incipiente. A impregnação úmida também leva a catalisadores de Ru/C seletivos, que se mostram mais ativos que os preparados por impregnação incipiente. Contudo, a impregnação incipiente permite obter catalisadores igualmente seletivos, sendo que, em ambos os casos, o tratamento do suporte com KOH tem um efeito marcante no aumento do rendimento de 1,2 propanodiol.

Palavras Chave: *hidrogenólise da sacarose, carvão ativado, catalisadores de rutênio*

ABSTRACT

The sucrose hydrogenolysis is a chemical reaction of industrial interest, since the obtained products, under the form of glycols and polyols, can be employed in different production sectors such as pharmaceutical and food industries.

The present work aims to study the preparation of Ni and Ru catalysts supported on activated carbon, for the sucrose hydrogenolysis in aqueous media.

For this purpose, catalysts with a total fraction of 5 wt % of metal were prepared by the methods of incipient and wet impregnation from aqueous solutions of chlorinated precursors. Before impregnation, the support of activated carbon was subjected to a chemical treatment in an aqueous solution of KOH. The solids prepared by incipient impregnation were reduced at 473 K (200 °C) under H₂ flow. In its turn, the wet impregnation was conducted at 353 K (80 °C), for various pH values, being the catalysts reduction performed with formaldehyde or NaBH₄.

The solids were characterized by the techniques of N₂ adsorption (B.E.T. method), Boehm titration, potentiometric titration, X ray photoelectron spectroscopy, scanning and transmission electronic microscopies, X ray diffraction and temperature programmed reduction.

The catalytic performances for the sucrose hydrogenolysis were conducted in a Parr reactor of slurry type at temperature of 523 K (250 °C) under H₂ pressure of 5.0 MPa (50 atm), employing a catalyst mass of 5 g.

The results reveal that the Ni/C catalysts prepared by wet impregnation are more active and selective for 1,2 propanediol than those prepared via incipient impregnation. The wet impregnation also leads to selective Ru/C catalysts, which are more active than those prepared by incipient impregnation. However, the incipient impregnation achieves also to selective catalysts, being that in both cases, the support treatment with KOH has a marked effect on increasing the yield of 1,2 propanediol.

Keywords: sucrose hydrogenolysis, activated carbon, ruthenium catalysts

Lista de Figuras

Figura	Título	Página
1.1	Estruturas da glicose: (a) cadeia aberta; (b) aldeídica; (c) α -D-(+)-glicopiranosose; (d) β -D-(+)-glicopiranosose	8
1.2	Estruturas da frutose: (a) cadeia aberta; (b) forma hemiacetálica	9
1.3	Estruturas (a) sacarose; (b) maltose	11
1.4	Esquema das reações de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise a partir da sacarose	12
1.5	Esquema reacional de da hidrogenação de monossacarídeos com etapas de isomerização simultânea de hexitóis: (a) hidrogenação; (b) isomerização	14
1.6	Esquema reacional de hidrogenação e hidrogenólise da maltose	14
1.7	Esquema da estrutura de um carvão ativado	27
1.8	Estruturas de grupos funcionais de superfície presentes em carvões ativados: (a) carboxílicos, (b) anidridos carboxílicos, (c) lactonas, (d) fenólicos, (e) carbonílicos, (f) quinonas	31
2.1	Adição de prótons para a formação de estrutura γ - pironas	51
2.2	Esquema da montagem experimental de testes catalíticos	61
3.1	Perfis de TPR para catalisadores de (a) Ru/C _x (OR), (b) Ru/C _x (HN25), (c) Ru/C _x (HN90) e (d) Ru/C _x (KOH)	65
3.2	Distribuição de produtos com o catalisador de Ru/C _x (KOH)	68
3.3	Rendimentos de 1,2 propanodiol ao longo da reação com catalisadores de Ru/C _x	69

3.4	Influência dos grupos não-carbônicos sobre a taxa inicial de reação (r_0)	73
3.5	Influência dos grupos carbonílicos sobre a taxa inicial de reação (r_0)	74
3.6	Influência das lactonas sobre o rendimento máximo de 1,2 propanodiol	75
3.7	Influência dos grupos carbonílicos sobre o rendimento máximo de 1,2 propanodiol	75
4.1	Distribuição do diâmetro médio de partícula para os suportes $C_D(OR)$ e $C_D(KOH)$	78
4.2	Micrografias dos suportes: (a) $C_D(OR)$ e (b) $C_D(KOH)$	79
4.3	Curvas de afinidade de prótons para os suportes (a) $C_D(OR)$ e (b) $C_D(KOH)$	84
4.4	Espectros de XPS para o suporte $C_D(OR)$ (a) C 1s e (b) O 1s	86
4.5	Micrografias de MEV dos catalisadores (a) $Ru/C_D(OR)IH_2$ e (b) $Ru/C(COM)$	90
4.6	Micrografias de TEM para os catalisadores (a) $Ni/C_D(OR)IH_2$ e (b) $Ru/C_D(OR)U_8F$	92
4.7	Espectros de XPS do Cl 2p nos catalisadores: (a) $Ni/C_D(OR)U_8F$ e (b) $Ru/C_D(KOH)IH_2$	97
4.8	Perfis de TPR para os precursores (a) $NiCl_2$ e (b) $RuCl_3$	103
4.9	Perfis de TPR para os catalisadores (a) $Ru/C_D(OR)INR$, (b) $Ru/C_D(OR)IH_2$, (c) $Ru/C_D(KOH)INR$ e (d) $Ru/C_D(KOH)IH_2$	104
4.10	Perfis de TPR para os catalisadores (a) $Ru/C_D(KOH)U_8NR$, (b) $Ru/C_D(KOH)U_8B$ e (c) $Ru/C_D(KOH)U_{10F}$	106
4.11	Perfis de TPR para os catalisadores (a) $Ni/C_D(OR)U_8F$, (b) $Ru/C_D(KOH)U_{10B}$ e (c) $3Ru_2Ni/C_D(OR)U_{10F}$	107

5.1	Distribuição do reagente e produtos com o catalisador Ru/C _D (KOH)IH2	116
5.2	Rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) com catalisadores comerciais e preparados por impregnação do suporte C _D (reduzidos sob H ₂)	118
5.3	Efeito da adição de Ca(OH) ₂ ao meio reacional sobre o rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) com o catalisador Ru/C _D (OR)INR	126
6.1	Distribuição do reagente e produtos com o catalisador de Ru/C _D (KOH)U8B	130
6.2	Rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) com catalisadores comerciais e preparados por impregnação úmida do suporte C _D (reduzidos em fase líquida)	131
6.3	Efeito do tratamento do suporte com KOH sobre o rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) para os catalisadores de Ni/C _D e Ru/C _D preparados por impregnação úmida	136
6.4	Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) para os catalisadores de Ni/C _D preparados por impregnação úmida	138
6.5	Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) para os catalisadores de Ru/C _D preparados por impregnação úmida	139
6.6	Efeito da redução sobre o rendimento de 1,2 propanodiol para catalisadores de Ni/C _D e Ru/C _D preparados por impregnação úmida	141
6.7	Efeito do agente redutor sobre o rendimento de 1,2 propanodiol para os catalisadores de Ru/C _D preparados por impregnação úmida	142

6.8	Efeito da adição de Ca(OH)_2 ao meio reacional sobre o rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) para os catalisadores Ru/C _D preparados por impregnação úmida	144
6.9	Rendimentos de 1,2 propanodiol (PEG) para catalisadores comerciais e preparados por impregnação incipiente e úmida	146

Lista de Tabelas

Tabela	Título	Página
2.1	Tratamentos aplicados ao carvão original C _x (OR)	38
2.2	Propriedades físicas e químicas dos suportes C _x	39
2.3	Catalisadores preparados via impregnação incipiente (I)	43
2.4	Catalisadores preparados via impregnação úmida (U)	46
2.5	Técnicas de caracterização utilizadas para o presente estudo	47
2.6	Condições de reação para a hidrogenólise da sacarose	62
2.7	Condições das análises cromatográficas do meio reacional	63
3.1	Consumos de H ₂ a partir dos perfis de TPR	67
3.2	Desempenhos dos catalisadores de Ru/C _x	71
4.1	Área superficial específica (S _g) e volume de poros (V _p) dos suportes C _x e C _D	80
4.2	Distribuição de grupos funcionais de superfície para os suportes C _x e C _D	82
4.3	Composição química elementar dos suportes C _D	85
4.4	Energias de ligação padrão para grupos funcionais	86
4.5	Distribuição do carbono na superfície dos suportes C _D	87
4.6	Distribuição do oxigênio na superfície dos suportes C _D	87
4.7	Área superficial específica B.E.T (S _g) para os catalisadores preparados	89
4.8	Diâmetro médio de cristalito (D _C) e dispersão metálica para os catalisadores de Ni/C _D e Ru/C _D	91

4.9	Composição química elementar de catalisadores suportados em C _D	94
4.10	Razões atômicas obtidas por EDX e XPS para catalisadores preparados	98
4.11	Energias de ligação de referência para prováveis espécies presentes nos catalisadores	99
4.12	Energias de ligação obtidas para elementos presentes nos catalisadores	100
4.13	Consumo de H ₂ a partir dos perfis de TPR dos sais precursores	108
4.14	Consumo de H ₂ a partir dos perfis de TPR de catalisadores preparados	109
5.1	Desempenhos dos catalisadores comerciais e preparados por impregnação incipiente do suporte CD	119
6.1	Desempenhos dos catalisadores comerciais e preparados por impregnação úmida do suporte CD	133

Sumário

Introdução e Objetivos	1
Capítulo I - Revisão Bibliográfica	7
1.1 - Características dos sacarídeos	7
1.2 - Hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise de sacarídeos	11
1.3 - Condições reacionais para a transformação catalítica de sacarídeos	16
1.4 - Catalisadores para a hidrogenólise de sacarídeos	21
1.4.1 - Influência da natureza e da morfologia do suporte	22
1.4.2 - Efeitos dos tratamentos térmicos	23
1.5 - Catalisadores suportados em carvão ativado	25
1.5.1 - O carvão ativado	25
1.5.2 - Tratamentos físicos e químicos para o carvão ativado	30
1.5.3 – Metais suportados em carvão ativado	32
1.5.4 - Catalisadores de Ru e Ni suportados em carvão ativado	33
1.6 – Conclusões parciais da revisão bibliográfica	35
Capítulo II - Técnicas Experimentais	37
2.1 - Catalisadores comerciais de referência	37
2.2 – Catalisadores de Ru suportados em carvão ativado C _x	37
2.3 - Preparação do suporte de carvão ativado C _D (KOH)	41
2.4 – Preparação dos catalisadores suportados em carvão ativado C _D	42
2.4.1 – Preparação via impregnação incipiente	42
2.4.2 – Preparação via impregnação úmida	44
2.5 – Caracterização dos sólidos	46
2.5.1 – Adsorção de N ₂ (método B.E.T.)	47
2.5.2 – Distribuição do tamanho de partículas	49

2.5.3 - Titulação de Boehm	49
2.5.4 - Titulação potenciométrica	52
2.5.5 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	54
2.5.6 – MEV com microsonda para análise espectrométrica de raios X	56
2.5.7 – Difratomia de raios X	57
A - Tamanho de cristalito	57
B - Dispersão metálica	58
2.5.8 - Redução à temperatura programada	58
2.5.9 - Microscopia eletrônica de transmissão	59
2.6 - Testes catalíticos na reação de hidrogenólise da sacarose	60
2.6.1 - Condições de reação	62
2.6.2 – Análise química do meio reacional	62
Capítulo III – Desempenhos dos catalisadores de Ru suportados no carvão ativado C_x	65
3.1 – Estudo da formação das fases ativas	65
3.2 – Desempenho catalítico na hidrogenólise da sacarose	67
3.3 – O papel de grupos funcionais no desempenho catalítico	72
3.4 – Conclusões parciais	76
Capítulo IV – Caracterização dos catalisadores suportados em carvão ativado C_D	77
4.1 – Características físicas dos suportes	77
4.1.1 – Estudo da morfologia	78
4.1.2 – Características texturais	79
4.2 – Características químicas dos suportes	81
4.2.1 – Distribuição dos grupos funcionais de superfície	81
4.2.2 – Afinidade de prótons e ponto de carga zero	83
4.2.3 – Composição química	85

4.3 - Características texturais e morfológicas dos catalisadores	88
4.4 – Composição química dos catalisadores	93
4.5 – Estudo da formação das fases ativas	103
4.6 – Conclusões parciais	111
Capítulo V – Desempenho dos catalisadores preparados por impregnação incipiente	116
5.1- Efeitos da natureza do metal	120
5.2 – Efeitos do tratamento do suporte com KOH	121
5.3 – Efeitos da redução sob H ₂	122
5.4 – Efeitos da adição de Ca(OH) ₂ ao meio reacional	124
5.5 – Conclusões parciais	127
Capítulo VI – Desempenho dos catalisadores preparados por impregnação úmida	130
6.1 – Efeitos da natureza do metal	134
6.2 – Efeitos do tratamento do suporte com KOH	135
6.3 – Efeitos do pH de impregnação	137
6.4 – Efeitos da redução em fase líquida	140
6.5 – Efeitos da natureza do agente redutor	142
6.6 – Efeitos da adição de Ca(OH) ₂ ao meio reacional	143
6.7 – Impregnação incipiente <i>versus</i> impregnação úmida	146
6.8 - Conclusões parciais	147
Conclusões Finais e Sugestões	150
Referências Bibliográficas	155
Apêndice I	165
Apêndice II	169
Apêndice III	175

Introdução e objetivos

No âmbito da utilização de polímeros naturais ricos em oxigênio (amido, celulose, hemicelulose, etc.), a hidrogenólise de produtos derivados de sacarídeos (açúcares) se apresenta como uma alternativa promissora para a obtenção de diversos compostos oxigenados, que têm sido tradicionalmente produzidos através da hidratação ou hidroxilação de hidrocarbonetos insaturados de origem petrolífera.

Devido ao seu elevado teor na biomassa vegetal, os sacarídeos podem ser transformados por meio de diversos processos, fornecendo produtos orgânicos intermediários (polióis, dióis, monoálcoois, etc.) de interesse industrial. Em particular, a produção de etilenoglicol e propanodióis a partir de polióis derivados de açúcares, apresenta-se como uma importante rota química de valorização.

A disponibilidade material dos açúcares na natureza conduz a motivações quanto às possibilidades de suas transformações por via química e bioquímica. As diversidades estruturais e funcionais destes compostos sugerem viabilização de processos que podem levar a especialidades químicas de valor industrial. Matérias lignocelulósicas e amiláceas enfatizam as disponibilidades citadas. A abundância de matéria sacarídea, oriunda de processos de extração, evidencia o dissacarídeo sacarose como produto de partida para processos de obtenção de seus inúmeros derivados, em função da multiplicidade de reações de degradação e funcionalização a que pode estar sujeito.

A partir da sacarose, podem-se produzir seletivamente diversos polióis, tais como o 1,2,3,4,5,6 hexanoexol (glucitol ou sorbitol), o manitol (isômero do sorbitol), o 1,2,3 propanotriol (glicerol), o 1,2 propanodiol (1,2 propilenoglicol ou 1,2 PEG), o 1,3 propanodiol (1,3 PEG) e o 1,2 etanodiol (monoetilenoglicol ou MEG).

Dentre as razões que motivam a produção de tais compostos, objeto do presente estudo, está o fato de que esses açúcares-álcoois possuem maior valor agregado, frente à matéria-prima das quais são originados. Além disto, são também matérias-primas de grande importância para os setores alimentício e farmacêutico, bem como de cosméticos, higiene pessoal e, atualmente, para a produção de polímeros.

A síntese catalítica de derivados de sacarose para o uso industrial tem despertado interesse no desenvolvimento de novos processos, capazes de diversificar suas

aplicações, até então concentradas para fins alimentares. Assim, a sacarose e seus monossacarídeos constituintes, glicose e frutose, podem ser transformados a sorbitol e manitol, por meio de hidrogenação catalítica, a glicerol, etilenoglicol e propanodiol por hidrogenólise catalítica, e a ácidos glicônico, glicárico e outros ácidos derivados através de oxidação.

Pela via hidrogenante, a obtenção de polióis pode ser apresentada como alternativa para variadas formulações de intermediários poli-hidroxilados. Glicose, xilose e sacarose, assim como oligossacarídeos e derivados disponíveis em abundância nos polissacarídeos (celulose, amido e hemicelulose), têm merecido atenção especial no que se refere à preparação de polióis.

O sorbitol, produto da hidrogenação da glicose obtida pela hidratação da sacarose, apresenta-se como um produto químico versátil, usado em uma variedade de processos físicos e químicos na indústria química, particularmente nos setores farmacêutico e alimentício. Sob a forma de solução, pode ser usado como aditivo nas indústrias de cosméticos, têxteis e farmacêuticas (xaropes, elixir, etc.). Polióis como o sorbitol, manitol e xilitol são calóricos, com poderes adoçantes superiores, em cerca de 50-100 %, quando comparados ao açúcar.

A utilização de açúcares hidrogenados na indústria alimentícia se deve à sua solubilidade em água e ao seu poder adoçante, além de suas particularidades no comportamento fisiológico humano. Alguns polióis, por serem produtos comerciais de baixo custo, têm sido empregados como reagentes de partida para a síntese de derivados de produtos naturais.

A seleção de processos catalíticos de transformação de açúcares inclui a escolha do sistema catalítico combinado à otimização das condições de operação, visando à produção seletiva de compostos de forte demanda industrial. Sob condições de temperatura e pressão moderadas ou drásticas, os açúcares são hidrogenados e/ou hidrogenolizados em presença de catalisadores sólidos, o que leva a funcionalizações ou degradações dos núcleos sacarídeos com produção de polióis, glicóis e monoálcoois. Simultaneamente às etapas citadas, pode haver isomerização ou epimerização dos sacarídeos.

Há várias rotas para obtenção de propanodiol (ou propilenoglicol = PEG) a partir de fontes renováveis de matérias primas. A rota mais comum é a hidrogenólise de

açúcares ou álcoois de açúcar a elevadas temperaturas e pressões, na presença de um catalisador metálico, levando também à produção de outros polióis (CHOPADE *et al.*, 2001).

Alguns usos típicos do 1,2 PEG estão relacionados à fabricação de resinas insaturadas de poliéster, fluidos funcionais (anticongelantes, descongelantes e outros fluidos para transferência de calor), produtos farmacêuticos, alimentos, cosméticos, detergentes líquidos, umectantes de tabaco, sabores e fragrâncias, cuidados pessoais, pinturas e alimentação animal. O mercado de anticongelantes e de descongelantes está em amplo crescimento, devido à preocupação com a toxicidade dos produtos derivados do etilenoglicol (CHOPADE *et al.*, 2001).

Em meio hidrogenante e na presença de catalisadores de metais de transição, obtém-se produtos provenientes de reações de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise de mono, di e polissacarídeos. Seletividades relevantes são obtidas nessas transformações, levando a ocorrência de isomerização dos monossacarídeos. As condições de reação, como temperatura, pressão, pH, relação massa de catalisador/volume de solução e adição de solventes ao meio, podem influenciar a conversão e os rendimentos dos produtos.

Estudos sobre a hidrogenação e hidrogenólise de açúcares com catalisadores de Ni, Ru, Pd e Rh suportados em sílica, alumina e carvão ativado, relatam a obtenção de polióis (xilitol, eritritol, glicerol) e glicóis (propanodióis, butanodióis e outros) sob condições de pressão e temperatura elevadas (BOELHOUWER *et al.*, 1960; SOHOUNLOUE *et al.*, 1983).

Catalisadores suportados em carvão ativado têm sido empregados em reações de hidrogenólise do glicerol e do sorbitol (MIYAZAWA *et al.*, 2007), assim como de hidrogenação/hidrogenólise da sacarose. O carvão ativado é considerado um material inerte, se comparado com outros suportes catalíticos, mas a presença de sítios ativos, constituídos pela presença de heteroátomos (O, N e H), pode ser responsável pela acidez ou basicidade do sólido, assim como por suas propriedades redox (AKSOYLU *et al.*, 2000).

Em particular, a presença de oxigênio na superfície do carvão pode influenciar a hidrofiliabilidade do catalisador e, conseqüentemente, o rendimento do produto desejado. Além disso, pode influenciar a interação precursor-suporte durante a etapa de preparação do catalisador. Recentemente (ZANUTELLO, 2009), foram estudados

catalisadores de Ru suportados em carvão ativado submetido a diferentes tratamentos. Os resultados mostraram que grupos carbonílicos, presentes na superfície do suporte, diminuem a atividade e o rendimento do produto da hidrogenação parcial do benzeno. Já a presença de grupos carboxílicos conduz a catalisadores mais ativos e seletivos.

Nesse contexto, o presente trabalho tem os objetivos seguintes.

Objetivo geral

Estudar a preparação de catalisadores de Ni e Ru suportados em carvão ativado, destinados à hidrogenólise da sacarose em meio aquoso.

Objetivos específicos

Estudar os efeitos das condições de impregnação incipiente e úmida sobre o desempenho catalítico (atividade e seletividade), conforme relacionado a seguir.

- 1 - Efeitos de diversos tipos de tratamento do suporte (N_2 , HNO_3 , H_2O_2 e KOH).
- 2 - Efeitos do tratamento do suporte com KOH e da redução sob H_2 para catalisadores preparados via impregnação incipiente.
- 3 - Efeitos do tratamento do suporte com KOH , do pH de impregnação, do tratamento de redução em fase líquida e da natureza do agente redutor (formaldeído e $NaBH_4$) para catalisadores preparados via impregnação úmida.

A partir dos resultados obtidos, objetiva-se realizar uma comparação entre os metais ativos (Ni e Ru) e entre os métodos de impregnação (incipiente e úmida). Pretende-se ainda realizar alguns ensaios exploratórios para avaliar os efeitos da adição de $Ca(OH)_2$ ao meio reacional, bem como o desempenho de um catalisador bimetálico de Ru-Ni/C, visando à orientação de pesquisas futuras.

Síntese do plano de pesquisa

Para alcançar o Objetivo 1, foram utilizados catalisadores de Ru suportados num carvão comercial, denominado C_x , submetido a diversos tipos de tratamento (N_2 , HNO_3 , H_2O_2 e KOH). Os catalisadores de Ru/ C_x foram preparados através de impregnação incipiente, para a realização de um estudo anterior sobre a hidrogenação do benzeno em fase líquida.

No caso do Objetivo 2, utilizou-se um outro tipo de carvão comercial, denominado C_D , para a preparação de catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D por impregnação incipiente. Assim, através da comparação entre catalisadores de Ru/C_x e Ru/C_D foi possível avaliar os efeitos da natureza do carvão ativado e do tratamento do suporte com KOH. Como referência para esse estudo, utilizou-se um catalisador comercial de Ni-Raney e preparou-se um catalisador à base de outro metal nobre, Pd/C_D . Tais sólidos foram empregados na reação sob as formas não-reduzida e reduzida a 473 K (200 °C) sob fluxo de H_2 , objetivando observar os efeitos da redução.

O Objetivo 3 envolveu a preparação de catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida, a partir do suporte original (não-tratado) e tratado com KOH. Para a impregnação, diversos valores do pH de impregnação foram empregados (geralmente 8 ou 10), sem e com redução em fase líquida, utilizando-se com agente redutor formaldeído ou $NaBH_4$.

Os efeitos observados são analisados e discutidos com base nos resultados obtidos através da caracterização dos sólidos (suportes e catalisadores), detalhadamente descrita adiante, bem como à luz das informações disponíveis na literatura especializada. Os resultados da caracterização e dos testes catalíticos permitiram, por fim, formular as conclusões do presente estudo.

A seguir, o Capítulo I traz uma breve revisão bibliográfica sobre o tema estudado, de modo a ressaltar os aspectos importantes da reação de hidrogenólise da sacarose, assim como dos catalisadores empregados para essa reação.

No Capítulo II, apresenta-se uma descrição detalhada dos métodos experimentais empregados para a realização do estudo, notadamente no que se refere às técnicas de caracterização dos sólidos e às condições reacionais e analíticas adotadas para a realização dos testes catalíticos de hidrogenólise da sacarose.

O Capítulo III apresenta os resultados obtidos em testes catalíticos realizados com os catalisadores de Ru suportados num carvão ativado comercial C_x , preparados para um trabalho anterior sobre a hidrogenação do benzeno em fase líquida (ZANUTELLO, 2009).

O Capítulo IV reúne o conjunto de resultados das caracterizações físicas e químicas realizadas para o suporte C_D e os catalisadores suportados no mesmo.

Já os Capítulos V e VI são destinados à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos com os catalisadores suportados no carvão ativado C_D , respectivamente para os sólidos preparados por impregnação incipiente e úmida.

Por fim, apresentam-se as principais conclusões deste estudo e algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros, com vistas ao esclarecimento de questões relativas ao assunto da pesquisa realizada.

Capítulo I

Revisão Bibliográfica

Neste Capítulo, será realizada uma breve revisão bibliográfica sobre as transformações químicas de sacarídeos, dentre os quais se encontra a sacarose (dissacarídeo). Inicialmente, apresentam-se as principais características dos sacarídeos e suas reações de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise. Devido ao particular interesse nos processos de catálise heterogênea, serão destacados estudos anteriormente realizados sobre o assunto, notadamente no que se refere às condições de reação e aos catalisadores à base de Ru suportados em carvão ativado, que são os mais utilizados para a hidrogenação e hidrogenólise da sacarose.

1.1 - Características dos sacarídeos

O grupo de compostos conhecido por sacarídeos recebeu este nome genérico a partir de características inerentes às suas estruturas. Estes compostos, conhecidos também como carboidratos ou açúcares, apresentam uma fórmula geral $C_x(H_2O)_y$, típica dos hidratos de carbono, sendo classificados como monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos. Podem ser poliidroxialdeídos ou poliidroxicetonas, isto é, possuem respectivamente um grupo aldeído ou cetona em sua molécula, além de várias hidroxilas, geralmente uma em cada átomo de carbono que não faz parte do grupo funcional aldeído ou cetona. Além de carbono, hidrogênio e oxigênio, alguns carboidratos apresentam nitrogênio, fósforo ou enxofre em sua composição.

Sacarídeos são sintetizados pelas plantas verdes, através da fotossíntese. Esse processo se inicia com a absorção da luz pelo pigmento verde das plantas (clorofila), armazenando assim a energia necessária para promover a síntese de carboidratos a partir do CO_2 . Os sacarídeos sintetizados consistem basicamente de diversos açúcares (oligossacarídeos), além de amido e celulose (polissacarídeos).

Os sacarídeos que não podem ser transformados em sacarídeos menores, por meio de hidrólise, são chamados de monossacarídeos ou carboidratos simples. Os

monossacarídeos apresentam um grupo aldeídico ou cetônico na molécula e são classificados conforme o número de átomos de carbono constituintes, usando-se na sua nomenclatura a terminação “ose” (trioses, pentoses ou hexoses). Possuem uma estrutura química de hidroxialdeído (aldose) ou de hidroxicetona (cetose) e se apresentam principalmente sob formas cíclicas tautoméricas (estruturas mais estável e menos estável). A maioria dos monossacarídeos existentes na natureza são pentoses ou hexoses, como é o caso da glicose, frutose, galactose e manose.

O monossacarídeo glicose (glucose ou dextrose) é a aldose mais abundante e importante, por ser a unidade constituinte do amido, da celulose e do glicogênio, bem como pelo importante papel que desempenha nos processos biológicos. É um aldeído pentahidroxiado, com seis átomos de carbono e de cadeia não ramificada, isto é, uma aldose.

Embora a maioria das propriedades da glicose possa ser explicada em termos de uma estrutura de cadeia aberta, existe um volume considerável de evidências indicando que essa estrutura existe, principalmente, em equilíbrio com as formas cíclicas aldeídica e hemiacetálicas (α e β -D-glicopiranoose). As formas hemiacetálicas são formadas através de uma reação intramolecular entre o grupo OH no carbono C-6 e o grupo aldeído. A Figura 1.1 mostra as estruturas da glicose sob suas formas de cadeia aberta e cíclicas.

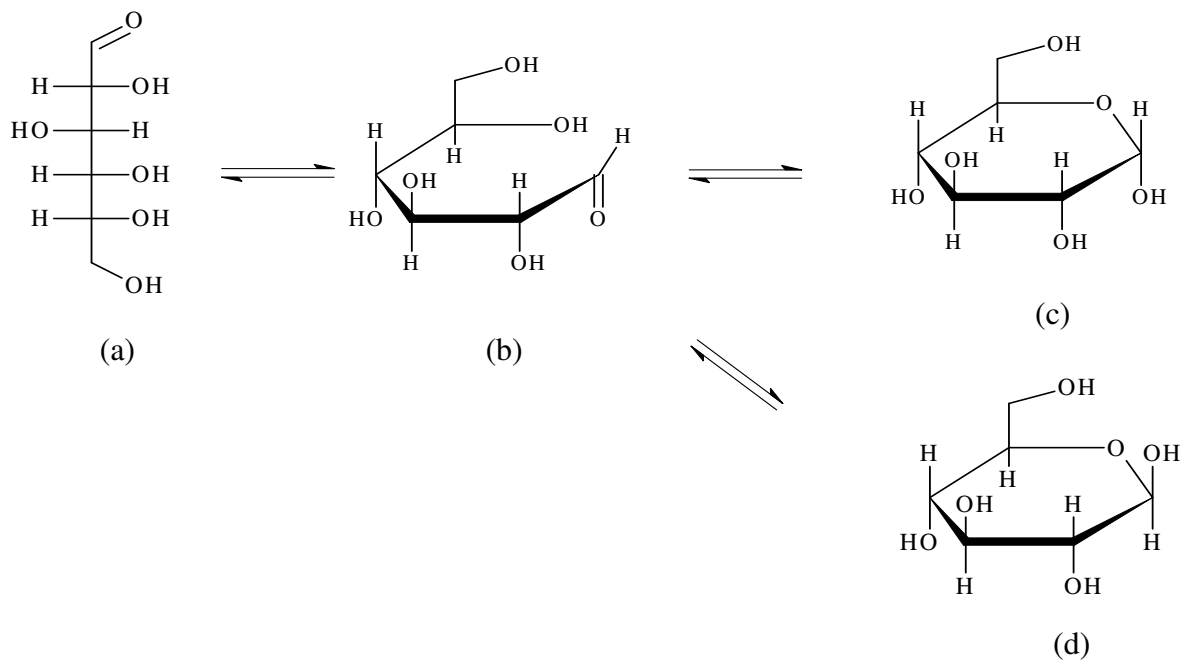


Figura 1.1 – Estruturas da glicose: (a) cadeia aberta; (b) aldeídica; (c) α -D-(+)-glicopiranoose; (d) β -D-(+)-glicopiranoose (adaptado de BARBOSA, 1998).

Nem todos os monossacarídeos existem em equilíbrio com anéis hemiacetálicos de seis carbonos. Portanto, uma nomenclatura particular foi introduzida para permitir a indicação do tamanho do anel nesse caso: se o anel é de seis carbonos, como no caso da glicose, o composto é chamado piranose; se o anel é de cinco carbonos, o composto é designado como sendo uma furanose.

Por sua vez, a cetose mais importante é o monossacarídeo frutose, que se encontra em muitos frutos e, quando combinada com a glicose num dissacarídeo, origina a sacarose. A Figura 1.2 mostra a estrutura em cadeia aberta da frutose bem como a forma hemiacetálica cíclica.

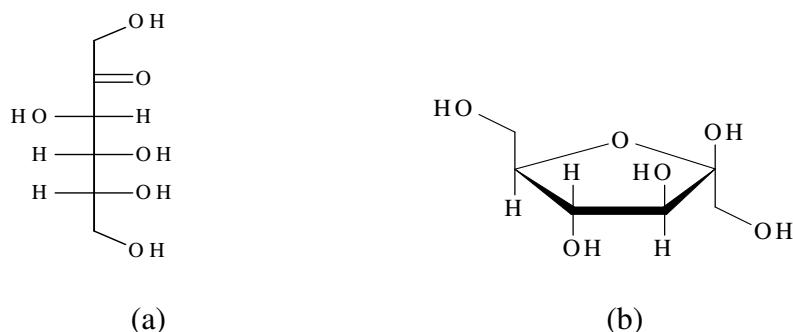


Figura 1.2 - Estruturas da frutose: (a) cadeia aberta (b) forma hemiacetálica (adaptado de BARBOSA, 1998).

Quando de duas a dez moléculas de monossacarídeo são agrupadas, através dos grupos OH de natureza diferente (glicosídico, alcoólico, etc), levam à formação dos chamados oligossacarídeos. Se tais compostos sofrem hidrólise, produzindo somente duas moléculas de um monossacarídeo, são então chamados dissacarídeos, tais como no caso da sacarose, maltose e lactose. Os agrupamentos de moléculas de monossacarídeos em número maior que dez, formam os chamados polissacarídeos, tais como o amido, a celulose e a hemicelulose (BARBOSA, 1998).

Os dissacarídeos podem ser encontrados no estado livre, como, por exemplo, a sacarose e a lactose, ou serem provenientes de polissacarídeos. Dois tipos de ligações entre monossacarídeos podem levar à formação de dissacarídeos. A primeira se dá pela combinação de dois grupos OH glicosídicos, enquanto que a segunda pela combinação entre um grupo OH glicosídico e um grupo OH alcoólico.

A sacarose, reagente empregado para o presente estudo, é o dissacarídeo de maior ocorrência natural. Encontra-se em todas as plantas fotossintetizadas, sendo comercialmente obtida a partir da cana-de-açúcar ou da beterraba. É um açúcar não redutor, que não forma osazona e não apresenta mutarrotação, apresentando resultados negativos nos testes com as soluções de Benedict e de Tollens. Tais características significam que nem a porção da glicose e nem a da frutose, presentes na molécula de sacarose, tem um grupo hemiacetálico ou hemicetálico. Portanto, as duas hexoses devem ter uma ligação glicosídica que envolve o carbono C-1 da glicose e o C-2 da frutose, porque nestas condições, os dois grupos carbonílicos estarão presentes como acetais completos (ou glicosídeos).

O açúcar, como também é conhecida, é normalmente encontrado no estado sólido e cristalino. É usado para alterar (adoçar) o gosto de bebidas e alimentos. Pelo menos metade da energia necessária para um indivíduo viver seu dia-a-dia pode ser encontrada na natureza, sob a forma de açúcares e amidos.

A fórmula química da sacarose é $C_{12}H_{22}O_{11}$, sua massa molar é 342,24 g. mol^{-1} , densidade 1,57 $g.cm^{-3}$ a (303 K) (30 °C), ponto de fusão de (433 – 465 K) (160 – 192 °C) e sua solubilidade 1970 $g.L^{-1}$.

Já a maltose, outro dissacarídeo importante, contém duas unidades de glicose ligadas uma à outra, por meio de uma ligação α -glicosídeo, entre o grupo carbonilo de uma unidade de glicose e um grupo OH da outra. É o grupo OH no carbono C-4 que faz o papel da função álcool na formação do glicosídeo. A Figura 1.3 mostra as estruturas dos dissacarídeos sacarose, (glicopiranosil-D- α)-(frutofuranosídeo-D- β) ou (frutofuranosil-D- β)-(glicopiranosídeo-D- α), e da maltose ou (4-0-glicopiranosil-D- α)-(glicopiranosil-D).

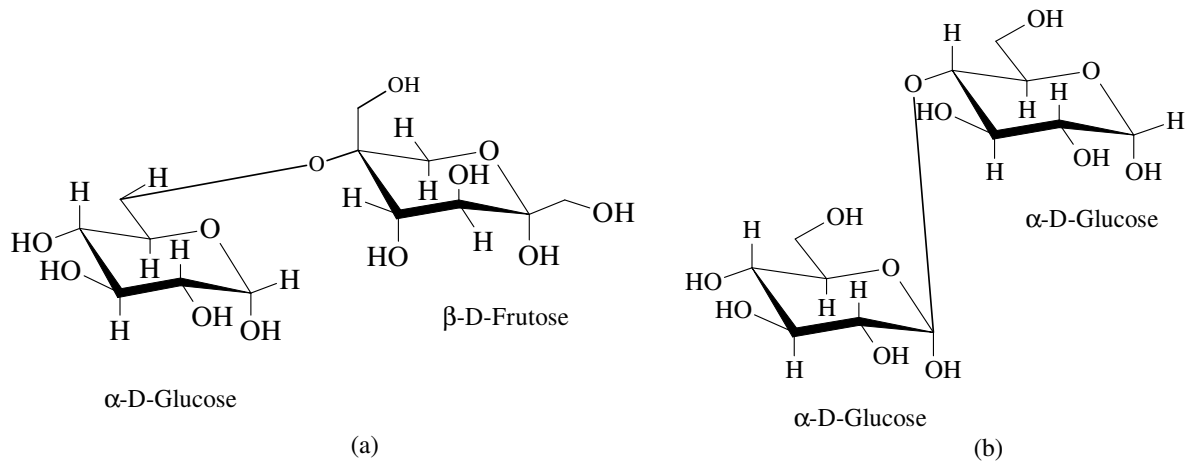


Figura 1.3 – Estruturas moleculares da (a) sacarose; (b) maltose (adaptado de BARBOSA, 1998).

Outros exemplos de dissacarídeos são a celbiose e a lactose, que são açúcares redutores, apresentando resultados positivos com as soluções de Fehling, Benedict e Tollens.

1.2 - Hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise de sacarídeos

A hidrólise total, ácida ou biológica, de dissacarídeos e polissacarídeos fornece uma mistura de diversas moléculas de sacarídeos, que podem ser idênticas ou diferentes. A glicose está muitas vezes presente quando ocorre a ruptura de ligações glicosídicas, que unem monômeros.

Conforme se pode observar na Figura 1.4, a hidrólise da sacarose, em particular, produz uma mistura dos monossacarídeos glicose e frutose. Sob a ação de hidrogênio e na presença de um catalisador, tais monossacarídeos são hidrogenados levando aos hexitóis correspondentes, ou seja, sorbitol e manitol. Uma hidrogenólise posterior dos sacarídeos obtidos pela hidrogenólise conduz aos polióis (álcoois contendo múltiplos grupos OH) correspondentes (xilitol, eritritol, glicerol, 1,2 PEG, 1,3 PEG e MEG), além de etanol, metanol e metano.

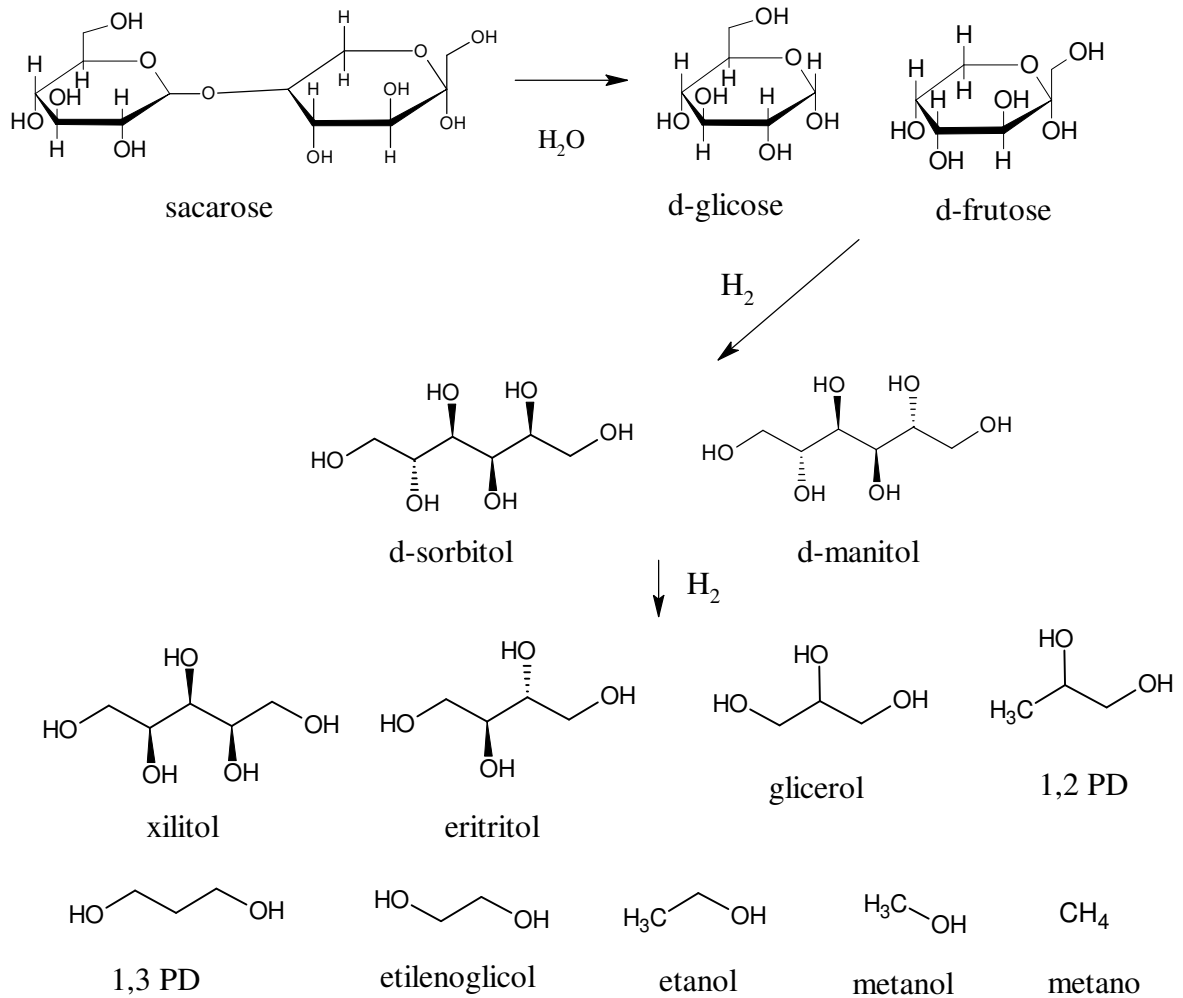


Figura 1.4 - Esquema das reações de hidrólise, hidrogenação e hidrogenólise a partir da sacarose (adaptado de Muller *et al.*, 1991).

Em geral, a hidrogenação de monossacarídeos hexoses e pentoses conduz à formação de hexitóis e pentóis, destacando-se o sorbitol, manitol, xilitol e arabitól. Os dois primeiros são produtos da hidrogenação da glicose, frutose e manose (Figura 1.5), enquanto que os outros são resultantes da hidrogenação da xilose e/ou arabinose. Na hidrogenação da frutose, quantidades equimolares de sorbitol e manitol são obtidas.

GALLEZOT *et al.* (1998) realizaram a hidrogenação da glicose em solução aquosa 40 % em massa, utilizando catalisadores de 1,7 % Ru/C. A reação foi conduzida a 373 K (100 °C), sob pressão de 8 MPa (79 atm) de H_2 a uma vazão de $0,34 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Os

autores obtiveram uma conversão total de glicose e seletividades de sorbitol entre 99,2 % e 100 %.

CREEZE et al. (2003) também estudaram a hidrogenação da glicose em soluções aquosas de 10 a 25 g.L⁻¹, sobre um catalisador de 5 % Ru/C. A reação foi realizada em reator do tipo “slurry”, operando entre 373 e 403 K (100 e 130 °C) e pressão de H₂ de 4 a 7,5 MPa (39,5 a 74,7 atm). Seletividades de sorbitol de até 100 % foram alcançadas nessas condições.

Etapas de isomerização podem ocorrer antes ou durante a hidrogenação, tanto em meio alcalino, quanto em meio ácido ou neutro, através de processos catalíticos homogêneos ou em presença de catalisadores sólidos bifuncionais (CYBULSKY *et al.*, 1991).

Outras reações podem ocorrer em paralelo à hidrogenação, epimerização e isomerização de monossacarídeos. Condições reacionais de elevado pH e temperatura, durante um longo tempo de reação, podem conduzir à caramelização dos monossacarídeos, isto é, a formação de produtos resultantes da polimerização intermolecular ou da quebra dos sacarídeos. A formação de subprodutos pode ser entendida pela transformação de Lobry de Bruyn-Alberda van Ekeinstein (transformação de uma aldose em uma cetose, ou vice-versa, utilizando-se um ácido ou base como catalisador da reação). Durante a interconversão de monossacarídeos, ocorre a formação de um enediol, que pode reverter para a glicose ou produzir mais frutose.

A Figura 1.5 mostra o esquema reacional da reação de hidrogenação de monossacarídeos.

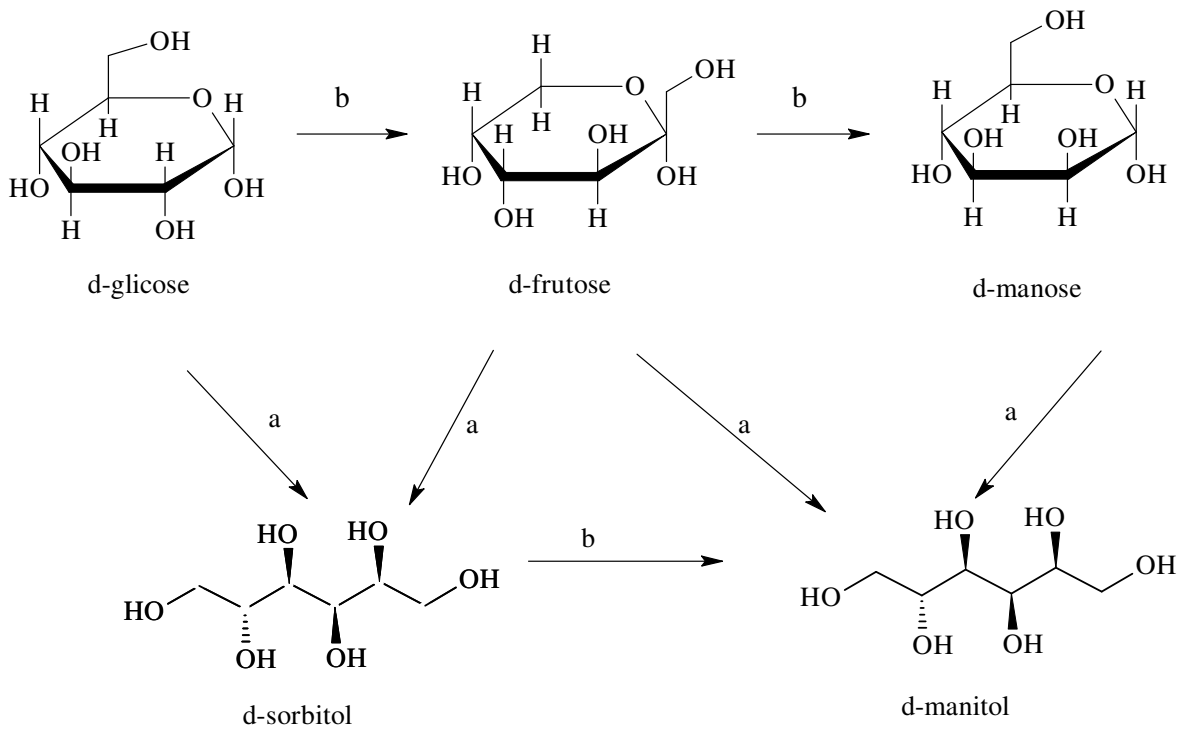


Figura 1.5 – Esquema reacional da hidrogenação de monossacarídeos com etapas de isomerização simultânea de hexitóis: (a) hidrogenação; (b) isomerização (adaptado de CYBULSKY *et al.*, 1991).

Outros dissacarídeos naturais também podem ser hidrolisados e depois hidrogenados para a formação de polióis, como a lactose, maltose e celobiose. Entretanto, contrariamente à sacarose, são dissacarídeos redutores. Assim, em certos casos, a hidrogenação pode ser efetuada de forma direta, competindo com a hidrólise, conforme representado na Figura 1.6.

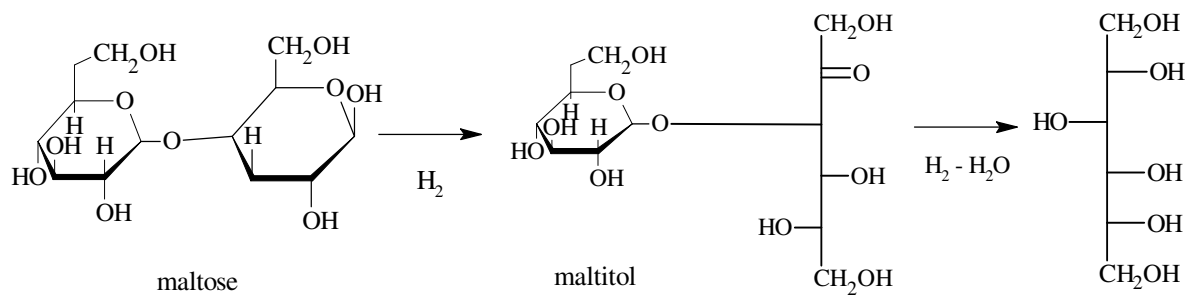


Figura 1.6 – Esquema reacional de hidrogenação e hidrogenólise da maltose (adaptado de BARBOSA, 1998).

A hidrogenólise é uma reação de ruptura das ligações C-C ou C-O pelo H₂, que permite obter polióis com 2 ou 3 átomos de carbono, a partir de sacarídeos com 5 ou 6 átomos de carbono. Para temperaturas de reação e pressões de H₂ moderadas ou elevadas, e na presença de um catalisador, a presença de H₂ evita a formação de compostos insaturados e/ou cíclicos, produzindo seletivamente os polióis.

O mecanismo principal das reações de hidrogenólise é a ruptura das ligações tipo C-C. O rompimento das ligações C-O também pode acontecer, conduzindo a polióis com um número de grupos OH menor que o de átomos de carbono. Por isso, as transformações de sacarídeos ocorrem com a formação de um grande número de produtos, e as pesquisas de condições operacionais seletivas constituem um objetivo de grande interesse econômico.

A formação de produtos da reação de hidrogenólise da sacarose envolve a ruptura das ligações C-C, que pode ocorrer em vários lugares da cadeia carbônica. Assim, podem ser obtidos dióis, trióis, tetróis e pentóis, além de etanol, metanol e metano.

Além do 1,2 PEG, principal produto de interesse do presente estudo, outros produtos de valor agregado significativo também podem ser obtidos a partir da sacarose. Sorbitol, manitol, glicerol, 1,3 PEG e MEG podem ser formados, em proporções que dependem da natureza do catalisador empregado.

No presente momento, o glicerol é o composto de menor valor agregado, devido ao grande excedente gerado pela fabricação do biodiesel. Contudo, segundo HAAS et al. (2005) e FURIKADO et al. (2007), uma das possibilidades de aproveitamento do glicerol é sua conversão para a obtenção de 1,2 PEG. CASALE e GOMEZ (1993) descrevem um processo que emprega catalisadores à base de cobre e zinco, bem como de rutênio e de sulfetos, para uma pressão de 15 MPa (148 atm) e temperaturas na faixa de 513 a 543 K (240 a 270 °C).

O 1,3 PEG possui um valor agregado maior do que o 1,2 PEG, mas a hidrogenólise de glicerol para 1,3 PEG não tem conduzido a uma elevada seletividade deste produto (SCHLAF, 2006). No entanto, a produção de 1,2 PEG a partir de glicerol é um processo com grande potencial, pois pode ser realizado em uma única etapa, ao contrário do processo realizado na indústria petroquímica, onde o 1,2 PEG é atualmente produzido através de diversas etapas (LUO *et al.*, 2004).

Há várias rotas para obtenção do 1,2 PEG a partir de matérias-primas oriundas de fontes renováveis. A rota mais comum é a hidrogenólise de açúcares ou álcoois de açúcar, sob elevadas temperaturas e pressões, na presença de um catalisador metálico (CHOPADE *et al.*, 2001). Alguns usos típicos do 1,2 PEG estão relacionados à fabricação de resinas de poliéster insaturadas, fluídos funcionais (anticongelantes, descongelantes e outros fluidos para transferência de calor), produtos farmacêuticos, alimentos, cosméticos, detergentes líquidos, umectantes de tabaco, sabores e fragrâncias, cuidado pessoal, pinturas e alimentação animal. Em particular, o mercado de anticongelantes e de descongelantes está atualmente em amplo crescimento, devido à preocupação com a toxicidade dos produtos derivados do MEG.

1.3 – Condições reacionais para a transformação catalítica de sacarídeos

As pesquisas sobre a conversão catalítica de sacarídeos, tendo em vista suas numerosas transformações, são realizadas há muito tempo. Os estudos objetivam avaliar a influência de diversos fatores relativos às condições de reação, tais como temperatura, pressão de H₂, tipo de solvente, pH do meio reacional e natureza do catalisador.

ARIONO *et al.* (1986) estudaram a hidrogenólise catalítica da glicose com catalisadores de Ru, Pd e Rh, a temperaturas de 453 e 473 K (180 e 200 °C) e sob pressão de 5 MPa (49,3 atm). O sistema Ru/C foi o mais ativo, permitindo transformar seletivamente 50 % da glicose a metanol. O aumento da temperatura de reação de 180 °C (453 K) para 200 °C (473 K) levou a um expressivo aumento da seletividade deste monoálcool.

MONTASSIER *et al.* (1995) estudaram a hidrogenólise do glicerol com catalisadores de Cu, Cu-Pt e Cu-Au suportados em carvão ativado, a 493 a 533 K (220 a 260 °C) e sob diferentes pressões (1 a 4 MPa) (10 a 40 atm). Os sistemas Cu-Pt/C e Cu-Au/C foram mais ativos e seletivos, originando como produtos MEG e 1,2 PEG. Os aumentos da temperatura e da pressão de H₂ levaram a um aumento significativo da seletividade a estes produtos.

NATTA *et al.* (1943) estudaram a hidrogenólise da glicose em soluções etanólica e aquosa. A reação foi efetuada a 543 K (270 °C) e sob pressão de H₂ de 7 MPa

(69,1 atm). Em meio reacional alcoólico, um catalisador de cromita de cobre (CuCr_2O_4) se mostrou seletivo para a obtenção de 1,2 PEG. Já em solução aquosa e na presença de um catalisador de Ni, os principais produtos de reação foram glicerol e MEG. Com base nesse estudo, os autores propuseram um esquema reacional, que consiste de uma etapa de hidrogenação, etapas paralelas de hidrogenólise C-C e etapas consecutivas de hidrogenólise C-O. Em tal esquema, a hidrogenação da glicose produz sorbitol, enquanto a hidrogenólise das ligações C-C pode conduzir polióis C-3, C-4 e C-5, assim como dióis C-2 e metanol. Por sua vez, a hidrogenólise da ligação C-O dos polióis permite obter outros polióis, dióis e monoálcoois.

A influência do solvente, sobre a atividade e seletividade de catalisadores 5 % de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a hidrogenação da glicose, foi estudada por BIZHANOV e DORZDOVA (1982). Para isso, conduziram a reação num meio fracamente alcalino, aquoso e etanólico. Em meio reacional aquoso, observaram uma maior formação de sorbitol, enquanto em meio etanólico, uma elevada presença de manitol. Os autores concluíram que a ativação do H_2 em meio alcoólico ocorre mais facilmente, e a reação envolve hidrogênio adsorvido. Já em meio aquoso, a glicose é reduzida pelo hidrogênio molecular. Os autores verificaram que a natureza do solvente e sua composição aumentam não somente a velocidade da reação, mas também a seletividade.

CLARK (1958) estudou a hidrogenólise do sorbitol com um catalisador de Ni suportado em montmorilonita (silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado), cuja fórmula estrutural é $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. A reação foi efetuada para temperaturas compreendidas entre 488 a 518 K (215 a 245 °C) e pressões entre 13,6 a 38 MPa (134,2 a 375 atm), com a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao meio reacional. O rendimento máximo de glicerol foi de 40 %, observando-se também a formação de polióis (xilitol e eritritol), assim como de glicóis (1,2 PEG e MEG). Uma explicação para a formação desses produtos é apresentada, com base na ruptura das ligações C-C em vários lugares da cadeia carbônica.

VAN LING et al. (1970) estudaram a obtenção de glicerol a partir da hidrogenólise catalítica de hexitóis em reatores tubular e de mistura contínuos. As reações foram realizadas com um catalisador de $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, para temperaturas entre 473 e 523 K (200 e 250 °C) e sob pressões de H_2 de 10 a 30 MPa (98,7 a 296,1 atm). Uma solução

aquosa Ca(OH)_2 (5 % em relação a massa total de sacarídeo) foi adicionada ao meio reacional, tendo-se um tempo de reação entre 10 e 20 minutos. Os pesquisadores observaram que a transformação da sacarose conduz a diversos produtos, tais como glicerol (31,3 %), 1,2 PEG (17,9 %), MEG (15,6 %) e ácido láctico, por degradação alcalina. Os autores concluíram que a seletividade está relacionada com a estrutura molecular do sacarídeo de partida.

Ao utilizar sorbitol como reagente, VAN LING et al. (1970) observaram que o rendimento de glicerol aumenta quando a hidrogenação e a hidrogenólise do sacarídeo são realizadas simultaneamente. A partir do glicerol, obtiveram 1,2 PEG por meio de hidrogenólise, ou ácido láctico por via oxidativa. A presença de Ca(OH)_2 no meio reacional aumentou os rendimentos de glicóis.

SUN et al. (2011) realizaram a hidrogenólise do xilitol sobre catalisadores de Ru, Rh, Pd e Pt suportados em carvão ativado ou em óxidos diversos. A reação foi realizada a temperaturas entre 433 e 513 K (160 e 240 °C), sob pressão de H_2 na faixa de 0,5 a 10 MPa (4,93 a 100,2 atm), com adição de Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 ou CaCO_3 ao meio reacional. Os catalisadores foram seletivos para a obtenção de 1,2 PEG e MEG, sendo que os sólidos de Ru/C apresentaram maiores atividades e seletividades de glicóis que os de Ru suportados em TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 e Mg_2AlO_x . Os efeitos observados foram atribuídos às propriedades ácidas e básicas dos metais e suportes para a hidrogenação/desidrogenação, que influenciam diretamente o caminho da reação. Uma grande dependência da atividade e seletividade com relação à temperatura de reação, pressão de H_2 e valores de pH foram também observadas.

Os resultados obtidos por SUN et al. (2011) os levaram a propor que a hidrogenólise do xilitol, formando MEG e 1,2 PEG, tem início com a desidrogenação do xilitol na superfície do metal que leva à formação de xilose. Subsequentemente, ocorre a condensação retro-aldólica da xilose, que é catalisada pelo OH da base Ca(OH)_2 para formar glicolaldeído e gliceraldeído. A seguir, dá-se a hidrogenação direta do glicolaldeído, levando ao MEG, enquanto a desidrogenação/hidrogenação sequencial do gliceraldeído conduz à formação de 1,2 PEG. A hidrogenação dos aldeídos intermediários na superfície do metal, e suas reações competitivas com as bases (adição), coordenam a seletividade dos dois glicóis.

SOHOUNLOUE et al. (1983) estudaram a hidrogenólise do sorbitol sobre um catalisador de Ru/SiO₂. A reação foi realizada em uma autoclave de 300 mL, a temperaturas entre 473 e 513 K (200 e 240 °C), pressões de H₂ de 8 a 17,5 MPa (79 a 173 atm) e para valores de pH do meio reacional na faixa de 8,5 a 12,5. Nestas condições de reação, elevadas seletividades de glicerol e 1,2 PEG foram obtidas. Em meio básico, polióis C-2 e C-3 foram obtidos como principais produtos, independentemente da temperatura de reação. Em meio neutro, a diminuição da temperatura favoreceu a hidrogenólise no meio da cadeia, levando à produção seletiva de glicerol e 1,2 PEG, devido à hidrogenólise do tipo C-O sobre o triol.

ABREU (1985) estudou a hidrogenólise de soluções e suspensões de mono, di e polissacarídeos sobre catalisadores de Ru. As reações foram conduzidas a 473 K (200 °C) sob 5 MPa (49,3 atm). Os resultados obtidos com reator de leito de lama mostraram que os desempenhos catalíticos em meio ácido são próximos aos obtidos em meio neutro. Em meio básico, a hidrogenólise da ligação C-C parece favorecida com relação à hidrogenólise C-O. Um rendimento mássico de metanol próximo de 80 % foi obtido a partir da glicose. A hidrogenólise da glicose foi melhor em meio básico (pH = 9,5 ou 10,0), tendo-se uma hidrogenação mais rápida que em meio ácido (pH = 4,0). Em compensação, em meio ácido os resultados foram próximos aos obtidos em meio neutro.

MONTASSIER et al. (1989) estudaram os efeitos do pH do meio na transformação de polióis com catalisadores de Ru, Ni e Pd. Segundo os autores, em pH neutro, a desidrogenação conduz a reações de desidroxilação seletiva (ruptura da ligação C-O) e retro-Claisen (ruptura da ligação C-C). Em meio básico, ocorre a formação dos produtos de hidrogenólise, que pode ser explicada pela reação de Canizzaro. Já em meio reacional ácido (pH = 2,6), nenhuma atividade notável foi observada. O Ru se revelou como sendo o metal mais ativo e hidrogenolisante frente às ligações C-C e C-O, sendo particularmente mais ativo para a hidrólise do glicerol.

Atualmente, os processos industriais de síntese de hexitóis, a partir de dissacarídeos ou de polissacarídeos, são efetuados em duas etapas: hidrólise química ou enzimática do substrato, seguidas pela hidrogenação catalítica do hidrolisado.

Diversos sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos para efetuar este tipo de conversão em uma única etapa. Para isso, utilizam-se simultaneamente dois

catalisadores distintos: um ácido (p.ex., sílica-alumina), para a hidrólise, e outro metálico (Ru, Ni, ou Cu), para a hidrogenação e hidrogenólise.

Os catalisadores de Ru realizam a ruptura das ligações C-C de sacarídeos e álcoois poli-hidroxilados, produzindo polióis, dióis e, mais extensivamente, hidrocarbonetos. Segundo GERMAIN et al. (1981), a elevada atividade dos catalisadores de Ru os credencia para as reações de hidrogenação e hidrogenólise desses compostos. ARENA (1983) verificou que o Ru suportado é muito ativo para a obtenção de sorbitol a partir da glicose, ressaltando a boa atividade dos metais de transição do grupo VIII B para esta reação.

SABADIE et al. (1981) compararam a eficiência de diferentes sistemas catalíticos para a conversão de dissacarídeos a 398 K (125 °C) e 5 MPa (49,3 atm). Uma hidrólise seguida de hidrogenação foi realizada, utilizando os sistemas catalíticos seguintes: Cu/Al₂O₃-SiO₂, Ni/Al₂O₃-SiO₂ e Ru suportado em montmorilonita. Os autores concluíram que a hidrogenação da sacarose não ocorre sem sua hidrólise prévia, e que temperaturas mais elevadas são exigidas no caso da maltose, a fim de evitar reações desfavoráveis de degradação e isomerização. Neste estudo, a atividade do catalisador de Ru foi 100 vezes maior que a obtida com um catalisador de Ni-Raney.

A hidrogenólise da sacarose foi estudada por MULLER et al. (1991) utilizando um reator do tipo “slurry”. A reação foi realizada sobre um catalisador de 5 % Ru/C, à temperatura de 493 K (220 °C) e pressão de 4 MPa (39,5 atm). A partir de uma solução aquosa contendo 40 g.L⁻¹, a hidrólise da sacarose foi realizada numa primeira etapa, seguida pela hidrogenação dos hidrolisados. O pH do meio reacional foi aumentado desde o valor 6 até 10, adicionando-se Ca(OH)₂ ao meio reacional. O aumento do pH durante a reação aumentou os rendimentos de glicerol e de 1,2 PEG em cerca de 10 %.

HOFFER et al. (2003) estudaram a hidrogenação seletiva da D-glicose, visando avaliar a atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores de Ru/C. As reações foram realizadas a 393 K (120 °C) e sob pressão de 4 MPa (39,5 atm), utilizando também um catalisador de Ni-Raney para efeitos de comparação. Os autores concluíram que os catalisadores investigados são altamente seletivos para a obtenção de D-sorbitol, cuja cinética é de pseudo-primeira ordem para as condições de reação empregadas. A adição de Mo ou Cr/Fe ao catalisador de Ni-Raney promove a atividade, mas o aditivo Cr/Fe desativa o catalisador mais rapidamente. A atividade dos catalisadores de Ru/C foi proporcional à

área metálica específica, independente do procedimento de preparação adotado. O método de deposição aniônica levou a uma maior dispersão do metal e a catalisadores mais seletivos.

BANU et al. (2011) estudaram a hidrogenólise do sorbitol sobre catalisadores de Ni e Pt suportados em zeólita NaY. A reação foi conduzida a 493 K (220 °C), sob pressão de H₂ de 6 MPa (59,2 atm), em um reator de batelada. Com o catalisador de Ni/NaY, o produto 1,2 PEG foi obtido em maior quantidade, enquanto com Pt/NaY se tem principalmente glicerol. A adição de Pt aos catalisadores de Ni/NaY não influenciou significativamente a atividade e a seletividade. A presença de Ca(OH)₂ no meio reacional aumentou a atividade de ambos os catalisadores, sem alterar a seletividade. Os autores atribuíram as diferentes seletividades dos catalisadores de Ni/NaY e Pt/NaY às formas distintas de adsorção do sorbitol nesses metais.

1.4 – Catalisadores para a hidrogenólise de sacarídeos

Praticamente, a reação de hidrogenólise de sacarídeos não ocorre na ausência de um catalisador. Para a obtenção de maiores seletividades de produtos intermediários, é necessária a aplicação de uma estratégia cinética com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados. Por isso, a escolha do catalisador adequado é de extrema importância.

A hidrogenólise catalítica em fase líquida é aplicada em várias áreas da indústria química, tais como nos processos da química fina e de refinarias, bem como para a produção de solventes aromáticos e combustíveis. Do ponto de vista químico, isto implica, usualmente, na hidrogenação dos anéis aromáticos, grupos carbônicos e duplas ligações. Por isso, catalisadores típicos utilizados para a hidrogenólise são à base de metais do grupo VIII B, como Ni, Pt, Pd, Rh e Ru suportados em materiais como alumina, sílica, carvão ativado e diferentes tipos de zeólitas.

Um catalisador clássico chamado de Ni-Raney, que consiste de uma liga de Ni-Al porosa, sendo muito utilizada em reações de hidrogenação de óleos vegetais e de grupos carbonila, como no caso da produção de álcoois de açúcar. Tipicamente, ambas as reações acontecem em reatores de batelada, a elevadas pressões de H₂ (acima de 5 MPa)

(49,3 atm) e na presença de partículas de catalisador finamente imersas na fase líquida. Uma agitação intensiva é aplicada ao meio reacional, para remover limitações à transferência de massa externa, na interface gás-líquido, e nas superfícies exteriores do catalisador (MIKKOLA *et al.*, 2000).

1.4.1 – Influência da natureza e da morfologia do suporte

O uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado dos metais nobres, uma diminuição da sua quantidade é economicamente vantajosa. Além disso, a possibilidade do uso de suportes permite selecioná-los de modo que suas características físicas e químicas favoreçam a obtenção dos produtos de interesse.

Os suportes possuem diversas funções, sendo a mais importante a promoção da área superficial específica do catalisador. O suporte ideal é aquele cuja função é a de melhorar a dispersão das fases ativas, sem apresentar atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis.

As propriedades químicas dos catalisadores podem ser modificadas quando o metal é incorporado a diferentes suportes. Tais modificações são atribuídas à interação entre o metal-suporte BOSSI *et al.*, (1979), PRESTRIDGE *et al.*, (1977) e TAUSTER *et al.*, (1978) apud JINXIANG *et al.*, (1988).

A preparação de catalisadores suportados constitui uma etapa extremamente importante, devido aos efeitos que exerce sobre as propriedades finais do material, notadamente sobre a dispersão metálica, a resistência à sinterização e as interações metal-suporte. Esses efeitos dependem não só da natureza do suporte, mas também do sal precursor e do método de impregnação utilizados.

No caso específico dos suportes de catalisadores, tem-se ressaltado a importância de avaliar algumas características intrínsecas aos diversos materiais, quando da escolha do mais adequado para desempenhar tal papel. Pode-se destacar, dentre várias, a área superficial específica, a porosidade e a estabilidade mecânica e química nas condições de reação.

Diversos são os materiais inorgânicos que, atendendo a essas exigências, podem ser utilizados como suporte para a preparação de catalisadores. Contudo, dentre toda a vasta gama de materiais disponíveis, somente três têm sido utilizados na prática industrial, nomeadamente a sílica, a alumina e o carvão ativado (REINOSO, 1998).

O carvão ativado é um material que oferece uma grande variedade de aplicações na adsorção, no processamento catalítico e também no reforço estrutural de polímeros. Em catálise heterogênea, é frequentemente utilizado como suporte catalítico por apresentar características requisitadas para tal uso, dentre as quais se incluem a elevada área superficial específica, a estabilidade química e porosidade bem desenvolvida (RADOVIC & RODRIGUEZ-REINOSO, 1997).

Muitos catalisadores comerciais, para aplicação em química fina, consistem de catalisadores de metais nobres suportados em carvão ativado. Isto devido ao fato do carbono ser quimicamente inerte frente às moléculas orgânicas, em comparação com os suportes de alumina ou sílica.

Os carvões ativados se encontram usualmente disponíveis sob a forma de pó ou granular. No entanto, novos formatos, conhecidos como “cloths” (ACC) ou telas de carvão ativado, estão sendo usados em reatores devido à reciclagem mais fácil em relação ao material em pó ou granular (BESSION *et al.*, 2005).

1.4.2 – Efeitos de tratamentos térmicos

Os catalisadores suportados já possuem uma porosidade proveniente do suporte, que, em geral, não apresenta sítios ativos. O desempenho desses catalisadores depende do método de preparação empregado, notadamente dos tratamentos térmicos a que são submetidos. Tais tratamentos visam a formar os sítios ativos do catalisador, a partir do composto precursor do agente ativo, normalmente sob a forma de sais metálicos ou de complexos. Esses tratamentos térmicos, também chamados de ativação do catalisador, levam o sólido a sua forma ativa, sendo basicamente de dois tipos: a calcinação e/ou a redução.

No caso dos catalisadores suportados em carvão ativado, a existência de uma grande variedade de grupos funcionais sobre o suporte torna difícil uma previsão sobre os

efeitos que os tratamentos térmicos causam à superfície. Para temperaturas acima de 873 K (600 °C), a redução do catalisador sob hidrogênio pode comprometer os complexos oxigenados do suporte, menos estáveis, dando margem ao surgimento de reações secundárias. Nesse caso, a melhor opção seria a redução do catalisador à temperatura ambiente, empregando compostos doadores de hidrogênio em meio líquido. No entanto, este é um processo ainda pouco estudado (FRAGA, 2000).

SILVA et al. (2001) estudaram a impregnação e os tratamentos térmicos de calcinação e redução de catalisadores de Ni/C, utilizando as técnicas de redução à temperatura programada, termogravimetria e absorção atômica. Os autores concluíram que, após impregnação e secagem, o sal precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se encontra sob duas formas: uma em interação com os grupos funcionais oxigenados na superfície do suporte e outra simplesmente depositada na forma linear (sem interação). Durante aquecimento sob ar sintético à temperatura programada (taxa de 10 °C/min), observou-se que a 403 K (130 °C) o sal precursor perde 3 moléculas de água, formando um hidroxinitrato de níquel di-hidratado. Além disso, formam-se HNO_3 e NO_x entre 403 K (130 °C) e 533 K (260 °C). Acima de 533 K (260 °C), há formação de óxidos, com perda da água restante e de mais ácidos e óxidos voláteis. Durante a redução sob H_2 a 773 K (500 °C) (taxa de 10 °C/min), o Ni em interação com os grupos funcionais do carvão seria reduzido a uma temperatura mais alta que aquele que se encontra simplesmente depositado sobre o suporte. Os autores observaram também a formação de CO e CO_2 durante a etapa de aquecimento.

MAZZIERI et al. (2002) estudaram o efeito do tempo de redução sobre as propriedades de um catalisador 5 % Ru/ Al_2O_3 ($200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). O sólido foi preparado por impregnação a seco, a partir de uma solução ácida de RuCl_3 . Após impregnação, o catalisador foi submetido a uma redução direta sob H_2 , conduzida a 400 °C (673 K) e durante diferentes períodos de tempo (3 e 6 h). Os resultados de TPR e XPS mostraram que, mesmo após 6 h de redução, o Ru não foi totalmente reduzido, enquanto que o cloro foi completamente eliminado.

ZONETTI (2003) estudou a influência das condições de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho de catalisadores de rutênio suportados em óxido de cério para a hidrogenação parcial do benzeno. Os catalisadores foram calcinados sob fluxo de ar à temperatura de 473 K (200 °C) ou 673 K (400 °C) e/ou reduzidos a 523 K

(300 °C), 773 K (500 °C) e 1023 K (800 °C) sob atmosfera de H₂. Os resultados da análise química realizada através de EDX revelaram que a fração mássica de cloro no catalisador diminui significativamente quando os sólidos são submetidos a tratamentos de ativação.

1.5 – Catalisadores suportados em carvão ativado

O carvão ativado foi escolhido para o presente estudo pelo fato de se apresentar como um suporte muito empregado para a preparação de catalisadores de Ru destinados à hidrogenólise de sacarídeos. O carvão ativado geralmente possui uma elevada área superficial específica (acima de 1.100 m²g⁻¹), o que favorece a deposição do metal e capacidade de adsorção de compostos reagentes. Portanto, um breve resumo sobre as principais características deste sólido será apresentado a seguir.

1.5.1 - O carvão ativado

Os carvões microporosos pertencem a uma classe importante de materiais, conhecida como carvão ativado, cuja produção mundial é de aproximadamente 400.000 t/ano. O carvão ativado é largamente utilizado, particularmente como adsorvente, ou como suporte catalítico.

Na área do tratamento de efluentes, é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, para a adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (REINOSO *et al.*, 1998), bem como de metais pesados.

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos, que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, os quais são obtidos por meio de um processamento para aumentar a porosidade. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o diâmetro médio dos poros em macro, meso e microporosidade. A característica incomparável do carvão é sua elevada superfície interna, localizada dentro de uma rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar. O tamanho e a forma dos poros também influenciam a seletividade da adsorção, através do efeito de peneira molecular (REINOSO *et al.*, 1998).

Em princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor, pode ser transformado em carvão ativado, tais como cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo, etc. Atualmente, os caroços de oliva, cereja, damasco, pêsego e de azeitonas, assim como ossos de animais são muito utilizados como agentes precursores. Em torno de 1/3 da produção mundial de carvão ativado é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa. No Brasil, predominantemente, empregam-se madeiras, carvão betuminoso e sub-betuminoso, ossos e cascas de coco.

Uma vez obtida a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e a ativação (ou oxidação) para o desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização, ou pirólise, é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 773 a 1073 K (500 a 800 °C). Já a ativação é realizada sob atmosfera de gases oxidantes, em temperaturas de 1073 a 1173 K (800 a 900 °C) (BANSAL *et al.*, 1988).

Os carvões ativados podem ser manufaturados por meio de uma grande variedade de métodos. Estes podem envolver a aplicação de ácidos, bases e outras substâncias, sob fluxo de gases ativantes, tais como vapor de água, N₂ ou CO₂.

Microondas podem ser usadas para a pirólise da fonte de carvão. Por exemplo, o lignito e a turfa são processados através de uma carbonização a baixas temperaturas, seguida por um tratamento com vapor ou KOH. O carvão pode ser convertido a resinas de troca catiônicas, por meio de sulfonação, ou por nitração e redução. Alguns processos tratam materiais carbonosos com soluções de H₃PO₄ (ácido fosfórico) e/ou ZnCl₂, seguida pela remoção dos agentes ativantes através da lavagem com água (BANSAL *et al.*, 1988).

O carvão ativado pode ser adquirido sob as formas de pó ou granulado, e seu rendimento e qualidade podem ser melhorados pela remoção da umidade. O carvão ativado granular é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o carvão ativado em pó está associado a grandes poros e menor superfície interna.

Para o uso do carvão em pó, é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é geralmente adicionada à água bruta ou pré-oxidada (adição de cloro ou

dióxido de cloro). Já o uso do carvão ativado granular se dá em colunas (filtros) nas estações de tratamento de água.

Apenas uma pequena parte da produção mundial de carvão ativado é destinada à produção de catalisadores (RADOVIC *et al.*, 1997 apud FRAGA, 2000). O uso de carvão ativado, ou melhor dizendo, de materiais à base de carbono como suporte vem aumentando continuamente, devido ao reconhecimento de algumas características importantes, tanto do ponto de vista físico quanto químico.

Atualmente, aceita-se que a estrutura dos carvões ativados é constituída pelo empilhamento aleatório de camadas planas de átomos de carbono em arranjos hexagonais, ou planos basais, sendo abundante a existência de átomos de carbono insaturados. Esses planos apresentam defeitos estruturais, tais como distorções ou espaços vazios, que geram átomos de carbono com valências livres, ou seja, aumentam a concentração de elétrons desemparelhados no material (BANSAL *et al.*, 1988). Uma representação da estrutura dos carvões ativados é apresentada na Figura 1.7.

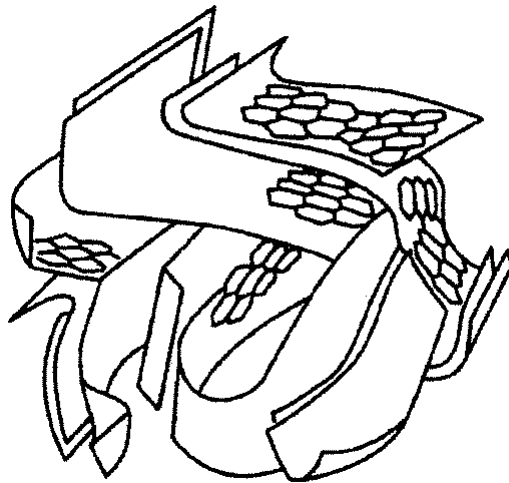


Figura 1.7 – Representação da estrutura de um carvão ativado (BANSAL *et al.*, 1988).

A heterogeneidade estrutural dos carvões ativados gera centros ativos que são responsáveis pela grande capacidade de adsorção deste material, e onde são formados grupos superficiais quando reagem com heteroátomos. Os espaços entre os planos basais

formam a estrutura microporosa, embora macro e mesoporos se façam igualmente presentes.

Entretanto, é possível controlar as propriedades físicas dos carvões ativados, tais como área superficial específica e porosidade, de acordo com a matéria-prima e o método de preparação empregado. Da mesma forma, pode-se modificar suas propriedades químicas de superfície, através de diferentes tratamentos; o que são as maiores vantagens desses materiais.

A aplicação industrial dos materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades texturais e em sua natureza química. Portanto, a caracterização destes materiais é de grande importância (REINOSO *et al.*, 1998).

O caráter apolar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas apolares, por meio de um mecanismo não específico. A adsorção pode ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão como, por exemplo, uma oxidação, desde que esta produza um incremento na interação superfície-adsorbato (BANSAL *et al.*, 1988).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos de superfície (CASTILLA, 2004).

O oxigênio reage com o carbono para formar um complexo de composição variável, C_xO_y , cuja decomposição origina uma mistura de CO e CO₂. De acordo com a temperatura na qual o carvão é exposto ao oxigênio, superfícies ácidas e/ou básicas são formadas.

A superfície ácida é formada quando o carvão é tratado num meio oxidante, em temperaturas de 573 a 673 K (300 a 400 °C). Os carvões com superfícies ácidas, denominados tipo L, são caracterizados pela presença de grupos funcionais de superfície, tais como o carboxílico, anidrido carboxílico, lactona, fenólico e carbonílico, representados na Figura 1.8.

Por outro lado, uma superfície básica pode ser obtida através de tratamentos em atmosfera inerte, realizados a temperaturas acima de 973 K (700 °C). Os carvões com

superfícies básicas, denominados tipo H, são caracterizados pela presença de um grupo funcional denominado quinona, representado na Figura 1.8.

O carvão ativado é considerado um trocador iônico natural, sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície do carvão tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas), que podem atrair íons livres em solução ou suspensão. O tratamento do carvão com bases aumenta a capacidade do carvão para a troca com ânions, e a acidificação da superfície dá ao carvão um poder de troca catiônica (REINOSO *et al.*, 1998).

Uma oxidação da superfície do carvão envolve a quimissorção de oxigênio pelo sólido, permitindo que o material reaja quimicamente com outras substâncias, que também serão oxidadas.

Segundo CASTILLA *et al.* (2000), o comportamento eletrocinético do carvão ativado em solução é uma das propriedades mais importantes deste material. Partindo-se do princípio de que os carvões ativados têm caráter anfótero (pode se comportar como um ácido ou como uma base dependendo do outro reagente), devido aos vários grupos funcionais na sua superfície e à presença de elétrons, é sempre importante determinar o seu ponto isoelétrico (PI), ou ponto de carga zero (PZC).

O ponto isoelétrico (PI) pode ser estabelecido através do potencial Zeta. Esta medida determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH. O ponto isoelétrico indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do carvão. Este se define como o logaritmo negativo da atividade dos íons H^+ para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. É obtido pela medida do potencial zeta na presença de um eletrólito indiferente. Considerando um sistema em que íons H^+ e OH^- sejam os íons determinantes do potencial, o ponto isoelétrico (PI) é aquele para o qual o potencial zeta é determinado como zero (CASTILLA *et al.*, 2000).

STRELKO *et al.* (2002) estudaram carvões ativados tratados em solução 20 % (v/v) de HNO_3 . O carvão de partida (não tratado com o ácido) apresentou um PI para pH igual a 5,8, enquanto que para o carvão tratado com HNO_3 se obteve um PI para pH igual a 1,3. Os autores concluíram que o tratamento com ácido promoveu um aumento significativo da eletronegatividade da superfície do carvão.

1.5.2 - Tratamentos físicos e químicos para o carvão ativado

Além das características físicas do carvão escolhido como suporte, deve-se também considerar a natureza e quantidade das estruturas químicas de superfície, chamadas grupos funcionais ou complexos oxigenados. A natureza desses grupos influencia particularmente algumas propriedades do carvão, tais como a molhabilidade, a adsorção e as propriedades catalíticas, dentre outras (FRAGA, 2000).

As características químicas da superfície dos carvões dependem dos átomos constituintes dos grupos funcionais, nos quais geralmente aparecem, como heteroátomos, o oxigênio, hidrogênio e outros elementos de menor importância, como cloro, nitrogênio e enxofre (MATSON *et al.*, 1969 apud FRAGA, 2000). Esses heteroátomos provêm da matéria-prima usada na preparação do carvão ativado, e se tornam partes integrantes da estrutura química como resultado da carbonização. Os heteroátomos podem também ser quimicamente ligados à superfície, durante a ativação ou tratamentos térmicos específicos posteriores (BANSAL *et al.*, 1988).

Dentre todos os grupos funcionais possíveis, os compostos por carbono e oxigênio são os mais importantes. Esses grupos podem ser formados pela adsorção química do oxigênio, mesmo pela simples exposição do carvão ao ar, e também pela reação com outros gases oxidantes, tais como O₃, N₂O, NO e CO₂. Sua formação também pode ocorrer através do uso de soluções oxidantes, como, por exemplo, HNO₃, NaClO e H₂O₂ (BANSAL *et al.*, 1988).

A natureza exata das estruturas carbono-oxigênio ainda não está inteiramente estabelecida, mas os resultados de muitos estudos, usando diferentes técnicas, permitiram concluir que existem vários tipos de grupos funcionais oxigenados. Os principais grupos propostos são os carboxílicos, anidridos carboxílicos, lactonas, hidroxilas, carbonílicos e quinonas, que se encontram representados na Figura 1.8.

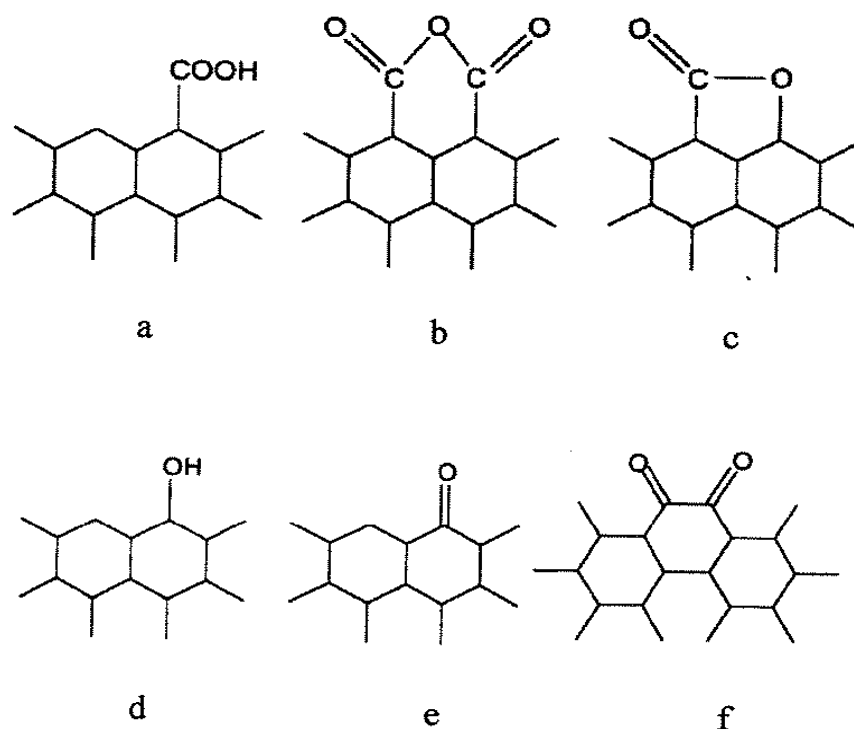
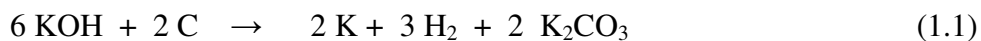


Figura 1.8 – Estruturas de grupos funcionais de superfície em carvões ativados: (a) carboxílico, (b) anidrido carboxílico, (c) lactona, (d) fenólico, (e) carbonílico, (f) quinona (adaptado de BOEHM, 1994).

A presença desses grupos de superfície, além de atribuir ao carvão ativado um caráter ácido-base, torna-o particularmente interessante devido à possibilidade de criação de sítios de ancoragem para a troca iônica, ou ainda mesmo para a fixação de complexos organometálicos (FRAGA, 2000).

O desenvolvimento da porosidade em materiais contendo carbono, por meio da ativação química, depende de vários fatores inter-relacionados, tais como o conteúdo de heteroátomos, as microestruturas do precursor de carbono e as condições experimentais. Segundo CASTELLÓ et al. (2007), a utilização de KOH na ativação química de carvões ativados desenvolve carvões microporosos com alta área superficial específica (aproximadamente $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e uma estreita distribuição do tamanho de poros. A reação estequiométrica envolvida entre o KOH e o carvão ativado, durante o processo de ativação química, pode ser representada pela equação (1.1).



Portanto, uma grande quantidade de KOH gera uma alta concentração de H₂ no meio reacional, o que pode promover a redução dos grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão.

1.5.3 – Metais suportados em carvão ativado

Muitos catalisadores comerciais consistem de metais nobres suportados em um sólido poroso, o qual frequentemente se trata de um carvão ativado. Altas áreas superficiais específicas e uma porosidade bem desenvolvida são essenciais para obter grandes dispersões do metal, necessárias para uma elevada atividade catalítica.

Embora o carvão ativado seja considerado um material inerte, em comparação a outros suportes catalíticos, como a alumina e a sílica, sua interface tem uma quantidade considerável de sítios ativos. Tais sítios são provenientes de valências insaturadas das bordas do sólido e dos defeitos existentes nas camadas gráficas.

Na maioria dos casos, as propriedades catalíticas são relacionadas à elevada porosidade e área superficial específica do catalisador suportado em carvão ativado. De fato, a grande microporosidade desse material facilita a dispersão de metais (ZANUTELLO, 2009).

Contudo, existem casos em que as propriedades catalíticas podem depender de outros fatores. REINOSO et al. (1990) estudaram os efeitos dos precursores Fe(NO₃)₃ e Fe(CO)₅ sobre a atividade de catalisadores de Fe/C. Os resultados indicaram que no caso do precursor de nitrato, houve um aumento na dispersão do Fe com o aumento da área específica do carvão. Já para o precursor de pentacarbonila, a dispersão metálica não permaneceu inalterada com o aumento da área específica do suporte.

Nos últimos anos, tem sido proposto que a natureza química da superfície do suporte desempenha um papel primordial no comportamento de catalisadores suportados em carvão ativado. Portanto, diversos pesquisadores têm investigado a influência de grupos funcionais oxigenados sobre o desempenho desses catalisadores.

RADOVIC et al. (1997) realizaram um extenso trabalho de pesquisa para entender o comportamento anfótero da superfície do carvão ativado empregado para a preparação de catalisadores de Mo/C e Pd/C por impregnação úmida. Os pesquisadores

concluíram que a dispersão metálica é favorecida quando a superfície do carvão ativado está quimicamente acessível aos íons metálicos. Isto ocorre quando existe uma atração eletrostática entre a superfície do suporte com carga negativa (pH do meio de impregnação menor que o PI do suporte) e os precursores catalíticos catiônicos.

Segundo RADOVIC et al. (1997), os grupos oxigenados de superfície não são somente centros condicionadores do comportamento dos catalisadores suportados em carvão ativado. Quando um carvão ativado de alta área superficial é submetido a um tratamento térmico sob atmosfera inerte, a temperaturas entre 1873 e 2473 K (1600 e 2200 °C), não ocorre somente uma diminuição na área superficial específica, mas também um aumento da ordenação cristalina no sólido, que é acompanhada por uma elevação da basicidade do carvão ativado.

PEREIRA et al. (2000) relataram que a superfície química do suporte tem um papel decisivo nas propriedades dos catalisadores suportados em carvão ativado. Os grupos funcionais carbonila e, em especial, os grupos quinona são sítios ativos na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno a estireno. Uma clara relação entre a atividade do catalisador Ru/C e a concentração de cada um desses grupos na superfície do suporte foi obtida.

Estudos sobre catalisadores de Ru suportados em carvões ativados tratados com HNO₃ ou N₂ têm sido realizados, objetivando observar os efeitos desses tratamentos sobre o desempenho catalítico na hidrogenação do benzeno em fase líquida (AKSOYLU *et al.*, 2000; ZANUTELLO, 2009).

1.5.4 - Catalisadores de Ru e Ni suportados em carvão ativado

A presença de sítios constituídos por heteroátomos (O, N e H) pode ser responsável pela acidez e basicidade dos carvões ativados, assim como por suas propriedades redox (AKSOYLU *et al.*, 2000). Em particular, a presença de oxigênio na superfície do suporte pode influenciar a hidrofiliabilidade de catalisadores suportados em carvão ativado. Conseqüentemente, pode ter efeito sobre o desempenho catalítico (seletividade e atividade) em meio aquoso, bem como sobre a interação precursor-suporte durante a etapa de impregnação na preparação do catalisador.

Recentemente, ZANUTELLO, 2009 observou que o aumento de grupos funcionais carbonílicos na superfície do suporte diminui tanto a atividade quanto a seletividade de catalisadores de Ru/C, empregados para a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. Por outro lado, o aumento dos grupos carboxílicos conduz a catalisadores mais ativos e a rendimentos de cicloexeno mais elevados.

Muitos pesquisadores têm estudado catalisadores de Ni e Ru para a hidrogenação de compostos orgânicos. Alguns exemplos desses estudos são as pesquisas sobre catalisadores de Ni/SiO₂ (TUREK *et al.*, 1983), Ni/C (DÉCHAMP *et al.*, 1995) e Ru/C (GALLEZOT, 1998 e VAN GORP *et al.*, 1999) para as transformações de sacarídeos.

DÉCHAMP *et al.* (1995) obtiveram uma conversão de 100 % durante a hidrogenação catalítica da glicose em reator de leito gotejante (LCT 570 VINCI). Para isso, utilizaram um catalisador de Ni/C. Uma solução aquosa de glicose (50 g.L⁻¹) foi alimentada ao reator por meio de uma bomba do tipo pistão, com vazões entre 5 x 10⁻³ L.min⁻¹ e 0,01 L.min⁻¹ e sob alta pressão 8 MPa (80 atm). As reações foram realizadas a temperaturas entre 343 e 403 K (70 °C e 130 °C) e pressão de 4 a 12 MPa (40 a 120 atm) de H₂, alimentado a vazões de 0,17 a 1,68 L.min⁻¹. Análises do meio reacional permitiram determinar uma seletividade de 36 % para MEG e 48 % de glicerol, aumentando a medida que se eleva à pressão de H₂.

BARBOSA (1998) estudou a hidrogenação da sacarose com catalisadores de Ru suportado em zeólitas. Uma zeólita NaY foi submetida a trocas iônicas para produzir as formas modificadas USY e CaY. Os catalisadores foram avaliados na hidrogenação da sacarose, para temperaturas entre 363 K (90 °C) e 408 K (135 °C), sob pressão de H₂ de 1,2 MPa (12 atm). As reações foram processadas a partir de soluções 50 g.L⁻¹ de reagente, com 4 g de catalisador. Análises dos meios reacionais, realizadas por HPLC, permitiram determinar seletividades de sorbitol de até 68 %, a partir da glicose, e de até 29 % para manitol e sorbitol, a partir da frutose.

VAN GORP *et al.* (1999) avaliaram a viabilidade da utilização de catalisadores de Co, Pt, Pd ou Ru (Co não é metal nobre, mas básico) suportados em carvão ativado, em substituição ao catalisador de Ni-Raney, classicamente utilizado para hidrogenação de sacarídeos. O carvão ativado foi selecionado como suporte devido a sua estabilidade, pois mantém suas características em meios ácidos ou básicos, diferentemente

dos suportes de Al_2O_3 e SiO_2 tradicionais, que são afetados em meios de pH muito elevado ou baixo. Os catalisadores foram preparados a partir de carvões obtidos de madeira ou de turfa, utilizando-se os precursores clorados dos metais Co, Pt, Pd e Ru e diferentes formas de preparação. Condições de reação ($T = 473 \text{ K}$ ($200 \text{ }^\circ\text{C}$) e $P = 7 \text{ MPa}$ (70 atm)). A partir de uma solução aquosa de glicose (99,6 %) e maltose (0,4 %), obteve-se sorbitol, enquanto que uma mistura de maltose (70 %), glicose (4 %), maltotriose (18 %) e outros oligossacarídeos (8 %), conduziu principalmente, a uma mistura de 3 % maltitol e 5 % de maltotriol.

De acordo com MIKKOLA e SALMI (2001), os catalisadores do tipo Ni-Raney são os mais comumente utilizados para a obtenção de polióis, a partir da hidrogenação de sacarídeos. Isto devido ao fato de serem baratos, de fácil uso em reatores descontínuos e de terem boa atividade e seletividade. Entretanto, existem desvantagens relativas à rápida desativação desses catalisadores, além da sua difícil separação do meio reacional.

1.6 – Conclusões parciais da revisão bibliográfica

Apesar do reduzido número de artigos encontrados na literatura, especificamente sobre a hidrogenólise da sacarose com catalisadores sólidos, algumas conclusões importantes podem ser formuladas com base na revisão bibliográfica apresentada.

A sacarose, matéria-prima objeto do presente estudo, é o dissacarídeo de maior ocorrência natural. No Brasil, em particular, a sacarose é largamente produzida a partir da cana-de-açúcar. Isto a torna um insumo renovável muito interessante para a obtenção de diversos produtos importantes, notadamente através de processos que empregam a hidrogenólise catalítica.

As condições de reação influenciam, de forma marcante, tanto a hidrogenação quanto a hidrogenólise catalítica de sacarídeos. Os estudos sobre o desempenho de diversos catalisadores têm sido conduzidos a temperaturas entre 453 e 533 K (180 e $260 \text{ }^\circ\text{C}$) e sob pressões de H_2 maiores que 5 MPa (50 atm).

Embora a grande maioria das pesquisas utilize a água como solvente para os sacarídeos, alguns estudos empregam álcoois ou soluções alcoólicas.

O pH do meio reacional também tem influência sobre a reação, obtendo-se melhores desempenhos catalíticos em meio básico, geralmente em pH maior que 8. Portanto, encontram-se vários estudos que adicionam bases ao meio reacional, notadamente Ca(OH)_2 .

Os catalisadores do tipo Ni-Raney são os mais comumente utilizados para a obtenção de polióis, a partir da hidrogenação de sacarídeos, mas apresentam desvantagens importantes. Já os catalisadores de Ru parecem levar aos melhores desempenhos (atividade e seletividade) para as reações de hidrogenação e hidrogenólise de sacarídeos. As propriedades desse metal nobre favorecem a ruptura das ligações C-C de sacarídeos e de álcoois poli-hidroxilados, produzindo polióis, dióis, e mais extensivamente hidrocarbonetos.

O carvão ativado é um material muito utilizado como suporte catalítico, por apresentar algumas características importantes, notadamente uma elevada área superficial específica e grande estabilidade química. Além disso, grupos funcionais à base de oxigênio, presentes na superfície do carvão ativado, podem influenciar o desempenho de catalisadores suportados. Em particular, podem aumentar a hidrofiliabilidade do catalisador, característica importante para o emprego em meio aquoso. Os grupos de superfície do carvão ativado podem também promover a interação precursor-suporte na preparação do catalisador, especificamente durante a etapa de impregnação, levando a catalisadores com maiores dispersões metálicas.

Capítulo II

Técnicas Experimentais

Os trabalhos experimentais desenvolvidos para o presente estudo envolveram, basicamente, as etapas de preparação e caracterização dos sólidos (suportes e catalisadores), bem como os testes catalíticos de hidrogenólise da sacarose. As técnicas e os procedimentos empregados são descritos a seguir.

2.1 - Catalisadores comerciais de referência

Catalisadores comerciais de Pd e Ru suportados em carvão ativado Carrier 101, respectivamente denominados neste trabalho Pd/C(COM) e Ru/C(COM), foram fornecidos pela empresa Evonik (Americana – SP) e utilizados como referência para o presente estudo. De acordo com o fornecedor, ambos os catalisadores têm um teor metálico de 5 %, área de superfície específica de $1.120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e um diâmetro médio de partícula de $23 \mu\text{m}$.

Como referência para os catalisadores de Ni/C_D preparados, utilizou-se um catalisador comercial de Ni-Raney, também cedido pela empresa Evonik.

2.2 – Catalisadores de Ru suportados em carvão ativado C_x

Tendo em vista que catalisadores de Ru/C apresentam um bom desempenho na hidrogenólise de sacarídeos, catalisadores denominados Ru/C_x, preparados e estudados num trabalho anterior sobre a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida, foram testados numa etapa inicial do presente trabalho. Alguns catalisadores Ru/C_x foram caracterizados neste trabalho, através da técnica de redução à temperatura programada.

Na preparação dos diferentes suportes C_x (ZANUTELO, 2009), utilizou-se um carvão comercial (Clarimex 061), produzido pela empresa Brascarbo S.A. Tal sólido, denominado carvão original C_x(OR), tem uma área de superfície específica de $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e um diâmetro médio de partículas entre 20 e 50 μm . O carvão C_x(OR) foi submetido aos diferentes tratamentos descritos na Tabela 2.1, antes de ser utilizado como suporte.

Tabela 2.1 - Tratamentos aplicados ao carvão original C_x(OR)

Suporte	Tratamento
C _x (N2/300)	Aquecimento a 10 °C/min sob fluxo de 250 mL N ₂ /min, até a temperatura de 573 K (300 °C) , mantida por 7 h.
C _x (N2/400)	Aquecimento a 10 °C/min, sob fluxo de 250 mL N ₂ /min, até a temperatura de 673 K (400 °C) , mantida por 7 h.
C _x (HN25)	Oxidação em solução aquosa de 2 mol HNO ₃ /L, sob agitação a 298 K (25 °C) por 3 h. Lavagem com água destilada até pH neutro e secagem a 373 K (100 °C).
C _x (HN90)	Oxidação em solução aquosa de 8,6 mol HNO₃/L , sob refluxo a 363 K (90 °C) por 20 h. Lavagem com água destilada até pH neutro e secagem a 373 K (100 °C).
C _x (HN90-N2/300)	Oxidação em solução aquosa de 8,6 mol HNO₃/L , sob refluxo a 363 K (90 °C) por 20 h. Lavagem com água destilada até pH neutro e secagem a 373 K (100 °C). Aquecimento a 10 °C/min sob fluxo de 250 mL N ₂ /min, até a temperatura de 573 K (300 °C) , mantida por 7 h.
C _x (H2O2)	Oxidação em solução aquosa de 2 mol H ₂ O ₂ /L, sob agitação a 298 K (25 °C) por 3 h. Lavagem com água destilada até pH neutro e secagem a 373 K (100 °C).
C _x (KOH)	Oxidação em solução aquosa de 16 mol KOH/L, sob agitação mantida por 10 minutos, à temperatura ambiente. Secagem a 383 K (110 °C) por 14 h, seguido de aquecimento a 10 °C/min, sob fluxo de 150 mL N ₂ /min, até a temperatura de 573 K (300 °C), mantida por 1 h. Lavagens com solução aquosa de 0,5 mol HCl/L e posteriormente com água quente. Lavagem com água destilada à temperatura ambiente, até pH neutro, e secagem a 373 K (100 °C).

A Tabela 2.2 reúne os valores da área de superfície específica (S_g), do pH no ponto de carga zero (PZC) e a distribuição de grupos funcionais de superfície para os carvões empregados como suportes dos catalisadores de Ru/C_x. Os procedimentos experimentais serão descritos posteriormente.

Com relação ao carvão original C_x(OR) de referência, os tratamentos realizados com HNO₃ a 363 K (90 °C) e com KOH levam a uma expressiva diminuição da

área de superfície específica do carvão, notadamente no caso da base. De acordo com CASTILLA et al. (2004) e CASTELLÓ et al. (2007) uma oxidação severa do carvão pode destruir sua estrutura porosa.

A determinação do pH no PZC, realizada por meio da titulação potenciométrica dos diferentes suportes, permitiu identificar mudanças na superfície do carvão, induzidas pelo tratamento aplicado. Para carvões anfóteros, tais como o carvão original $C_x(OR)$, a superfície está carregada positivamente quando $pH < PZC$, e negativamente quando $pH > PZC$.

Os carvões preparados apresentam valores de PZC menores que o carvão original $C_x(OR)$, à exceção do sólido $C_x(KOH)$. Os carvões obtidos através do tratamento com HNO_3 , $C_x(HN25)$ e $C_x(HN90)$, apresentam os menores valores para o PZC, o qual diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento com o ácido. No caso do carvão tratado com KOH , $C_x(KOH)$, observa-se um grande aumento do PZC, o que indica um forte caráter básico desse suporte.

Tabela 2.2 - Propriedades físicas e químicas dos suportes C_x

Suporte	Sg (m ² /g)	PZC	Concentração do grupo funcional de superfície (meq/g)			
			CO	L	F	CA
$C_x(OR)$	900	2,75	0,58	0,03	0,49	1,4
$C_x(N2/300)$	790	2,40	0,57	0,13	0,39	1,2
$C_x(N2/400)$	870	2,44	0,49	0,03	0,71	1,3
$C_x(HN25)$	910	2,13	0,77	0,05	0,58	1,2
$C_x(HN90)$	480	1,87	1,6	0,30	0,52	0,46
$C_x(HN90-N2/300)$	460	2,35	0,92	0,35	0,98	0,36
$C_x(H2O2)$	870	2,25	0,99	0,11	0,50	0,98
$C_x(KOH)$	70	8,50	0,38	0,92	0,74	0,45

Sg = área de superfície específica; PZC = ponto de carga zero;

CO = Carboxílico; L = Lactona; F = Fenólico; CA = Carbonílico.

Os valores do pH de PZC mostram a ordem de acidez seguinte: $C_x(\text{HN90}) > C_x(\text{HN25}) > C_x(\text{H}_2\text{O}_2) > C_x(\text{HN90-N}_2/300) > C_x(\text{N}_2/300) \approx C_x(\text{N}_2/400) > C_x(\text{OR}) > C_x(\text{KOH})$.

Por sua vez, os resultados da titulação de Boehm (Tabela 2.2) mostram que os carbonos adsorventes de superfície possuem funcionalidades superficiais ácidas, tanto sob a forma de grupos não-carbonílicos (carboxílicos, lactonas e fenólicos), quanto de grupos carbonílicos (carbonilas). A força ácida desses grupos funcionais obedece à ordem seguinte: carboxílicos > lactonas > fenólicos > carbonílicos.

O carvão original $C_x(\text{OR})$ e os suportes obtidos através dos tratamentos exclusivamente térmicos, $C_x(\text{N}_2/300)$ e $C_x(\text{N}_2/400)$ apresentam uma quantidade de grupos não-carbonílicos (carboxílicos + lactonas + fenólicos) em torno de 1,1 meq/g, muito próxima a de grupos carbonílicos (aproximadamente 1,3 meq/g). Já no caso dos sólidos oriundos de oxidação via úmida, a quantidade de grupos não-carbonílicos é maior que a de grupos carbonílicos, sendo o tratamento com HNO_3 a 363 K (90 °C) aquele que leva à maior quantidade de sítios ácidos não-carbonílicos (2,42 meq/g).

Os catalisadores de Ru/C_x foram preparados por meio de impregnação incipiente, a partir de uma solução aquosa de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, de modo a obter uma fração mássica de metal igual a 5 %. Após impregnação, os sólidos foram deixados em repouso à temperatura ambiente, por cerca de 12 h, sendo depois secados em estufa a 353 K (80 °C) durante 24 h. Os sólidos secos não foram submetidos a nenhum tratamento térmico de calcinação, pois a presença de cloro, oriundo do sal precursor RuCl_3 , pode favorecer o desempenho catalítico nas reações de hidrogenação em fase líquida (ZANUTELLO, 2009).

Para avaliar o efeito de um tratamento de redução sobre o desempenho catalítico na hidrogenólise da sacarose, uma fração do sólido $\text{Ru}/C_x(\text{OR})$ seco foi submetida a uma redução direta a 423 K (150 °C) por 3 h, sob fluxo de uma mistura N_2/H_2 (98 %/2 %). Como os testes catalíticos revelaram um melhor desempenho para o catalisador de $\text{Ru}/C_x(\text{OR})$ não reduzido, os catalisadores estudados no presente trabalho não foram submetidos ao tratamento de redução antes da reação.

2.3 – Preparação do suporte de carvão ativado $C_D(\text{KOH})$

Conforme observado em estudos anteriores, realizados com os catalisadores de Ru/C_x , o suporte tratado com KOH levou às maiores seletividades na reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. No caso da hidrogenólise da sacarose, os testes com o catalisador de $\text{Ru}/C_x(\text{KOH})$ levaram aos maiores rendimentos de 1,2 PEG ao longo da reação. Assim, somente o tratamento com KOH foi adotado no caso do suporte denominado C_D . O tratamento desse suporte, assim como a preparação dos catalisadores, serão descritos a seguir.

O carvão ativado comercial Carrier 101, fornecido pela empresa Degussa (São Paulo, Brasil), foi utilizado no presente estudo. De acordo com o fabricante, esse material tem origem vegetal, sendo proveniente de madeira, e ativado com HCl a 873 K (600 °C). Ainda segundo o fornecedor, este carvão de partida possui uma área de superfície específica de $1.100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e um diâmetro médio de partícula entre 60 e 90 μm .

Tal carvão original, nomeado $C_D(\text{OR})$, foi utilizado para a preparação de catalisadores Ni/C_D , Pd/C_D , Ru/C_D e $\text{Ni-Ru}/C_D$ por meio de impregnação incipiente ou via úmida, as quais serão detalhadas posteriormente.

O carvão denominado $C_D(\text{KOH})$ foi preparado a partir de um tratamento do carvão $C_D(\text{OR})$ com uma solução aquosa 16 mol.L^{-1} de KOH . O carvão comercial $C_D(\text{OR})$ foi adicionado a esta solução em proporção mássica de uma parte de sólido para duas partes da solução de KOH . A seguir, o carvão permaneceu a 298 K (25 °C) sob agitação constante por cerca de 10 minutos, até a obtenção de uma mistura homogênea e pastosa, conforme descrito por AHMADPOUR et al. (1996). Em seguida, o sólido foi filtrado e levado à estufa para secagem a 383 K (110 °C) por 14 horas. O carvão resultante foi aquecido a uma taxa de 10 °C/min e submetido a um tratamento térmico a 573 K (300 °C) por 1 hora, sob fluxo de 150 mL/min de N_2 . O sólido obtido foi então lavado com uma solução aquosa $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl , e depois com H_2O a 333 K (60 °C). Finalmente, o carvão foi lavado com H_2O destilada à temperatura ambiente, até pH neutro, e secado em estufa a 373 K (100 °C).

2.4 - Preparação dos catalisadores suportados em carvão ativado C_D

Os catalisadores suportados no carvão ativado C_D foram preparados pelos métodos de impregnação incipiente e impregnação úmida.

Basicamente, a impregnação incipiente consiste em colocar o suporte em contato com um determinado volume de solução contendo o sal precursor do agente ativo, correspondente ao volume de saturação dos poros do suporte. Sob a ação de forças capilares, a solução penetra nos poros do suporte.

Já na impregnação úmida, o suporte é colocado em contato com um excesso de solução do sal precursor, obtendo-se uma suspensão do sólido em meio líquido. Neste caso, pode-se controlar o pH do meio, através da adição de soluções básicas ou ácidas. Agentes redutores também podem ser adicionados ao meio de impregnação, para a ativação do catalisador.

Para o presente estudo, os metais Ni e Ru foram escolhidos como agente ativo dos catalisadores suportados em carvão ativo C_D, pelas razões expostas no capítulo anterior. Como referência de um outro metal nobre, catalisadores de Pd/C_D também foram preparados.

Para as impregnações, foram utilizados os sais precursores seguintes: cloreto de rutênio (III) hidratado (RuCl₃.xH₂O), cloreto de níquel (II) hexaidratado (NiCl₂.6H₂O) e cloreto de paládio (II) (PdCl₂), todos da Aldrich Chemical Co, com pureza de 99 % (p.a.). Os catalisadores foram preparados de forma a obter uma fração mássica total de 5 % de metal no catalisador.

2.4.1 - Preparação via impregnação incipiente

A impregnação incipiente envolveu os procedimentos descritos a seguir. O suporte C_D e os sais precursores NiCl₂ e RuCl₃ foram submetidos a uma secagem em estufa a 393 K (120°C) por 24 horas. A seguir, o sal precursor foi diluído em um determinado volume de água deionizada, correspondente ao volume de saturação dos poros do suporte. A solução resultante foi então lentamente adicionada a uma determinada massa do suporte, em uma única etapa de impregnação. Após a impregnação, o material obtido foi deixado

em repouso por 12 horas, à temperatura ambiente, permitindo assim que o sal precursor se difundisse pelo interior dos poros do suporte.

No caso dos catalisadores de Pd, antes da impregnação, o sal precursor PdCl₂ foi dissolvido em 10 mL de água régia (1 HNO₃: 1 HCl). A solução obtida foi então aquecida a 353 K (80 °C), em um banho de areia, até a secura. O sólido resultante foi dissolvido num volume de água destilada correspondente ao volume de saturação dos poros do suporte. A seguir, adotou-se o mesmo procedimento descrito para os catalisadores de Ni e Ru.

Após o repouso, os sólidos obtidos foram submetidos a uma secagem em estufa a 353 K (80 °C), por cerca de 24 horas.

Os catalisadores de Ni/C_D, Pd/C_D e Ru/C_D foram submetidos a um tratamento de redução direta sob fluxo de 40 mL/min de uma mistura contendo 2 % de H₂/N₂. Uma taxa de aquecimento de 10 °C/min foi aplicada desde a temperatura ambiente até a 473 K (200 °C), permanecendo o catalisador a essa temperatura de redução durante 180 min.

A Tabela 2.3 reúne os catalisadores preparados por impregnação incipiente e a respectiva nomenclatura adotada para cada sólido.

Tabela 2.3 - Catalisadores preparados via impregnação incipiente (I)

Catalisador	Preparação
Ni/C _D (OR)INR	Ni sobre carvão não tratado e catalisador não reduzido
Ni/C _D (OR)IH2	Ni sobre carvão não tratado e catalisador reduzido
Pd/C _D (OR)INR	Pd sobre carvão não tratado e catalisador não reduzido
Pd/C _D (OR)IH2	Pd sobre carvão não tratado e catalisador reduzido
Ru/C _D (OR)INR	Ru sobre carvão não tratado e catalisador não reduzido
Ru/C _D (OR)IH2	Ru sobre carvão não tratado e catalisador reduzido
Ru/C _D (KOH)INR	Ru sobre carvão tratado com KOH e catalisador não reduzido
Ru/C _D (KOH)IH2	Ru sobre carvão tratado com KOH e catalisador reduzido

2.4.2 - Preparação via impregnação úmida

Segundo SUPPINO (2010), a dispersão metálica é diretamente influenciada pelo método de impregnação utilizado. A impregnação dos carvões ativados, realizada em fase aquosa com solução metálica, depende do equilíbrio químico, da cinética de adsorção, do valor do pH da solução e da concentração dos íons cloreto.

O tamanho das partículas do suporte, a lavagem ácida do suporte, para remover impurezas do carvão, e a composição da atmosfera de preparação do catalisador também influenciam a dispersão metálica. O tamanho médio de partículas metálicas formadas aumenta com o aumento do tamanho das partículas do carvão, devido ao decréscimo na razão área de superfície/volume de poros. A concentração dos sítios de nucleação metálicos diminui com a diminuição da pressão atmosférica de oxigênio (SUPPINO, 2010).

O outro método de preparação dos catalisadores utilizado neste estudo foi a impregnação via úmida. Esta impregnação teve início com a secagem dos suportes e dos sais precursores NiCl_2 e RuCl_3 em estufa, a 393 K (120 °C) por 24 horas. As massas de sal precursor e de suporte foram pesadas, de modo a ter as quantidades necessárias para obter o teor metálico pretendido (5 %). Um volume de 100 mL de água deionizada foi adicionado ao suporte, e a suspensão resultante foi colocada sob agitação à temperatura ambiente. Por outro lado, um volume de 20 mL de água deionizada foi adicionado ao sal precursor, e a solução resultante transferida para uma bureta de 25 mL. A seguir, a solução do precursor foi lentamente adicionada à suspensão do suporte, sob agitação contínua.

Após a adição do precursor, a suspensão resultante foi aquecida até 353 K (80 °C), de modo a promover a difusão do sal precursor nos poros do suporte. O pH desta suspensão, inicialmente na região ácida, foi ajustado para o valor desejado através da adição de uma solução $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH. Depois do ajuste do pH, deixou-se a suspensão sob agitação por 15 minutos, à temperatura de 353 K (80 °C).

A etapa de redução do precursor foi realizada em seguida, à temperatura de 353 K (80 °C), com a adição do agente redutor formaldeído (H_2CO) ou boroidreto de sódio (NaBH_4). O agente H_2CO foi adicionado à suspensão sob a forma de solução aquosa 37 % v/v p.a. da Chemco, enquanto o NaBH_4 , 99 % (p.a.) da Aldrich Co, foi adicionado sob a

forma de solução aquosa $0,8 \text{ mol. L}^{-1}$. Depois, a suspensão permaneceu por mais 15 min sob agitação, à temperatura de 353 K (80 °C). Por fim, a suspensão foi filtrada a quente em funil de Büchner e o sólido lavado com cerca de 100 mL de água deionizada, para a remoção de íons cloreto e sódio, bem como de formaldeído residual. Os sólidos obtidos foram então submetidos a uma secagem em estufa a 373 K (100 °C) por cerca de 24 horas.

Alguns catalisadores foram preparados através deste procedimento de impregnação úmida, porém sem a adição do agente redutor ao meio, com o intuito de avaliar o efeito dessa redução sobre as propriedades e o desempenho dos catalisadores.

Os catalisadores bimetálicos de Ni-Ru/C_D(OR) foram preparados por coimpregnação, ou seja, ambos os precursores NiCl₂ e RuCl₃ foram adicionados simultaneamente ao catalisador, conforme o procedimento descrito para os catalisadores monometálicos.

A Tabela 2.4 reúne os catalisadores preparados por impregnação úmida e a respectiva nomenclatura adotada para cada sólido.

Tabela 2.4 - Catalisadores preparados via impregnação úmida (U)

Catalisador	pH	Agente redutor
Ni/C _D (OR)U6NR	6	não reduzido
Ni/C _D (OR)U8F	8	formaldeído
Ni/C _D (OR)U10NR	10	não reduzido
Ni/C _D (OR)U10F		formaldeído
Ni/C _D (KOH)U8NR	8	não reduzido
Ni/C _D (KOH)U8F		formaldeído
Ni/C _D (KOH)U10NR	10	não reduzido
Ni/C _D (KOH)U10F		formaldeído
Ru/C _D (OR)U3NR	2,7	não reduzido
Ru/C _D (OR)U3F		formaldeído
Ru/C _D (OR)U8NR	8	não reduzido
Ru/C _D (OR)U8F		formaldeído
Ru/C _D (OR)U10F	10	formaldeído
Ru/C _D (OR)U10B		boroidreto
Ru/C _D (KOH)U8NR	8	não reduzido
Ru/C _D (KOH)U8F		formaldeído
Ru/C _D (KOH)U8B		boroidreto
Ru/C _D (KOH)U10NR	10	não reduzido
Ru/C _D (KOH)U10F		formaldeído
3Ru2Ni/C _D (OR)U10NR	10	não reduzido
3Ru2Ni/C _D (OR)U10F		formaldeído

2.5 - Caracterização dos sólidos

A caracterização tem um papel fundamental para conhecer melhor o catalisador, pois define as características físicas e químicas do mesmo.

A seguir, serão apresentadas as técnicas e as respectivas condições experimentais empregadas para a caracterização dos suportes, assim como dos catalisadores

de Ni/C_D, Pd/C_D e Ru/C_D empregados na reação de hidrogenólise da sacarose. As técnicas utilizadas neste estudo e o respectivo objetivo são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Técnicas de caracterização utilizadas para o presente estudo

Técnica	Objetivo
Adsorção de N ₂	Áreas superficiais específicas e o volume de poros
Difração a laser	Distribuição do tamanho das partículas dos suportes
Titulação de Boehm	Quantificar grupos funcionais de superfície nos suportes
Titulação potenciométrica	Determinação do ponto de carga zero dos suportes
XPS	Análise química da superfície dos sólidos
MEV + EDX	Morfologia e composição química dos sólidos
DRX	Tamanho das partículas metálicas nos catalisadores
TEM	Dispersão metálica nos catalisadores
TPR	Formação da fase ativa dos catalisadores

XPS = espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X;

MEV + EDX = microscopia eletrônica de varredura com microsonda para análise espectrométrica de raios X;

DRX = difratometria de raios X;

TEM = microscopia eletrônica de transmissão;

TPR = redução à temperatura programada.

2.5.1 - Adsorção de N₂ (método de B.E.T.)

A área de superfície específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da adsorção física, ou fisissorção, de gases. A fisissorção ocorre quando um gás (o adsorativo) 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 isotermas existentes, o presente estudo utilizou a isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que emprega a Equação (2.1) para representar os dados experimentais.

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

onde:

P₀ = pressão de saturação do gás;

P = pressão do gás à temperatura de adsorção;

V = volume de gás adsorvido à pressão P;

V_m = volume de gás correspondente à monocamada;

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

Experimentalmente, pode-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores de V . Assim possível plotar a relação $P/V(P_0-P)$ versus P , ou versus P/P_0 , e obter a equação da reta $y = a x - b$, onde as constantes a e b são dependentes apenas das constantes V_m e C .

Determina-se, então, a constante V_m e o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m), que são obtidos pela equação dos gases ideais. A área de superfície específica é obtida pela Equação (2.2) seguinte:

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

onde:

S_g = área de superfície específica;

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

Os suportes e catalisadores foram analisados em um aparelho ASAP 2010 Micromeritics, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp.

Antes das análises, os suportes e catalisadores foram previamente secos em estufa, a 393 K (120 °C), durante 24 horas. Amostras de 200 mg do sólido foram então degaseificadas no aparelho, a 413 K (140 °C), por um período de 12 horas. A adsorção de N_2 foi realizada à temperatura de 77 K (- 196 °C), para pressões relativas variando de 0,04 até 0,35, enquanto a dessorção foi efetuada a 298 K (25 °C).

A área de superfície específica, o volume de poros e a área específica de microporos dos sólidos foram determinados pelos métodos de B.E.T. e T-plot. Já a distribuição de mesoporos foi determinada pelo método B.J.H. (Barret, Joyner e Halenda). O volume total do poro foi calculado através da quantidade de N_2 adsorvido à pressão relativa de 0,995.

2.5.2 – Distribuição do tamanho de partícula

As distribuições de tamanho de partícula foram determinadas empregando um analisador de tamanho de partículas por difração a laser modelo Mastersizer da marca Malvern. O equipamento do LRAC (FEQ/Unicamp) trabalha com dispersão por via úmida, com faixa de detecção de 0,05 a 1.000 μm .

Para as análises, uma amostra de 200 mg do sólido foi colocada em uma cubeta, cujo volume foi completado com água destilada, visando a dispersão da amostra. Em seguida, a cubeta foi levada ao porta-amostra do equipamento, dando-se início à análise.

O método de difração a laser utiliza a Teoria de Mie para a análise do tamanho de partícula. O modelo de Mie considera que as partículas são esféricas e não opacas, levando em conta a difração e difusão da luz proveniente da partícula e do meio. Para utilizar este modelo, é necessário conhecer o índice de refração complexo da amostra no meio (m), obtido pela Equação 2.3, que inclui os índices de refração real (a) o imaginário (b) da amostra, o qual representa a adsorção.

$$m = a + b \quad (2.3)$$

onde: a = real; b = imaginário

2.5.3 - Titulação de Boehm

Para a quantificação de grupos oxigenados na superfície do carvão ativado, utilizou-se titulação de Boehm. Trata-se de uma metodologia baseada no uso de reações químicas orgânicas, para a caracterização dos oxigênios quimissorvidos na superfície do carvão ativado, tais como grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos. Estes grupos de superfície oxigenados podem ser determinados por meio de uma titulação seletiva, que tem sido usada por décadas e envolve a titulação de uma suspensão de carvão em água utilizando bases de caráter forte (BOEHM, 2001).

Nesse método, o carvão é suspenso, por um período de várias horas, em soluções de NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH e NaOEt . O reagente NaHCO_3 neutraliza apenas os grupos carboxílicos ($\text{pK} < 6,37$), enquanto o Na_2CO_3 neutraliza os grupos carboxílicos e

lactonas ($pK < 10,25$). Já o NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos ($pK < 15,74$), enquanto o NaOEt ($pK = 20,58$) deve promover a neutralização total, incluindo os grupos carbonílicos e não-carbonílicos. Posteriormente, uma titulação da solução sobrenadante com um ácido forte, como o HCl, permite quantificar algumas formas de grupos de superfície.

No entanto, nem todas as formas de oxigênio podem ser medidas por meio desta técnica de titulação. Alguns átomos de oxigênio podem estar ligados a camadas gráficas, sendo assim não reativos, ou grupos carbonílicos podem não reagir com soluções alcalinas. Além disso, embora o método de Boehm forneça informações qualitativas e quantitativas sobre a superfície do carvão ativado, a análise de grupos funcionais ácidos é limitada a compostos tais como fenóis, lactonas e ácidos carboxílicos. Outros grupos como, por exemplo, quinonas, éteres, aldeídos, pironas não são detectados, assim como grupos contendo nitrogênio, fósforo ou enxofre (SALAME *et al.*, 2001).

Alguns autores assumem uma relação linear entre as quantidades consumidas destas soluções e tipo de grupo funcional presente na cadeia carbônica, para diferentes carvões ativados (REINOSO *et al.*, 1998). Este comportamento tem sido justificado assumindo-se que a acidez dos diferentes grupos funcionais é uma função não somente da natureza dos grupos, mas também da sua posição na cadeia de carbono.

BOEHM (1994) fez uma revisão sobre a superfície química do carvão ativado. Observou que o carvão pode apresentar valores de pH ácidos ou básicos, quando em dispersões aquosas. Os carvões com comportamento ácido apresentam uma grande quantidade de oxigênio. Carvões com grupos de superfície ácidos têm propriedades de troca catiônica, enquanto os carvões com baixo conteúdo de oxigênio apresentam propriedades básicas e de troca aniônica.

Os grupos de superfície ácidos são bem definidos, mas esse não parece ser o caso dos grupos de superfície básicos. Um exemplo para carvões com superfícies básicas foi estudado por LAHAYE *et al.* (1997). Ao aquecer um carvão ativado a 1273 K (1000 °C) (sob vácuo), a maior parte de seus grupos de superfície foi destruída. Esse carvão ao ser resfriado até a temperatura ambiente e exposto a uma secagem sob O₂, parte do oxigênio foi quimissorvido pelo mesmo. Logo em seguida, promoveram uma reação entre a superfície

do carvão com HCl. O comportamento básico da superfície do carvão foi atribuído à formação de uma estrutura γ -pirona, como pode ser observado na Figura 2.1.

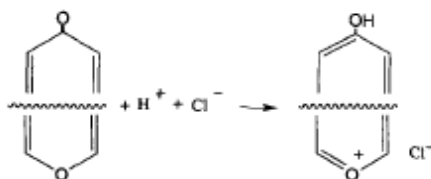


Figura 2.1 - Adição de prótons para a formação de estrutura γ -pirona (LAHAYE *et al.*, 1997).

Assim como LAHAYE, et al. (1997), BOEHM (1994) também estudou a basicidade dos carvões ativados. O autor em estudos com carvão ativado considerou que o sistema de elétrons π do plano basal do carvão apresenta propriedades básicas. Em química orgânica, propriedades básicas e nucleófilas geralmente coincidem, assim o autor considerou que os elétrons π dos carvões são mais nucleófilos do que básicos (de acordo com a teoria de Bronsted, onde base é qualquer espécie que exiba tendência para receber prótons (íons H^+)).

Diversos grupos funcionais oxigenados podem estar presentes na cadeia aromática do carvão ativado. Os mais comumente encontrados são os grupos carboxílicos, que podem originar anidridos carboxílicos, se os mesmos estiverem localizados bem próximos na cadeia carbônica. Muito próximos aos grupos hidroxila ou mesmo aos carboxílicos, encontram-se os grupos carbonílicos, que originam grupos lactona ou formam lactóis. Grupos formados por uma única hidroxila (OH) nas bordas das cadeias aromáticas podem ser de caráter fenólico. A existência dos grupos carbonílicos é muito complicada, pois podem estar isolados ou arrançados como quinonas. Outros arranjos podem ser obtidos para as funções tipo quinona, dependendo da maneira como esta se encontra ligada à cadeia carbônica aromática. Finalmente, o oxigênio pode simplesmente ser substituído nos átomos de carbono, como por exemplo, na forma de éteres.

Grupos funcionais individuais, como os grupos carboxílicos, apresentam uma constante de dissociação influenciada pelos grupos vizinhos e também pelo tamanho da camada gráfitica. As constantes ácidas dos grupos carboxílicos, lactonas ou grupos fenólicos diferem em várias ordens de magnitude, estabelecendo-se assim que estes grupos

podem ser definidos por seu comportamento de neutralização, o que pode ser observado pela titulação de Boehm.

No presente estudo, a titulação de Boehm foi realizada colocando-se amostras de 800 mg de carvão ativado em frascos de vidro de 100 mL. A cada frasco, foram então adicionados 20 mL de uma solução aquosa 0,1 mol.L⁻¹ de NaHCO₃, NaOH, Na₂CO₃ ou NaOEt. As suspensões formadas foram mantidas sob agitação, por um período de 72 horas, à temperatura ambiente. Os sobrenadantes de cada frasco foram filtrados num filtro 0,22 µm Milipore PTFE, acoplado a uma seringa. Alíquotas de 5 mL do filtrado foram então tituladas com uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de HCl, utilizando alaranjado de metila como indicador.

A partir dos dados obtidos com a titulação, pode-se calcular o número de sítios relacionados ao conjunto de grupos orgânicos de caráter ácido ou básico. A quantidade de grupos funcionais em meq.g⁻¹ pode ser calculada utilizando-se a seguinte equação (2.4).

$$\frac{(V_{base} \times C_{base}) - \left(\frac{V_{HCl} \times C_{HCl} \times V_{base\ total}}{V_{base\ titulada}} \right)}{m_{carvão}} \quad (2.4)$$

onde C_{base} é a concentração de base forte adicionado (mol.L⁻¹), V_{base} é o volume da base em (L), C_{HCl} é a concentração de ácido em mol.L⁻¹, $V_{base\ total}$ é o volume da base total adicionada em (L), $V_{base\ titulada}$ é o volume da base que foi titulado em (L), $m_{carvão}$, é a quantidade de carvão em mg. As análises foram realizadas em triplicata, resultando em um erro relativo de 0,025.

2.5.4 - Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi empregada neste trabalho para a determinação do ponto de carga zero (PZC) dos suportes, definido como sendo o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra.

O valor de PZC é uma característica intrínseca do material e representa a carga global de superfície, podendo ser alterado por meio de algum tratamento físico ou

químico. No caso dos carvões ativados, é uma característica de grande importância, uma vez que controla os fenômenos de adsorção em fase aquosa, bem como o comportamento catalítico quando usados como suportes (MARSH *et al.*, 1964).

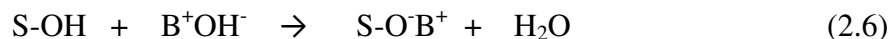
Uma vez que os carvões ativados possuem grupos oxigenados de superfície, tendem a polarizar e, conseqüentemente, apresentam uma eletrização de superfície quando em contato com a água. Entretanto, devido ao seu comportamento anfótero, a natureza e a importância dessa carga elétrica na superfície será função do pH da solução onde se encontram.

Em meios ácidos, uma partícula carregada positivamente é envolvida por ânions compensadores, para que se atinja a neutralidade elétrica. Neste caso, conforme FRAGA, 2000, o modelo de ionização da superfície pode ser descrito da forma seguinte:



onde S-OH e H^+A^- representam, respectivamente, um centro ativo de adsorção com caráter básico e um ácido mineral. Nesta situação, a partícula comporta-se como permutadora de ânions.

Já em meios básicos, a partícula fica carregada negativamente e é envolvida por cátions. O modelo de ionização de superfície pode ser então descrito como sendo:



onde S-OH e B^+OH^- representam, respectivamente, um centro de adsorção com caráter ácido e uma base. Neste caso, a partícula se comporta como permutadora de cátions.

De acordo com este modelo, pode-se pensar que existe um valor de pH para o qual a superfície da partícula estará eletricamente neutra, o qual corresponde ao PZC. Deve-se, entretanto, considerar o significado de meios ácidos ou básicos nesse caso. Soluções com valores de $\text{pH} < \text{PZC}$ levam o sólido a apresentar um caráter básico, mesmo que o pH da solução seja maior que 7. De forma análoga, soluções com valores de $\text{pH} > \text{PZC}$ levam o sólido a apresentar um caráter ácido, mesmo que o pH da solução seja menor que 7.

O método de titulação potenciométrica utilizado para o presente estudo foi adaptado daquele proposto por STRELKO *et al.* (2002). Amostras de 800 mg de carvão ativado foram adicionadas a 50 mL de uma solução $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 , utilizada para manter a força iônica do meio aquoso elevada e constante. A suspensão obtida foi colocada

sob agitação e, em seguida, adicionou-se uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH à mesma, até obter um pH de 9,0. A seguir, a suspensão resultante foi titulada com uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de HCl. A cada adição de alíquotas de 0,05 mL da solução de HCl, o pH de equilíbrio foi medido até atingir um pH igual a 1,0.

O NaNO₃ foi escolhido por gerar íons monovalentes (Na⁺ e NO₃⁻), que não são especificamente adsorvidos pelo carvão ativado (MARSH *et al.*, 1964), permitindo, conseqüentemente, a obtenção de valores de pH reproduzíveis.

A carga de superfície Q , expressa em mol de cargas por grama do sólido (mol.g⁻¹), pode ser calculada em função do pH medido, através da Equação 2.7 seguinte:

$$Q = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} \quad (2.7)$$

onde C_A é a concentração de ácido forte adicionado (mol.L⁻¹), C_B é a concentração de base forte antes da titulação (mol.L⁻¹), [OH⁻] e [H⁺] são, respectivamente, as concentrações de hidroxilas e prótons livres de acordo com os valores de pH medidos, e a é a concentração da fase sólida em suspensão, expressa em mol.L⁻¹.

Um pHmetro digital modelo 300M da Analyser foi usado para as medidas de pH realizadas.

2.5.5 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) tem como pontos principais a sensibilidade à superfície dos materiais estudados, a determinação e quantificação de todos os elementos, exceto H₂ e He, e a habilidade de determinar o estado químico dos elementos analisados. Essa técnica é utilizada em diversas áreas, tais como, polímeros, adesão, corrosão, cristalização, semicondutores e catálise.

A análise de superfície por XPS envolve a irradiação de um sólido com um feixe de raios X com energia conhecida, assim como a medida do número de elétrons característicos gerados pela interação do fóton com a matéria, em função de sua energia cinética.

Cada elemento possui um espectro particular, onde picos possuem intensidades e energias características, que estarão associadas à distribuição e densidade de elétrons nos seus orbitais atômicos. Nesse caso, os elétrons gerados nas últimas camadas atômicas são os detectados. Um sólido formado por vários elementos fornece diversos picos, correspondentes a cada elemento, e as intensidades dos picos estarão associadas à distribuição e dispersão dos elementos na amostra. Devido ao fato de que o poder penetrante da radiação incidente no material raramente excede 10 a 15 nm, a técnica de XPS se torna ideal para análises químicas da superfície de sólidos.

No presente trabalho, os espectros de XPS dos suportes de carvão foram obtidos com o objetivo de quantificar a razão C/O e identificar a natureza das espécies de superfície. Os catalisadores de Ni/C_D, Pd/C_D e Ru/C_D também foram analisados, visando a quantificar seus teores metálicos e de cloro, oriundo dos sais precursores utilizados, assim como identificar a natureza das espécies de superfície.

As análises de XPS foram realizadas em um analisador esférico VSW HA-100 do Instituto de Física da Unicamp. O equipamento emprega um ânodo de alumínio (Al K_α, $h\nu = 1.486,6$ eV), no qual incide uma energia constante de passagem de 44 eV, em modo de transmissão fixo, o qual fornece uma largura da linha de 1,6 eV de Au 4f^{7/2}. A pressão da câmara de amostras foi menor que $2 \cdot 10^{-12}$ MPa durante as análises.

Antes das análises de XPS, as amostras foram prensadas sob a forma de “pellets” e depois fixadas com fita condutora dupla face em um porta-amostra de aço inox, sendo analisadas sem outras preparações. As curvas dos espectros foram construídas usando linhas na forma Gaussiana, e um background de Shirley foi subtraído dos dados coletados. Para as correções nas energias de ligação obtidas, a linha do C 1s com energia de ligação de 284,6 eV foi usada como referência.

As análises dos espectros foram realizadas objetivando satisfazer a condição de que o mesmo teor de espécies oxigenadas deve ser obtido tanto para a região do O 1s quanto do C 1s, uma vez que nenhum outro heteroátomo foi encontrado.

A quantificação da distribuição dos elementos C e O foi feita com base na intensidade dos picos característicos dos elementos presentes nos sólidos, e por recurso de fatores de sensibilidade (C 1s = 1,000 e O 1s = 2,850). Este método é o mais comumente

usado, devido à sua simplicidade e face à dificuldade de obtenção de padrões adequados com composição de superfície conhecida ou bem definida.

2.5.6 – MEV com microsonda para análise espectrométrica de raios X

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), com microsonda para a análise espectrométrica de raios X (EDX), foi utilizada com o objetivo de estudar a morfologia dos sólidos e determinar a composição química dos catalisadores, ainda que de forma semi-quantitativa. Contudo, em termos relativos, os resultados de EDX permitem realizar comparações quantitativas confiáveis entre os diferentes catalisadores estudados.

As análises de MEV foram realizadas em um aparelho Leica-Zeiss LEO 440i do LRAC (FEQ/Unicamp), ao qual foi acoplado um analisador dispersivo Oxford 7060 de energia de Si(Li) com janela de Be.

A etapa inicial das análises de MEV foi a metalização do catalisador, a qual consistiu em recobrir as amostras com uma fina camada de átomos de ouro. A metalização tem por finalidade prevenir o acúmulo de campos elétricos estáticos no espécime analisado, devido à irradiação elétrica durante a produção da imagem, assim como para obter um melhor contraste. Os parâmetros empregados para a metalização foram uma corrente de 3 mA, durante 180 segundos, de modo a obter uma espessura de filme de 92 Å.

Após a metalização, as amostras foram colocadas no porta-amostra do microscópio, onde foram bombardeadas por feixes de elétrons que interagem com os átomos do sólido. Os elétrons secundários são direcionados para a formação da imagem da amostra, enquanto as emissões de raios X são enviadas para as análises de EDX. A energia do fóton de raios X emitido é uma função dos níveis atômicos. Como o nível de energia dos átomos é bem definido, e característico de cada tipo de átomo, a energia do fóton de raios X é específica de cada elemento e contém as informações sobre a composição química de cada espécie.

Os parâmetros para a análise de MEV foram uma corrente de 600 pA e 20 kV, com foco de 25 mm e um I probe de 2,68 Å. Os sinais foram gerados de duas maneiras distintas: por excitação de raios X contínuos e por meio da ionização de camadas internas, dando origem a emissão de raios X característicos. Essas radiações dão origem aos

diferentes componentes do espectro de raios X, sendo um característico, que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e um outro contínuo.

As análises de EDX foram realizadas com mapeamento elementar pontual (1.200 pA e 20 kV), para uma resolução do sistema 62 eV e com método quantitativo ZAF (2 interações), a partir das micrografias com ampliações de 1.500 vezes.

2.5.7 – Difratomia de raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada objetivando uma estimativa do tamanho médio dos cristalitos e da dispersão do metal nos catalisadores estudados de Ni e Ru,

As análises foram efetuadas no LRAC (FEQ/Unicamp), utilizando um difratômetro Universal de Raios X (URD-6, Carl Zeiss Jena) no modo “step scan”, com passos de 0,02 graus e intervalos de 5 s entre 3 e 100 graus. O comprimento de onda da radiação incidente, gerada por uma corrente de 100 mA e voltagem de 50 kV, foi de 1,5406 Å, a qual corresponde à banda k_{α} do Cu.

A - Tamanho de cristalito

Para a determinação do tamanho médio de cristalito do metal, utilizou-se o pico relativo à face (111) do Ni e o pico de maior intensidade para os sólidos de Ru. A Equação 2.8, conhecida como Equação de Scherrer (LOPES, 2009), foi utilizada para os cálculos.

$$d_m = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.8)$$

Na Equação 2.8, d_m é o tamanho médio dos cristalitos na direção do plano de difração (nm) e k é uma constante de proporcionalidade, que depende da forma da partícula e da maneira de se medir a largura do pico. O valor de k pode se situar entre 0,84 e 0,89, dependendo da geometria das partículas (no caso, esféricas). No caso da medida da largura do pico à meia altura (β , radianos), aproximado por uma gaussiana.

Por sua vez, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (Å) e θ é o ângulo de difração (radianos).

B - Dispersão metálica

Para a determinação da dispersão metálica nos catalisadores, utilizou-se a Equação 2.9 (SILVA, 2004).

$$d_m = \left(\frac{600 MM_m \sigma_m}{N_{AV} \rho_m} \right) \left(\frac{1}{\%D} \right) \quad (2.9)$$

Na Equação 2.9, d_m é o tamanho médio do cristalito, em nm, MM_m é a massa molar do metal, σ_m é a densidade do sítio metálico, N_{AV} é o número de Avogadro, ρ_m é a densidade do metal e $\%D$ é a dispersão metálica, em porcentagem.

Os valores empregados nos cálculos realizados foram os seguintes: $\rho_{Ni} = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ e $\rho_{Ru} = 12,5 \text{ g.cm}^{-3}$; $\sigma_{Ni} = 1,54 \times 10^{19} \text{ átomos.m}^{-2}$, $\sigma_{Ru} = 1,63 \times 10^{19} \text{ átomos.m}^{-2}$ e $N_{AV} = 6,02 \times 10^{23}$.

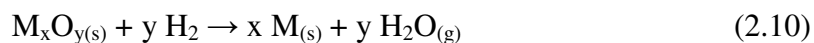
2.5.8 - Redução à temperatura programada

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica empregada para a caracterização química de sólidos. Essa técnica tem, em seu fundamento, a medida do consumo de H_2 (agente redutor) associado à redução de espécies químicas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento sob condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mistura de H_2 diluído num gás inerte, o que possibilita a medida dos consumos do gás redutor mediante a um detector de termocondutividade.

O princípio de funcionamento é muito simples em essência. A amostra sólida é colocada em um reator na forma de “U”, geralmente em quartzo. O reator é colocado em um forno, acoplado a um programador linear de temperatura. Inicialmente, tem-se o fluxo de gás passando através da amostra, à temperatura ambiente. Com o aquecimento da amostra, a temperatura atinge um determinado valor, no qual o catalisador

começa a ser reduzido. Um registrador, acoplado ao detector de condutividade térmica, permite para determinar a quantidade de H₂ consumido durante a reação.

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



Como o H₂ é consumido durante a redução, tem-se uma diminuição da sua concentração na corrente de gás redutor (mistura H₂/gás inerte), o que implica na queda de condutividade térmica do gás, registrada continuamente. Quando a redução termina, a concentração de H₂ no gás redutor volta ao valor normal, formando-se assim um pico de consumo de H₂.

A TPR pode ser utilizada para o estudo das espécies presentes em uma amostra, assim como do mecanismo da redução das mesmas. Em muitos casos, uma etapa básica na preparação do catalisador é a redução do precursor do seu agente ativo. Já o estudo das espécies no catalisador pode ser realizado através da associação entre o perfil de redução obtido e a natureza das diferentes espécies redutíveis.

No presente trabalho a técnica de TPR foi utilizada com objetivo de estudar os efeitos da preparação dos catalisadores sobre a formação da fase ativa. Os catalisadores foram analisados num equipamento clássico da empresa Oxiteno S.A, empregando-se as condições de análise seguintes.

Gás redutor:	mistura 2 % H ₂ /N ₂
Fluxo de gás redutor:	60 mL/min.
Faixa de temperatura:	298 a 973 K (25 °C a 700 °C)
Taxa de aquecimento:	10°C/min.
Massa de catalisador:	em torno de 30 mg

2.5.9 - Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica que permite analisar defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias e falhas de distribuição, assim como observar a morfologia de pequenas partículas.

O microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada a uma pressão em torno de $1,33 \times 10^{-9}$ MPa. Um microscópio moderno possui de cinco a seis lentes magnéticas, localizadas ao longo do feixe de elétrons.

A aplicação desta técnica tem por objetivo estudar a homogeneidade dos sólidos preparados para este trabalho, notadamente quanto ao tamanho das partículas metálicas e sua dispersão sobre o suporte. Nos catalisadores bimetálicos, pretende-se avaliar a existência de segregação ou interação metálica, identificando as diferentes fases formadas na superfície do suporte.

As análises de TEM foram realizadas em um microscópio de alta voltagem (40 a 100 kV), ZEISS LINHA 120 do Instituto de Química da Unicamp. O equipamento opera com filamento de tungstênio, como fonte emissora de elétrons, e corrente de filamento de 2,5 a 100 μ A. As imagens dos sólidos foram obtidas operando a uma energia de 80 kV, com uma resolução pontual de 0,50 nm e uma magnificação de aproximadamente 50 kx.

Antes da realização das análises de TEM, as amostras analisadas foram preparadas a partir da dispersão de uma pequena porção do material em etanol. Um banho ultrassônico foi utilizado para essa dispersão, realizada por um período de 10 min. A seguir, o catalisador foi depositado sobre uma grade de Cu, com 3 mm de diâmetro e 300 mesh, recém coberta com um filme fino de carbono. As amostras foram então aquecidas no interior da câmera de imagens do microscópio, evaporando-se o etanol e fixando a partícula de Ru sobre a grade de Cu.

2.6 - Testes catalíticos na reação de hidrogenólise da sacarose

Os testes catalíticos na reação de hidrogenólise da sacarose foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da FEQ/Unicamp, sob condições reacionais que serão detalhadas posteriormente. Um esquema da montagem experimental utilizada para os testes é apresentado na Figura 2.2.

As reações foram conduzidas num reator Parr do tipo “slurry”, com capacidade total de 300 mL. Antes da reação, o sistema reacional foi purgado com N_2 e, em

seguida, com H_2 , para a retirada total de O_2 . O catalisador foi inicialmente adicionado a uma solução aquosa do reagente (sacarose). O catalisador foi ativado *in situ* por 20 minutos à temperatura de 523 K (250 °C) e a metade da pressão de H_2 utilizada na reação.

A pressão de H_2 no reator foi mantida constante no decorrer de toda a reação, através de um tanque pulmão contendo H_2 sob uma pressão maior que a do reator. Com o intuito de evitar a limitação da reação pela transferência de massa, o sistema foi mantido sob agitação elevada e constante. A função primária da agitação é a de aumentar as áreas interfaciais gás-líquido e líquido-líquido, aumentando dessa forma a taxa de transferência da massa dos reagentes (H_2 e sacarose) para a superfície do catalisador.

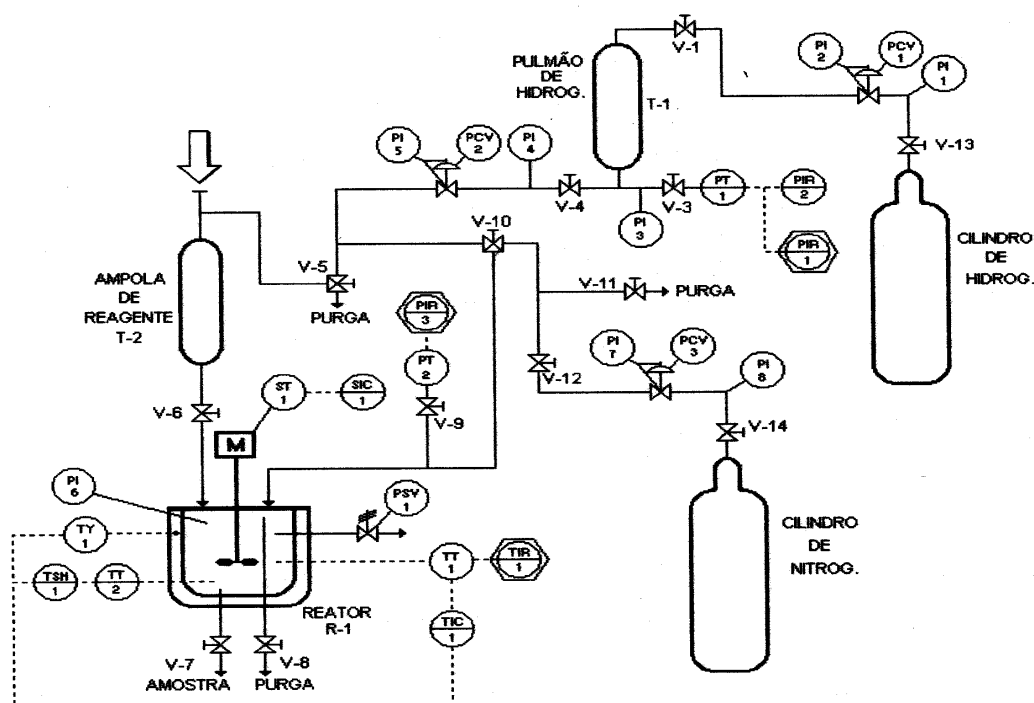


Figura 2.2 - Esquema da montagem experimental de testes catalíticos.

A temperatura de reação foi mantida constante por meio de um controlador PID acoplado ao reator. Ao atingir a temperatura desejada, o reator foi pressurizado com H_2 , dando-se, assim, o início à reação. No decorrer da reação, amostras do meio reacional foram coletadas a determinados intervalos de tempo, para a determinação da composição do meio reacional.

2.6.1 - Condições de reação

Os testes catalíticos foram conduzidos sob condições reacionais baseadas em estudos descritos na literatura, bem como em testes preliminares realizados com os catalisadores de Ru/C_x. As condições de reação empregadas para os testes catalíticos se encontram reunidas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Condições de reação para a hidrogenólise da sacarose

Temperatura da reação	523 K (250 °C)
Pressão de H ₂ no reator	5,0 MPa (50 atm)
Massa do catalisador	5,00 g
Massa de sacarose	17,00 g
Volume de água	83 mL
Volume total do meio reacional	100 mL
Taxa de agitação	1.500 rpm
Tempo de ativação do catalisador	20 min
Tempo total de reação	6 horas
Pressão inicial de H ₂ no tanque pulmão	8,0 MPa (80 atm)
Pressão de H ₂ durante a ativação	2,5 MPa (25 atm)
Volume da amostragem do meio reacional	1 mL
Volume morto do sistema de amostragem	0,90 mL
Tempo entre as amostragens do meio reacional	20 min (até 1h) 30 min (após 1h) 1 h (após 3 h)

2.6.2 – Análise química do meio reacional

Para determinar a composição do meio reacional, um procedimento de derivatização e silanização da amostra do meio foi inicialmente realizado. Tal procedimento foi necessário devido à elevada polaridade e baixa pressão de vapor dos compostos presentes no meio (sacarídeos, glicóis e polióis), o que impossibilita sua análise precisa através de cromatografia em fase gasosa.

Os reagentes derivatizantes promovem a trimetilsilanização de compostos orgânicos polares, trocando hidrogênios ativos pelo grupo trimetilsilil (-Si(CH₃)₃). O BSTFA é comumente utilizado nesta etapa, pois reage mais rapidamente. Além disso, por ser termodinamicamente mais estável, é menos suscetível à hidrólise que outros reagentes silanizados e causa menos interferências cromatográficas, por ser mais volátil.

O procedimento realizado se inicia com a adição de 100 mg de etilglicol, também chamado de 2-etoxietanol, a 1,0 g da amostra do meio reacional. Em seguida, pesam-se 100 mg da mistura obtida, à qual se adicionam 0,5 mL de piridina e 0,5 mL do agente silanizante BSTFA-N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida. Devido à necessidade de evitar a umidade do ar, a adição desse agente é realizada sob atmosfera de N₂ ultrapuro, no interior de uma capela. A solução resultante é então aquecida em estufa, à temperatura de 353 K (80 °C), por cerca de 30 minutos. Após esse período, a amostra é resfriada até a temperatura ambiente e um volume de 2,0 µL da mesma é injetado no cromatógrafo.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um equipamento modelo HP 5890 séries II da Hewlett Packard, equipado com um detector de ionização de chama (FID). Para a separação dos compostos, utilizou-se uma coluna capilar DB-01 com fase estacionária de polidimetilsiloxano, 0,25 mm de diâmetro e comprimento de 25 m. As condições das análises cromatográficas são apresentadas na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Condições das análises cromatográficas do meio reacional

Temperatura da coluna	353 K (80 °C)
Temperatura do vaporizador	483 K (210 °C)
Temperatura do detector	593 K (320 °C)
Volume de amostra injetado	2,0 µL
Gás de arraste	He
Padrão interno	etilglicol
Tempo total da análise	35 min

As curvas de calibração foram obtidas a partir de 6 padrões primários (contendo sacarose, sorbitol, manitol, glicerol, MEG, 1,2 PEG, e 1,3 PEG em diferentes concentrações em mol.L⁻¹), para valores de concentração esperados. No cromatograma característico dessa análise, os picos da sacarose, dos produtos (sorbitol, manitol, glicerol,

MEG, 1,2 PEG, e 1,3 PEG) e do padrão interno aparecem bem separados. Tal separação foi suficiente para obter curvas de calibração com coeficiente de correlação maior que 0,997 para todos os compostos.

A partir dos resultados das análises cromatográficas, calculou-se a conversão de sacarose (X) através de sua definição clássica dada pela Equação 2.11.

$$X = \frac{\Delta(C_{12}H_{22}O_{11})}{(C_{12}H_{22}O_{11})^0} \quad (2.11)$$

Onde:

$\Delta(C_{12}H_{22}O_{11})$ = número de mols de sacarose que reagiu;

$(C_{12}H_{22}O_{11})^0$ = número de mols iniciais de sacarose.

Os rendimentos dos produtos (R) foram calculados através da Equação 2.12.

$$R = \frac{\Delta(\text{produto})}{(C_{12}H_{22}O_{11})^0} \quad (2.12)$$

Onde:

$\Delta(\text{produto})$ = número de mols do produto formado.

Os dados obtidos para a evolução do rendimento dos produtos ao longo da reação de hidrogenólise da sacarose com catalisadores de Ni/C e Ru/C foram tratados de modo a obter curvas comparativas entre os catalisadores. Para isso foi realizada a interpolação entre os resultados obtidos a partir da análise cromatográfica. Uma planilha foi construída onde se calculou o rendimento de produto para uma determinada conversão de sacarose. Essa representação gráfica permite realizar a devida comparação entre os catalisadores, em condições de isoconversão.

Capítulo III

Desempenho dos catalisadores de Ru suportados no carvão ativado C_x

3.1 - Estudo da formação das fases ativas

A Figura 3.1 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores de Ru/ C_x , preparados para um estudo anterior sobre a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. Deve-se ressaltar que, após a impregnação incipiente, os sólidos analisados foram apenas secados em estufa, não tendo sido submetidos a uma redução sob H_2 , nem a quaisquer outros tratamentos térmicos.

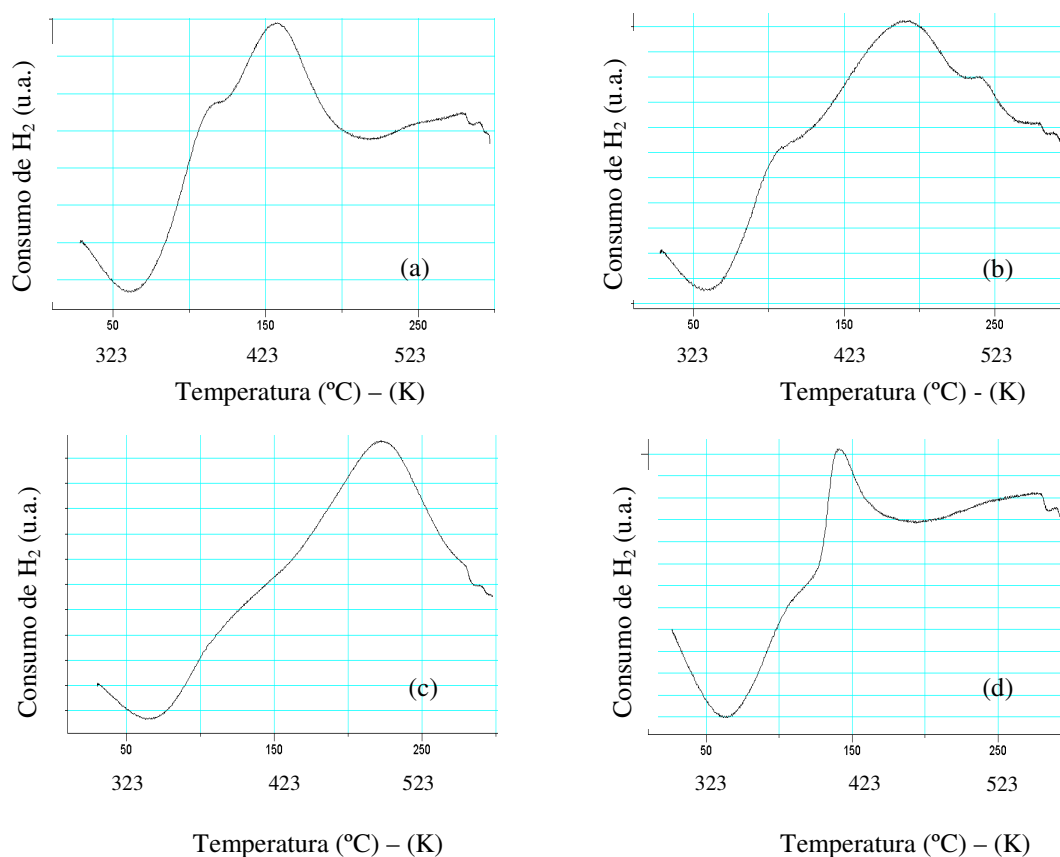


Figura 3.1 - Perfis de TPR para catalisadores (a) Ru/ C_x (OR), (b) Ru/ C_x (HN25), (c) Ru/ C_x (HN90) e (d) Ru/ C_x (KOH).

O perfil de TPR do catalisador suportado no carvão ativado original, que não foi tratado, Ru/C_x(OR) (Figura 3.1.a), apresenta um pico principal de consumo de H₂, cujo máximo está a 433 K (160 °C), assim como um ombro em torno de 395 K (122 °C). Segundo ZONETTI (2003), esse pico pode corresponder à redução de duas formas do precursor RuCl₃: o pico principal pode estar relacionado à redução do precursor em forte interação com o suporte, enquanto que o ombro se deve à redução dessa mesma espécie interagindo fracamente. Acima de 473 K (200 °C), observa-se o início da formação de um pico de consumo de H₂, que pode ser devido à gaseificação do suporte, conforme discutido no próximo Capítulo.

Para o catalisador Ru/C_x(HN25) (Figura 3.1.b), cujo suporte foi tratado a 298 K (25 °C) com HNO₃, observa-se um perfil semelhante ao do catalisador suportado no carvão não tratado Ru/C_x(OR) (Figura 3.1.a). Porém, o máximo do pico principal de consumo de H₂ se encontra agora deslocado para uma temperatura mais elevada de 461 K (188 °C), com o ombro permanecendo em torno de 120 °C (393 K).

No caso do catalisador Ru/C_x(HN90) (Figura 3.1.c), cujo suporte também foi tratado com o mesmo ácido HNO₃, mas a uma temperatura maior, igual a 363 K (90 °C), o máximo do pico principal se desloca para uma temperatura ainda mais alta, igual a 493 K (220 °C). Essa temperatura é a mais elevada dentre os sólidos analisados, podendo ser devida a uma redução mais difícil do metal sob a forma de complexos do tipo [Ru(NO)(OH)(NO₂)₄]²⁺, em forte interação com o suporte.

Já o perfil de TPR do catalisador Ru/C_x(KOH) (Figura 3.1.d), cujo suporte foi tratado com KOH, apresenta o máximo do pico principal a menor temperatura observada, igual a 413 K (140 °C), com o ombro permanecendo em torno de 396 K (123 °C).

O consumo de H₂ foi determinado para os catalisadores analisados por TPR, a partir da área do pico principal no respectivo perfil (área total – incluindo ombro), considerando-se o teor nominal de Ru (5 % em massa) para o cálculo da massa do metal na amostra. Os valores obtidos se encontram reunidos na Tabela 3.1.

O consumo de H₂ nos perfis de TPR pode ser devido à redução do metal sob a forma de espécies cloradas, óxidos e hidróxidos, dentre outras. As Equações de 3.1 e 3.2

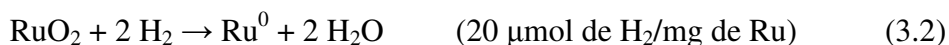
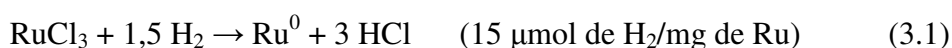
representam as reações químicas e os respectivos consumos de H₂ estequiométricos para a completa redução de algumas espécies de Ru.

Tabela 3.1 - Consumos de H₂ a partir dos perfis de TPR

Catalisador	N _{H2} (μmol)	m _{Ru} (mg)	N _{H2} /m _{Ru} (μmol/mg)
Ru/C _x (OR)	46	2,8	16
Ru/C _x (HN25)	34	2,4	15
Ru/C _x (HN90)	116	2,6	45
Ru/C _x (KOH)	34	2,5	14

N_{H2} = número de mols de H₂ nas CNTP;

m_{Ru} = massa de rutênio presente na amostra



Os resultados da Tabela 3.1 mostram que o consumo de H₂ obtido para os catalisadores Ru/C_x(OR) (16 μmol de H₂/mg de Ru), Ru/C_x(HN25) (15 μmol de H₂/mg de Ru) e Ru/C_x(KOH) (14 μmol de H₂/mg de Ru) estão muito próximos ao valor estequiométrico para a redução completa do precursor RuCl₃ (15 μmol de H₂/mg de Ru).

No entanto, o catalisador Ru/C_x(HN90) apresenta um consumo de H₂ cerca de 3 vezes maior (45 μmol de H₂/mg de Ru) que o obtido para os demais sólidos analisados. Neste caso, o grande consumo de H₂ pode ser devido à redução das espécies de Ru sob a forma de complexos do tipo [Ru(NO)(OH)(NO₂)₄]²⁺, formadas devido ao tratamento do carvão ativado a 363 K (90 °C) com HNO₃, conforme citado por LOPES (2009).

3.2 - Desempenho catalítico na hidrogenólise da sacarose

Os diferentes suportes de carvão e os catalisadores de Ru/C_x foram empregados na reação de hidrogenólise da sacarose, com o intuito de estudar a influência do tratamento aplicado ao suporte sobre o desempenho catalítico.

Testes catalíticos preliminares mostraram que os suportes preparados não possuem nenhuma atividade catalítica própria. Verificou-se também que, com relação ao sólido não reduzido, a redução do catalisador de $Ru/C_x(OR)$, realizada a 423 K (150 °C) sob H_2 , diminui o rendimento máximo de 1,2 propanodiol, assim como a taxa inicial de reação. Portanto, os testes catalíticos foram realizados com catalisadores não reduzidos.

A transformação da sacarose tem início pela sua hidrólise, com formação de glicose e frutose, seguida pela hidrogenação desses açúcares, que leva ao manitol e sorbitol. Na sequência, tem-se a hidrogenólise destes produtos, formando diferentes polióis e glicóis.

A formação dos produtos da hidrogenólise da sacarose envolve a ruptura das ligações C-C, que pode ocorrer em vários lugares da cadeia carbônica. Assim, podem ser obtidos dióis, trióis, tetraóis e pentóis, além de metano, metanol e etanol.

A Figura 3.2 ilustra a evolução dos principais produtos obtidos ao longo da reação de hidrogenólise, juntamente com o consumo de reagente, no caso do catalisador de $Ru/C_x(KOH)$. Esse sólido conduziu aos maiores rendimentos de 1,2 PEG e à maior taxa inicial de reação, conforme resultados que serão apresentados posteriormente.

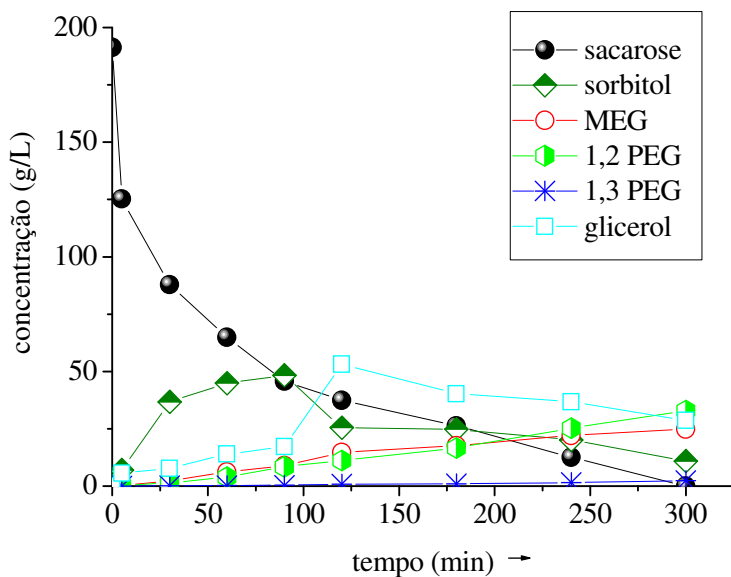


Figura 3.2 - Distribuição de produtos com o catalisador de $Ru/C_x(KOH)$.

Durante a reação de hidrogenólise, observou-se principalmente a formação dos produtos seguintes: monoetilenoglicol (MEG), 1,2 propanodiol (1,2 PEG), 1,3

propanodiol (1,3 PEG) e glicerol. Além dos produtos de hidrogenólise, a hidrogenação da sacarose levou à formação de sorbitol, e de manitol, porém estes são logo convertidos aos outros produtos como o MEG, 1,2 PEG e ao glicerol.

No presente estudo, obteve-se rendimentos de MEG relativamente elevados, de até aproximadamente 30 %, mas esse composto tem um menor valor agregado que o 1,2 PEG. Rendimentos da ordem de 20 % foram alcançados para o glicerol, porém, devido ao grande excedente atual desse produto no mercado, originado pela produção do biodiesel, deu-se pouca ênfase ao glicerol. Por sua vez, o 1,3 PEG seria a princípio o produto de maior interesse, em razão do seu maior valor de mercado. No entanto, as relativamente pequenas quantidades obtidas de 1,3 PEG (rendimentos de no máximo 6 %) levaram a priorizar a formação de 1,2 PEG para as análises dos resultados de desempenho catalítico.

O 1,2 PEG possui diversas propriedades físicas desejáveis, particularmente para as indústrias de cosméticos, alimentos e farmacêuticas. Nos Estados Unidos, são produzidas por ano mais de 450 mil toneladas desse composto, que é vendido entre cerca de US\$ 1,56 a US\$ 2,20/kg. O mercado de 1,2 PEG cresce em torno de 4 % ao ano, sendo sua demanda cerca de 3 vezes a do glicerol (CHIU, 2006).

A Figura 3.3 apresenta os resultados obtidos para a evolução do rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação de hidrogenólise da sacarose com catalisadores de Ru/C_x . Essa representação gráfica permite realizar a devida comparação entre os catalisadores, em condições de isoconversão.

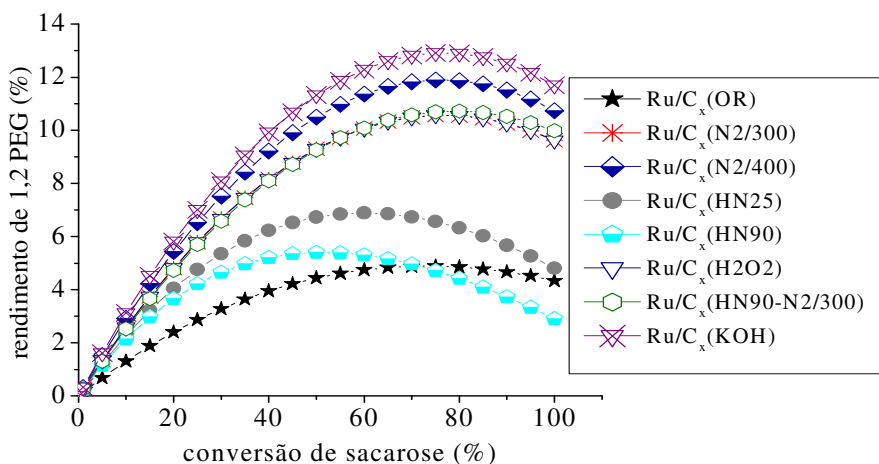


Figura 3.3 - Rendimentos de 1,2 propanodiol ao longo da reação com catalisadores de Ru/C_x .

Os resultados mostram que todos os catalisadores de Ru/C_x, cujos suportes foram submetidos a tratamentos, apresentam rendimentos de 1,2 PEG maiores que o catalisador Ru/C_x(OR) suportado no carvão original de partida. O aumento do rendimento pode ser devido à maior quantidade de grupos superficiais oxigenados, formados pelos tratamentos aplicados ao suporte, conforme apontam os resultados que serão apresentados posteriormente.

No caso dos catalisadores cujos suportes foram tratados com HNO₃, Ru/C_x(HN25) e Ru/C_x(HN90), observa-se um comportamento semelhante entre os mesmos, obtendo-se rendimentos de 1,2 PEG menores com o sólido tratado a 363 K (90 °C). Tal comportamento pode estar relacionado à presença de grupos funcionais nitrogenados na superfície desses suportes, formados pelo tratamento com HNO₃. A presença desses grupos nitrogenados pode proporcionar um aumento da acidez do suporte e promover a formação de ligações Ru-NO_x, em complexos do tipo [Ru(NO)(OH)(NO₂)₄]²⁺, modificando as propriedades do metal na superfície do catalisador (LOPES, 2009).

Um aumento importante do rendimento de 1,2 PEG se verifica com os catalisadores Ru/C_x(HN90-N2/300) e Ru/C_x(N2/300), cujos comportamentos são muito próximos ao longo de toda a reação. O aumento de rendimento com o catalisador Ru/C_x(HN90-N2/300) sugere que o tratamento desse catalisador a 573 K (300 °C) sob fluxo de N₂ elimina as espécies do tipo Ru-NO_x, presentes no sólido Ru/C_x(HN90), levando assim ao mesmo comportamento observado para o catalisador Ru/C_x(N2/300), o qual não foi tratado com HNO₃.

O rendimento de 1,2 PEG aumenta ainda no caso dos catalisadores Ru/C_x(N2/400) e Ru/C_x(H2O2), de comportamento muito semelhante, tendo-se os maiores valores para o catalisador Ru/C_x(KOH). Esses resultados são interpretados posteriormente, com base na natureza dos grupos funcionais presentes na superfície dos suportes.

A Tabela 3.2 reúne os valores da taxa inicial de reação, do rendimento máximo de 1,2 PEG e da conversão de sacarose no rendimento máximo, obtidos para os catalisadores de Ru/C_x estudados.

Tabela 3.2 - Desempenhos dos catalisadores de Ru/C_x

Catalisador	r_0 [$\frac{\mu\text{mol de sacarose}}{\text{min.L.g}_{\text{cat}}}$]	R_{max} (%)	X_{max} (%)
Ru/C _x (OR)	0,80	5,3	75
Ru/C _x (OR)H ₂	0,40	4,0	60
Ru/C _x (N ₂ /300)	2,5	8,9	75
Ru/C _x (N ₂ /400)	2,0	12	70
Ru/C _x (HN25)	14	7,8	65
Ru/C _x (HN90)	1,9	5,8	50
Ru/C _x (HN90-N ₂ /300)	4,0	10	80
Ru/C _x (H ₂ O ₂)	10	12	75
Ru/C _x (KOH)	16	15	75

r_0 = taxa inicial de reação

R_{max} = rendimento máximo de 1,2 PEG

X_{max} = conversão de sacarose no rendimento máximo

Os resultados revelam que os tratamentos aplicados ao suporte original C_x(OR) conduzem a catalisadores de Ru/C_x mais ativos (maiores valores da taxa inicial de reação) e mais seletivos (rendimentos máximos mais elevados).

No caso do catalisador reduzido a 423 K (150 °C) sob H₂, Ru/C_x(OR)H₂, verifica-se uma diminuição da taxa inicial de reação e do rendimento máximo de 1,2 PEG, com relação ao sólido não reduzido Ru/C_x(OR). A perda de atividade observada pode ser devida a uma oxidação parcial do Ru⁰ formado durante a redução do catalisador sob H₂, a qual pode ocorrer devido à exposição do catalisador ao ar. Durante a reação, esse óxido de Ru formado pode ser de difícil redução pelo H₂ presente no meio reacional.

Dentre os catalisadores estudados, destaca-se a atividade relativamente elevada do catalisador Ru/C_x(HN25), a qual diminui expressivamente quando o tratamento ácido do suporte é realizado à temperatura maior (363 K)(90 °C). Assim como a queda de rendimento, a perda de atividade pode estar relacionada à interação Ru-NO_x.

Os resultados apresentados no Apêndice I revelam que o catalisador Ru/C_x(HN90-N₂/300), apesar de relativamente pouco ativo (Tabela 3.2), é o mais seletivo

para a obtenção de sorbitol e 1,3 PEG, levando a rendimentos máximos de 29 % e 5,5 %, respectivamente. É também um dos catalisadores mais seletivos a 1,2 PEG (Figura 3.3) e MEG (Figura A1.3 do Apêndice I), produzindo quantidades relativamente pequenas de glicerol (Figura A1.2 do Apêndice I).

O catalisador Ru/C_x(KOH) apresenta elevada atividade e seletividade, mas é o catalisador Ru/C_x(KOH) que conduz aos maiores valores da taxa inicial e do rendimento máximo de 1,2 PEG (16 %), para uma conversão de sacarose relativamente elevada (75 %). Além disso, é um dos mais seletivos para a obtenção de sorbitol, MEG e 1,3 PEG, formando relativamente pouco glicerol (Apêndice I).

Uma maior quantidade de grupos funcionais carboxílicos na superfície do suporte, induzida pelos tratamentos aplicados, pode levar a uma melhor dispersão do precursor RuCl₃ durante a etapa de impregnação incipiente e, conseqüentemente, a um aumento da atividade catalítica.

Além disso, o tratamento do carvão ativado com agentes oxidantes, produzindo uma superfície com maior quantidade de grupos funcionais ácidos, pode modificar os sítios ativos de Ru, tornando o catalisador mais ativo e seletivo. Durante a reação de hidrogenólise, pode ocorrer a decomposição de complexos carbono-oxigênio, influenciando, assim, o desempenho catalítico.

3.3 - O papel de grupos funcionais no desempenho catalítico

No intuito de avaliar a influência de diferentes grupos funcionais oxigenados, presentes na superfície dos carvões ativados, sobre o desempenho dos catalisadores de Ru/C_x, buscou-se estabelecer uma relação entre a quantidade desses grupos e o desempenho catalítico na reação de hidrogenólise da sacarose.

A Figura 3.4 apresenta a relação entre a taxa inicial de reação (r_0) e a concentração de grupos funcionais não-carbonílicos na superfície dos carvões.

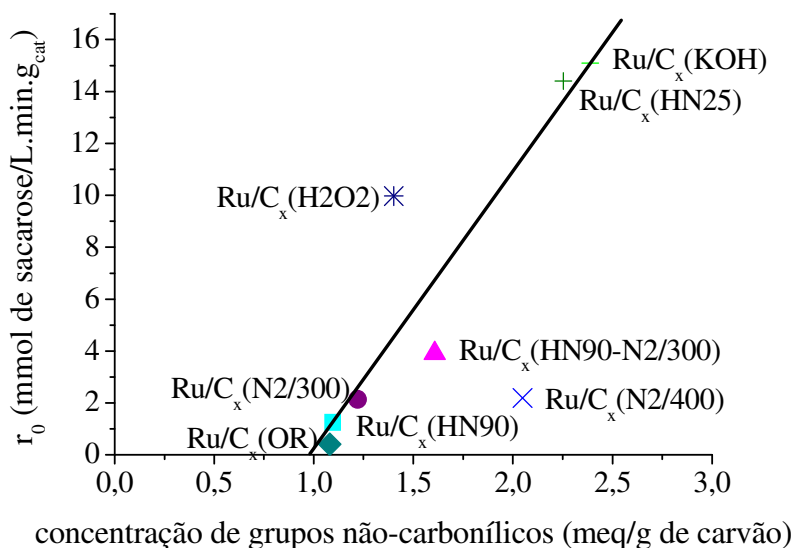


Figura 3.4 - Influência dos grupos não-carbônicos sobre a taxa inicial de reação (r_0).

Os resultados indicam que o aumento da quantidade de grupos não-carbônicos tende a aumentar a atividade catalítica. Tal efeito pode ser devido a um aumento da dispersão do sal precursor $RuCl_3$ no catalisador, induzido pela presença de grupos não-carbônicos. Esse resultado está de acordo com o observado por ZHU et al. (2007) e GALLEZOT et al. (1998) em estudos sobre reações de hidrogenação de sacarídeos. Segundo os autores, a hidrogenação de sacarídeos é uma reação sensível à natureza do suporte empregado, sendo que os suportes com elevada acidez favorecem a atividade catalítica.

Dessa forma, a sacarose adsorvida em sítios ativos ácidos também pode reagir com o H_2 adsorvido na superfície metálica, elevando, conseqüentemente, a atividade catalítica. Portanto, suportes contendo elevada quantidade de grupos não-carbônicos (ácidos fortes) em sua superfície podem contribuir para uma maior atividade catalítica no caso da hidrogenólise da sacarose. Assim sendo, o aumento dos grupos carbônicos (ácidos fracos), contrariamente, tenderia a diminuir a atividade de catalisadores de Ru/C_x .

Com efeito, os resultados apresentados na Figura 3.5 mostram que, ao contrário do caso dos grupos não-carbônicos, o aumento da quantidade de grupos carbônicos diminui a atividade catalítica.

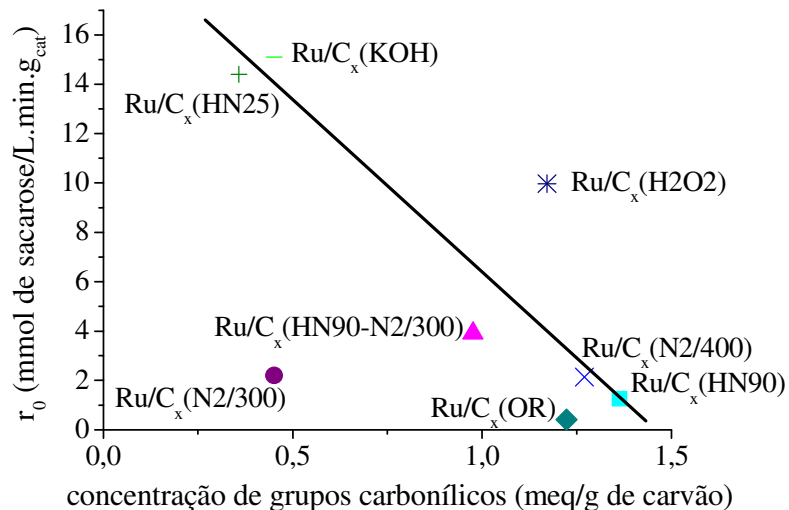


Figura 3.5 - Influência dos grupos carbonílicos sobre a taxa inicial de reação (r_0).

Analisando-se separadamente os três grupos funcionais não-carbonílicos estudados (grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos), observou-se que apenas as lactonas exercem uma influência significativa sobre o rendimento máximo de 1,2 PEG. Já os grupos carboxílicos e fenólicos praticamente não influenciam o rendimento desse produto na reação de hidrogenólise da sacarose.

A Figura 3.6 apresenta a relação entre o rendimento máximo de 1,2 PEG e a concentração de lactonas na superfície dos carvões.

Os resultados indicam que o aumento da quantidade de lactonas tende a aumentar o rendimento.

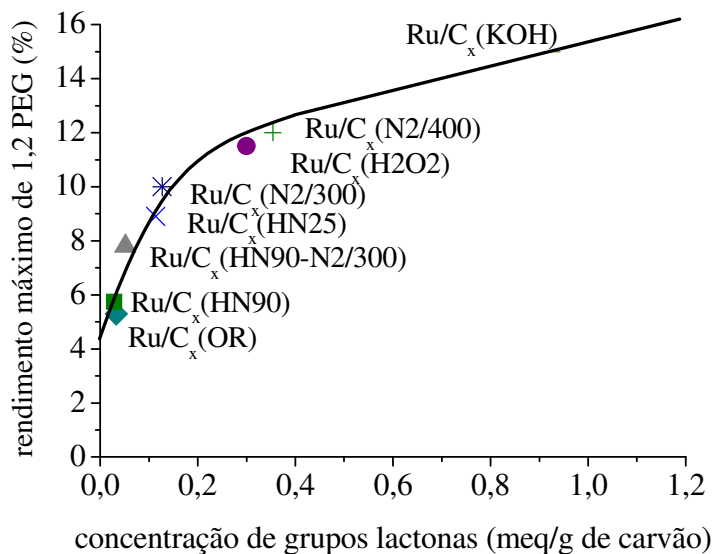


Figura 3.6 - Influência das lactonas sobre o rendimento máximo de 1,2 propanodiol.

Na Figura 3.7 apresenta-se a evolução do rendimento máximo de 1,2 PEG em função da concentração de grupos funcionais carbonílicos na superfície dos carvões.

Os resultados evidenciam que o aumento da quantidade de grupos carbonílicos diminui o rendimento do produto desejado.

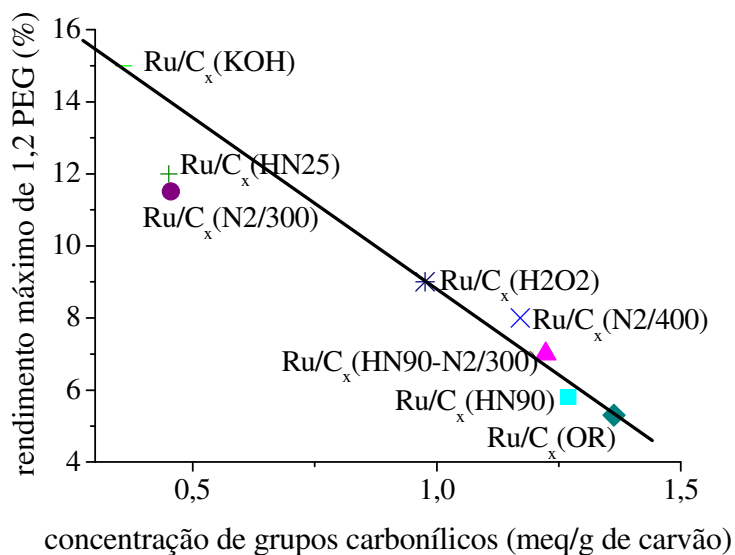


Figura 3.7 - Influência dos grupos carbonílicos sobre o rendimento máximo de 1,2 propanodiol.

Por se tratar de grupos de superfície com maior acidez que as carbonilas, as lactonas podem levar a sítios ativos mais eletrofílicos, favorecendo a quebra de ligações C-C e C-O e, conseqüentemente, a hidrogenólise dos produtos intermediários.

3.4 - Conclusões parciais

Após a impregnação incipiente, a redução do catalisador de Ru/C_x, conduzida a 423 K (150 °C) sob H₂, diminui a atividade catalítica e o rendimento de 1,2 PEG.

Os catalisadores de Ru/C_x, cujos suportes foram submetidos aos tratamentos aplicados no presente estudo, levam a rendimentos de 1,2 PEG maiores que o catalisador suportado no carvão não tratado.

Apesar de relativamente pouco ativo, o catalisador de Ru/C_x cujo suporte foi submetido a um tratamento com HNO₃ e fluxo de N₂ se apresenta como o mais seletivo para a obtenção de sorbitol e 1,3 PEG.

O catalisador de Ru/C_x, cujo suporte foi tratado com KOH, é o mais ativo e seletivo dentre os catalisadores estudados. Além disso, é um dos catalisadores mais seletivos para a obtenção de sorbitol, MEG e 1,3 PEG, formando quantidades relativamente baixas de glicerol.

Os grupos funcionais, presentes na superfície de carvões ativados, têm um papel importante no desempenho de catalisadores de Ru/C, destinados à reação de hidrogenólise da sacarose.

Os grupos carbonílicos diminuem tanto a atividade catalítica quanto a seletividade de 1,2 propanodiol. Por sua vez, os grupos não-carbonílicos conduzem a catalisadores mais ativos e, notadamente no caso das lactonas, a maiores seletividades.

Capítulo IV

Caracterização dos catalisadores suportados em carvão ativado C_D

Neste Capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos com os catalisadores suportados no carvão ativado C_D. Considerando a maior atividade e seletividade do catalisador de Ru/C_x(KOH) tratado com solução aquosa de KOH, optou-se por aplicar apenas este tratamento ao suporte C_D.

As caracterizações físicas e químicas, às quais os sólidos estudados foram submetidos, permitiram obter informações sobre a morfologia, composição química total e de superfície, bem como sobre a formação da fase ativa dos catalisadores, para ambos os métodos de impregnação (incipiente e úmida) empregados na preparação.

Em particular, os estudos sobre os grupos funcionais de superfície presentes nos carvões ativados, juntamente com os resultados dos testes catalíticos, permitiram uma melhor compreensão dos efeitos induzidos pela modificação do suporte sobre o desempenho catalítico. A nomenclatura atribuída aos sólidos estudados se encontra nas Tabelas 2.3 e 2.4 do Capítulo II.

4.1 – Características físicas dos suportes

Objetivando estudar as características físicas dos suportes de carvão ativado original, C_D(OR), e do carvão tratado com KOH, C_D(KOH), utilizaram-se as técnicas de distribuição do tamanho de partículas, microscopia eletrônica de varredura e fisissorção de N₂ (método de B.E.T.). Estas técnicas foram respectivamente empregadas para a observação de eventuais alterações na morfologia e na área superficial específica, decorrentes desse tratamento aplicado ao suporte C_D(OR).

4.1.1 – Estudo da morfologia

Os suportes $C_D(\text{OR})$ e $C_D(\text{KOH})$ foram submetidos a uma análise granulométrica, pelo fato do tamanho de partícula ser uma característica importante do catalisador. Isso porque a transferência de massa intrapartícula está diretamente relacionada ao desempenho dos catalisadores sólidos.

As distribuições do diâmetro médio de partícula, obtidas para o carvão ativado original $C_D(\text{OR})$ e para o suporte tratado com KOH, $C_D(\text{KOH})$, são apresentadas na Figura 4.1.

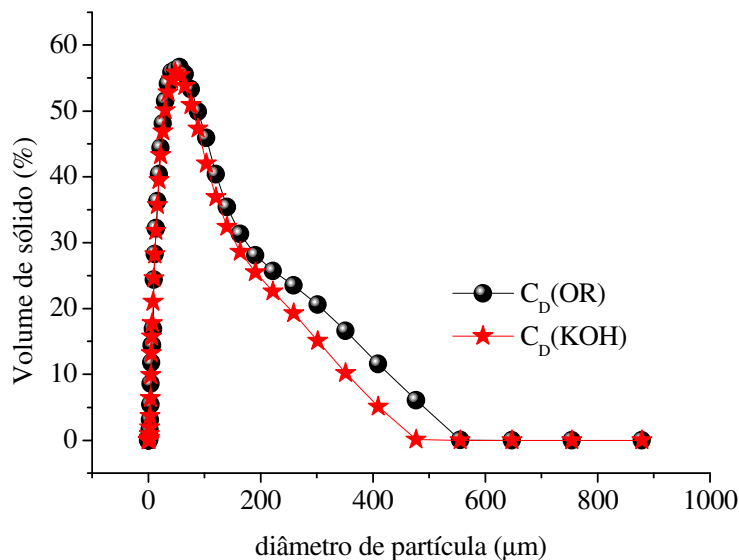


Figura 4.1 – Distribuição do diâmetro médio de partícula para os suportes $C_D(\text{OR})$ e $C_D(\text{KOH})$.

Os resultados indicam que para o sólido $C_D(\text{OR})$, o diâmetro médio de partícula está compreendido entre 2,0 μm e 500 μm. Nesse caso, o máximo para a variável “volume de sólido” (ordenada da Figura 4.1) está em torno de 57 %, correspondendo a um diâmetro de partícula de 40 μm. Observa-se ainda uma distribuição praticamente do tipo bimodal, para um diâmetro médio de partícula 68 μm, que está dentro da faixa informada pelo fornecedor (60 a 90 μm).

Para efeito de comparação, o suporte $C_x(\text{OR})$, utilizado nos testes catalíticos preliminares (Capítulo III), tem uma distribuição de diâmetro de partícula compreendida

entre 0,2 μm e 100 μm . Nesse caso, o máximo para o “volume de sólido” está em torno de 90 %, para um diâmetro de partícula de 30,5 μm . O diâmetro médio de partícula para o suporte $C_x(\text{OR})$ é de 23 μm , que é significativamente menor que o valor obtido para o suporte $C_D(\text{OR})$ (68 μm).

Conforme se pode observar na Figura 4.1, as curvas obtidas para os suportes de carvão ativado $C_D(\text{OR})$ e $C_D(\text{KOH})$ são praticamente as mesmas, revelando que o tratamento do suporte $C_D(\text{OR})$ com KOH não influencia o tamanho de partícula.

A Figura 4.2 apresenta micrografias de MEV para o mapeamento elementar pontual por área, obtidas para os suportes $C_D(\text{OR})$ e $C_D(\text{KOH})$. Para efeito de comparação, ambas as micrografias (Figuras 4.2.a e 4.2.b) estão na mesma ampliação de 1.500 vezes.

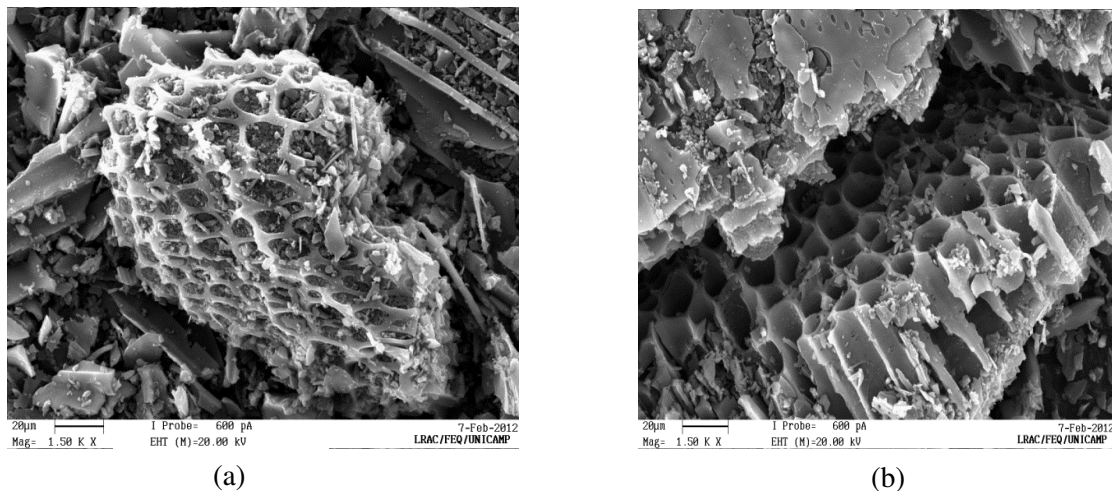


Figura 4.2 - Micrografias dos suportes (a) $C_D(\text{OR})$ e (b) $C_D(\text{KOH})$.

Para ambos os casos, observa-se que as partículas de carvão ativado apresentam numerosos poros com formato regular. Nota-se ainda que o tratamento do suporte $C_D(\text{OR})$ com KOH não levou a alterações significativas na sua morfologia.

4.1.2 – Características texturais

Ambos os sólidos apresentaram isotermas do tipo II, de acordo com a classificação de B.E.T., que são características da adsorção física em multicamada. Essas isotermas de adsorção e dessorção têm forma semelhante e apresentam histerese, o que

indica a presença de mesoporos nesses suportes. Assim, os resultados indicam que ambos os carvões ativados, $C_D(\text{OR})$ e $C_D(\text{KOH})$, são sólidos microporosos, mas com uma significativa contribuição de mesoporos.

Os valores de área superficial específica e de volume de poros, obtidos para ambos os suportes C_D e C_x estudados, são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Área superficial específica (S_g) e volume de poros (V_p) dos suportes C_x e C_D

Suporte	$(S_g)_{\text{total}}^{(1)}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$(V_p)_{\text{total}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Microporos ⁽²⁾		Mesoporos ⁽³⁾	
			S_g ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_g ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$C_D(\text{OR})$	932	0,83	477	0,22	455	0,61
$C_x(\text{OR})$	900	0,76	290	0,13	485	0,63
$C_D(\text{KOH})$	794	0,71	411	0,19	383	0,52
$C_x(\text{KOH})$	70	0,09	20	0,008	45	0,082

Métodos: (1) B.E.T.; (2) T-plot; (3) B.J.H.

$$(V_p)_{\text{mesoporos}} = (V_p)_{\text{total}} - (V_p)_{\text{microporos}}$$

$$(S_g)_{\text{mesoporos}} = (S_g)_{\text{total}} - (S_g)_{\text{microporos}}$$

Os resultados indicam que o carvão original $C_D(\text{OR})$ apresenta uma área superficial específica total de $932 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, muito próxima à do carvão original $C_x(\text{OR})$ ($900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Aproximadamente, metade dessa área corresponde aos microporos ($477 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), enquanto a outra metade é devida à presença dos mesoporos ($455 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Já os volumes dos microporos ($0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e dos mesoporos ($0,61 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) do suporte $C_D(\text{OR})$ correspondem, respectivamente, a cerca de 27 % e 75 % do volume poroso total ($0,83 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Com relação ao suporte, o tratamento realizado com KOH levou a uma diminuição de cerca de 15 % da área superficial específica total, que é de $794 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o carvão $C_D(\text{KOH})$. O mesmo efeito foi observado no caso do carvão ativado original $C_x(\text{OR})$, mas com uma drástica diminuição da área superficial específica de $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Essa diferença marcante entre o comportamento dos suportes $C_x(\text{KOH})$ e

C_D(KOH) revela uma resistência estrutural muito maior do sólido C_D(OR) frente ao tratamento de oxidação aplicado.

A diminuição da área superficial específica total, originada pelo tratamento com KOH, é acompanhada por diminuições, também de aproximadamente 15 %, tanto das áreas superficiais específicas quanto dos volumes dos microporos e dos mesoporos.

Segundo CASTILLA et al. (1997), o efeito do tratamento de ativação de carvões ativados depende do material de partida e do tratamento aplicado. A obtenção de carvões com um alto grau de ativação pode originar sólidos com paredes de poros mais finas, que podem ser mais facilmente destruídas pela ação oxidativa do KOH. Isto pode ter ocorrido no caso dos carvões C_x(KOH) e C_D(KOH) devido à quebra das ligações na matriz carbônica, levando a um rearranjo dos agregados carbônicos. Em geral, uma oxidação muito severa pode destruir a estrutura porosa do carvão ativado.

4.2 – Características químicas dos suportes

Objetivando estudar as características químicas dos suportes C_D(OR) e C_D(KOH), utilizaram-se as técnicas de titulação de Boehm, titulação potenciométrica, EDX e XPS. Estas técnicas foram respectivamente empregadas para a quantificação de grupos funcionais de superfície, determinação do ponto isoelétrico e da composição química global e de superfície desses carvões.

4.2.1 - Distribuição dos grupos funcionais de superfície

A distribuição de grupos funcionais de superfície, obtida por titulação de Boehm para os suportes estudados, é apresentada na Tabela 4.2.

Os resultados mostram que os carbonos adsorventes possuem funcionalidades superficiais ácidas na forma de grupos não-carbonílicos (grupos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos). A força dos grupos funcionais ácidos diminui na seguinte ordem: grupos carboxílicos > lactonas > grupos fenólicos > grupos carbonílicos.

Para o carvão original C_D(OR), os resultados revelam que os grupos funcionais não-carbonílicos são basicamente constituídos por cerca de 60 % de grupos

carboxílicos (0,85 meq.g⁻¹) e 40 % de grupos fenólicos (0,56 meq.g⁻¹), tendo-se uma quantidade relativamente pequena de lactonas (0,06 meq.g⁻¹). Verifica-se também que a concentração de grupos não-carbonílicos (1,5 meq.g⁻¹) é muito maior que a dos grupos carbonílicos (0,24 meq.g⁻¹).

Tabela 4.2 - Distribuição de grupos funcionais de superfície para os suportes C_x e C_D

Suporte	Concentração de grupos funcionais de superfície (meq.g ⁻¹)*					
	Carboxílicos	Lactonas	Fenólicos	Não-Carbonílicos*	Carbonílicos	Total*
C _D (OR)	0,85	0,06	0,56	1,5	0,24	1,7
C _x (OR)	0,58	0,03	0,49	1,1	1,4	2,5
C _D (KOH)	0,29	0,26	0,39	0,9	0,95	1,9
C _x (KOH)	0,38	0,93	0,74	2,1	0,45	2,5

*meq = miliequivalente (massa de carvão, em mg, que pode reagir com um mol de elétrons).

*Não-carbonílicos = carboxílicos + lactonas + fenólicos

*Total = não-carbonílicos + carbonílicos

Os grupos carboxílicos e lactonas são ácidos, que diminuem a hidrofobicidade do carvão, tornando a superfície mais acessível à solução aquosa do sal precursor. Devido a sua carga negativa, podem ainda aumentar a interação entre a superfície do carvão ativado e a carga positiva do sal precursor. Em particular, os grupos carboxílicos facilitam o processo de adsorção de cátions, principalmente se o pH do meio estiver situado dentro da faixa que favorece a desprotonação destes grupos.

Por outro lado, os grupos fenólicos e carbonílicos são ácidos mais fracos, sendo quase neutros. Contudo, podem aumentar a interação do sal precursor e da partícula do metal com o suporte, promovendo a dispersão e dificultando a sinterização (BOEHM, 1994).

Com relação ao carvão original C_x(OR), a principal diferença se encontra na maior concentração de grupos carbonílicos sobre esse suporte (1,4 meq.g⁻¹), enquanto que para o carvão C_D(OR) se tem somente 0,24 meq.g⁻¹. Tal diferença é provavelmente devida

aos distintos processos de fabricação desses carvões. Carvões ativados por meio de tratamentos físicos geralmente apresentam altas quantidades de grupos carbonílicos, enquanto os tratamentos químicos levam, frequentemente, a uma diminuição desses grupos. Assim sendo, o carvão C_D(OR) pode ter sido fabricado através de um procedimento que emprega a ativação com tratamentos químicos.

O tratamento do suporte C_D(OR) com KOH leva a uma diminuição da quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos, acompanhada por um aumento dos grupos lactonas e carbonílicos. Isto pode ser devido à condensação parcial dos grupos carboxílicos e fenólicos, que levaria principalmente à formação de grupos carbonílicos sob a forma de quinonas, durante o processo de oxidação. No caso do suporte C_x(OR), o tratamento com KOH também conduziu a um aumento dos grupos lactonas, mas, diferentemente do ocorrido com o carvão C_D(OR), a quantidade de grupos carbonílicos diminuiu. Tal diferença pode ser devida à quantidade muito maior desses grupos carbonílicos no carvão C_x(OR).

4.2.2 - Afinidade de prótons e ponto de carga zero

A preparação por impregnação úmida consiste em adicionar uma solução do sal precursor do agente ativo a uma suspensão contendo o suporte. Neste tipo de preparação, a característica do suporte para a adsorção de cátions ou ânions deve ser levada em consideração. O carvão ativado possui caráter anfotérico, ou seja, dependendo do pH do meio, pode adsorver cátions ou ânions. Desta forma, a determinação do ponto de carga zero (PZC), ou ponto isoelétrico, do suporte é fundamental para que se determine em qual pH a impregnação deve ocorrer.

Na Figura 4.3 são apresentadas as curvas de afinidade de prótons, obtidas através da titulação potenciométrica, para os carvões ativados C_D(OR) e C_D(KOH).

O comportamento das curvas indica que ambos os suportes apresentam um comportamento anfótero, com contribuição tanto de grupos ácidos quanto básicos. Já o ponto de cruzamento da curva de afinidade de prótons com a abscissa (eixo do pH) é onde a troca iônica entre cátions e ânions está em equilíbrio, considerado o ponto de carga zero (PZC) do sólido.

Os resultados obtidos revelam que o carvão original $C_D(\text{OR})$ possui um PZC para $\text{pH} = 7,6$, o qual é muito maior que o PZC para $\text{pH} = 2,7$ do sólido $C_D(\text{KOH})$. Este baixo valor do PZC indica que o sólido $C_D(\text{KOH})$ apresenta características ácidas e, conseqüentemente, uma grande capacidade de atrair cátions em meio básico.

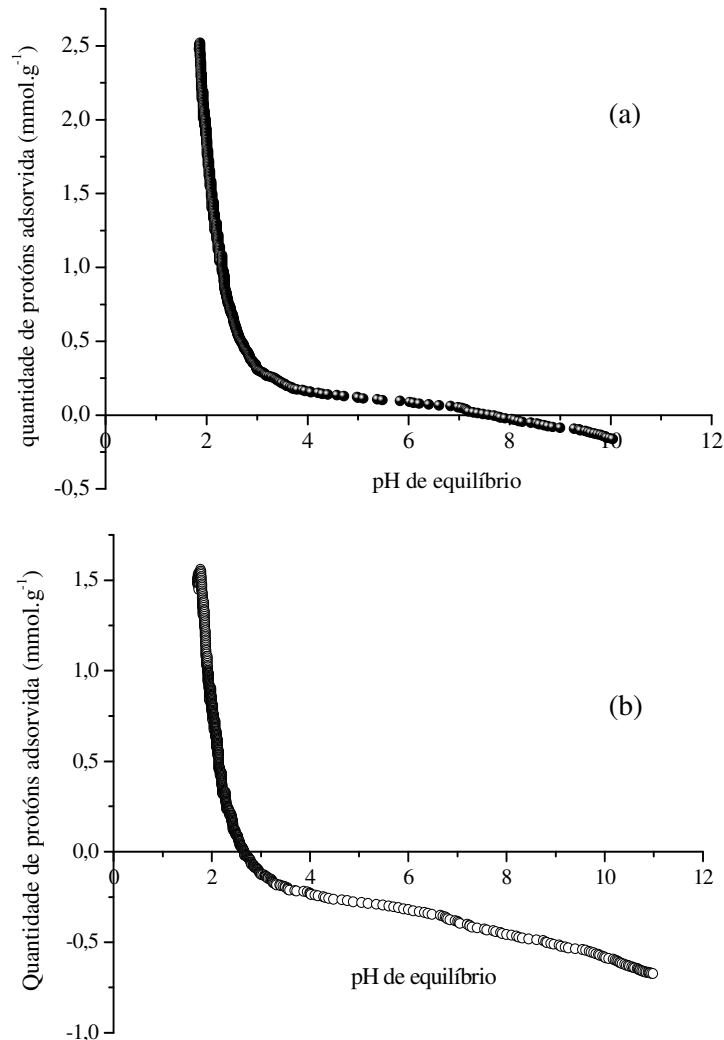


Figura 4.3 - Curvas de afinidade de prótons para os suportes (a) $C_D(\text{OR})$ e (b) $C_D(\text{KOH})$.

Uma maior quantidade de grupos carbonílicos pode diminuir o PZC do carvão ativado, o que está de acordo com os resultados obtidos pela titulação de Boehm para os suportes $C_D(\text{OR})$ e $C_D(\text{KOH})$.

O carvão original $C_x(\text{OR})$ tem um PZC de 2,75, sendo, portanto muito mais ácido que o sólido $C_D(\text{OR})$ (PZC = 7,6). O menor PZC do carvão $C_x(\text{OR})$ está de acordo

com a maior quantidade de grupos carbonílicos nesse sólido ($1,4 \text{ meq.g}^{-1}$) em relação ao suporte $C_D(\text{OR})$ ($0,24 \text{ meq.g}^{-1}$).

Já o tratamento com KOH, contrariamente ao observado com os suportes $C_D(\text{OR})$ e $C_D(\text{KOH})$, aumentou o PZC do suporte C_x de 2,75 para 8,5. Esse aumento está de acordo com a menor quantidade de grupos carbonílicos no sólido $C_x(\text{KOH})$ ($0,45 \text{ meq.g}^{-1}$) em relação ao carvão original $C_D(\text{OR})$ ($1,4 \text{ meq.g}^{-1}$).

4.2.3 - Composição química

A Tabela 4.3 apresenta a composição química elementar para os suportes de carvão ativado, obtida por EDX.

Tabela 4.3 - Composição química elementar dos suportes C_D

Suporte	Fração mássica (%)		Razão atômica
	C	O	O/C
$C_D(\text{OR})$	$87 \pm 0,5$	$13 \pm 0,4$	0,11
$C_D(\text{KOH})$	$83 \pm 0,3$	$17 \pm 0,5$	0,15

Com relação ao carvão ativado original $C_D(\text{OR})$, o tratamento com KOH leva a uma discreta diminuição do teor de carbono, acompanhado por um aumento no teor de oxigênio, tendo-se uma diminuição de 36 % na razão molar O/C. Estes resultados sugerem um aumento da quantidade de grupos oxigenados do suporte, induzido pelo tratamento com KOH.

Valores de energias de ligação padrão para C 1s e O 1s, correspondentes a grupos funcionais de superfície presentes em carvões ativados, são relacionadas na Tabela 4.4. Esses valores foram extraídos de trabalhos sobre grupos de superfície em carvão ativado, publicados na literatura (TERZYK *et al.*, 2003).

Tabela 4.4 - Energias de ligação padrão para grupos funcionais (TERZYK *et al.*, 2003)

Grupo Funcional	C 1s (eV)	O 1s (eV)
Carboxílico	288,0-289,1	536,4
Lactona	-----	533,2
Fenólico	286,1	533,4
Carbonílico	287,6	531,3

A título de ilustração, apresenta-se na Figura 4.4 os espectros de XPS do C 1s e O 1s no carvão original $C_D(OR)$, juntamente com as desconvoluções realizadas.

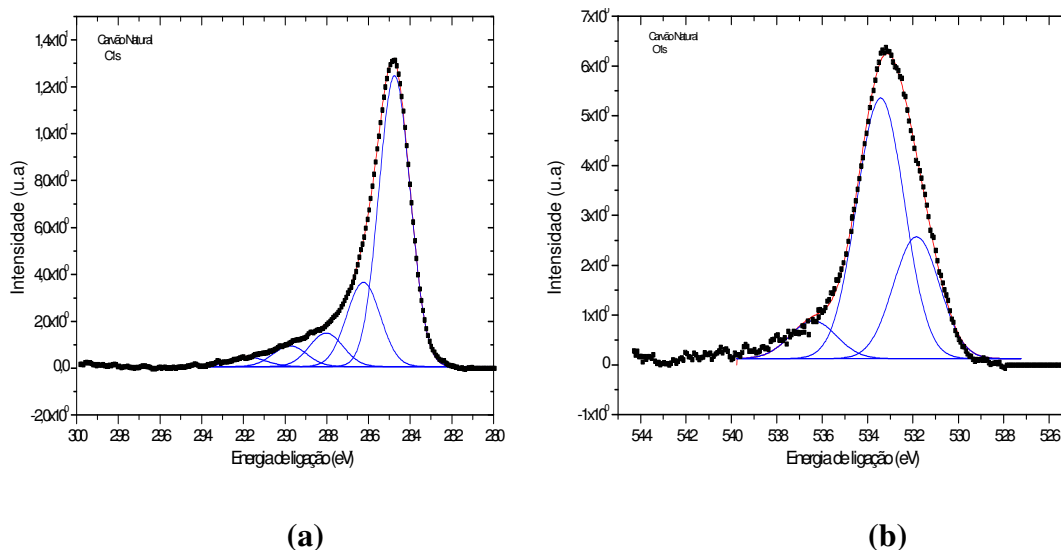


Figura 4.4 - Espectros de XPS para o suporte $C_D(OR)$ (a) C 1s e (b) O 1s.

No caso da desconvolução do C 1s foi considerada a assimetria do pico a 284,6 eV, que exibe uma cauda pronunciada em direção a altos valores de energia de ligação.

Os resultados da composição de superfície dos suportes para o carbono e o oxigênio, encontram-se respectivamente apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6. A identificação dos grupos funcionais foi realizada de acordo com as energias de ligação indicadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.5 - Distribuição do carbono na superfície dos suportes C_D

Suporte	Fração atômica do carbono (%)					Razão atômica C_g/C_t
	C_g	C_t	Grupos carboxílicos	Grupos fenólicos	Grupos carbonílicos	
$C_D(OR)$	65±0,3	87±0,5	7±0,2	9±0,4	4±0,3	0,75
$C_D(KOH)$	52±0,4	76±0,3	5±0,3	7±0,2	9±0,1	0,68

C_g = carbono grafítico;
 C_t = carbono total

Os resultados obtidos mostram a ocorrência de carbono grafítico (284,7 eV) em ambos os suportes, $C_D(OR)$ e $C_D(KOH)$, o qual corresponde ao carbono não funcional, ou seja, Csp^2 e Csp^3 . O Csp^2 é o carbono da cadeia aromática do material, enquanto o Csp^3 é o carbono alifático de hidrocarbonetos.

O tratamento do suporte com KOH diminui a razão atômica carbono grafítico/carbono total, o que pode ser devido ao aumento de carbono oxidado na superfície.

Tabela 4.6 - Distribuição do oxigênio na superfície dos suportes C_D

Suporte	Fração atômica do oxigênio (%)				Razão atômica O_t/C_t
	O_t	Grupos carboxílicos	Grupos lactonas e fenólicos	Grupos carbonílicos	
$C_D(OR)$	13±0,3	6±0,2	4±0,4	3±0,2	0,15
$C_D(KOH)$	24±0,2	3±0,1	9±0,3	12±0,5	0,32

O_t = oxigênio total
 C_t = carbono total

Os resultados da Tabela 4.5 mostram também que o tratamento com KOH diminui os grupos carboxílicos e aumenta os grupos carbonílicos, o que está de acordo com os resultados da titulação de Boehm. Já para os grupos fenólicos, parece haver certa discrepância entre os resultados de XPS e da titulação de Boehm, que pode ser explicada

pela pequena variação entre a quantidade desses grupos, antes e depois do tratamento do suporte com KOH.

Como as energias de ligação para O 1s nos grupos lactonas (533,2 eV) e fenólicos (533,4 eV) são muito próximas, não foi possível diferenciar estes grupos por XPS. Portanto, os valores obtidos para essas energias foram atribuídos a ambas as espécies de superfície na Tabela 4.6.

Os resultados obtidos para O 1s (Tabela 4.6) mostram que o tratamento do suporte com KOH aumenta a quantidade de oxigênio total na superfície, bem como a razão oxigênio/carbono total. Isto está de acordo com os resultados obtidos por XPS para o carbono e por EDX, bem como com o observado por PUENTE et al. (1997).

Especificamente, observa-se que o tratamento com KOH diminui os grupos carboxílicos e aumenta significativamente a quantidade de grupos carbonílicos, conforme constatado com a titulação de Boehm.

4.3 – Características texturais e morfológicas dos catalisadores

Objetivando estudar as características físicas e químicas dos catalisadores suportados nos carvões C_D, preparados por impregnação incipiente e úmida, utilizaram-se as técnicas de fisissorção de N₂ (método de B.E.T.), MEV + EDX, XPS, DRX e TEM.

As áreas superficiais específicas, obtidas por fisissorção de N₂ (método de B.E.T.) para esses catalisadores, são apresentadas na Tabela 4.7.

Os resultados mostram que os catalisadores preparados possuem áreas superficiais específicas relativamente elevadas, entre cerca de 700 e 900 m².g⁻¹, geralmente próximas às dos respectivos suportes C_D(OR) (932 m².g⁻¹) e C_D(KOH) (794 m².g⁻¹).

Em geral, a adição do metal ao suporte diminui a área superficial específica, o que pode ser devido ao preenchimento dos poros, principalmente dos microporos, pelo agente precursor do agente ativo. Tal diminuição é ligeiramente menor para os catalisadores preparados por impregnação úmida, sendo em média de cerca de 20 %, em comparação aos preparados por impregnação incipiente, que está em torno de 30 %. Esse fato pode ser um indicativo de uma melhor dispersão do sal precursor quando da impregnação úmida.

Contudo, no caso dos catalisadores Ru/ C_D (OR)U10F (974 $m^2.g^{-1}$) e Ni/ C_D (KOH)U8F (844 $m^2.g^{-1}$), verifica-se um ligeiro aumento da área superficial específica com relação a dos respectivos suportes. A ocorrência desse aumento na área específica para catalisadores preparados por impregnação úmida também foi observada por KAWI et al. (2001), que atribuíram tal efeito à formação de hidróxidos dos metais.

Tabela 4.7 - Área superficial específica B.E.T. (Sg) para os catalisadores preparados

Catalisador	Descrição	Sg ($m^2.g^{-1}$)
Pd/ C_D (OR)IH2	Pd sobre C_D (OR) preparado por impregnação incipiente (I) e reduzido sob H_2 (H2).	910
Ru/ C_D (OR)INR	Ru sobre C_D (OR) preparado por impregnação incipiente (I) e não reduzido (NR).	810
Ru/ C_D (OR)IH2	Ru sobre C_D (OR) preparado por impregnação incipiente (I) e reduzido sob H_2 (H2).	646
Ru/ C_D (KOH)INR	Ru sobre C_D (KOH) preparado por impregnação incipiente (I) e não reduzido (NR).	748
Ru/ C_D (KOH)IH2	Ru sobre C_D (KOH) preparado por impregnação incipiente (I) e reduzido sob H_2 (H2).	750
Ni/ C_D (OR)U8F	Ni sobre C_D (OR) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 8 (8) e reduzido com formaldeído (F).	814
Ni/ C_D (KOH)U8F	Ni sobre C_D (KOH) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 8 (8) e reduzido com formaldeído (F).	844
Ru/ C_D (OR)U3F	Ru sobre C_D (OR) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 3 (3) e reduzido com formaldeído (F).	747
Ru/ C_D (OR)U8NR	Ru sobre C_D (OR) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 8 (8) e não reduzido (NR).	890
Ru/ C_D (OR)U8F	Ru sobre C_D (OR) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 8 (8) e reduzido com formaldeído (F).	835
Ru/ C_D (OR)U10F	Ru sobre C_D (OR) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 10 (10) e reduzido com formaldeído (F).	974
Ru/ C_D (OR)U10B	Ru sobre C_D (OR) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 10 (10) e reduzido com boroidreto (B).	922
Ru/ C_D (KOH)U8NR	Ru sobre C_D (KOH) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 8 (8) e não reduzido (NR).	689
Ru/ C_D (KOH)U8F	Ru sobre C_D (KOH) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 8 (8) e reduzido com formaldeído (F).	768
Ru/ C_D (KOH)U8B	Ru sobre C_D (KOH) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 8 (8) e reduzido com boroidreto (B).	774
Ru/ C_D (KOH)U10F	Ru sobre C_D (KOH) preparado por impregnação úmida (U) a pH = 10 (10) e reduzido com formaldeído (F).	752
3Ru2Ni/ C_D (OR)U10F	Ru e Ni sobre C_D (OR) preparado por impreg. úmida (U) a pH = 10 (10) e reduzido com formaldeído (F).	836

A título de ilustração, micrografias de MEV com o mesmo aumento de 1.500 vezes, obtidas para os catalisadores $Ru/C_D(OR)IH_2$ e $Ru/C(COM)$, são apresentadas na Figura 4.5.

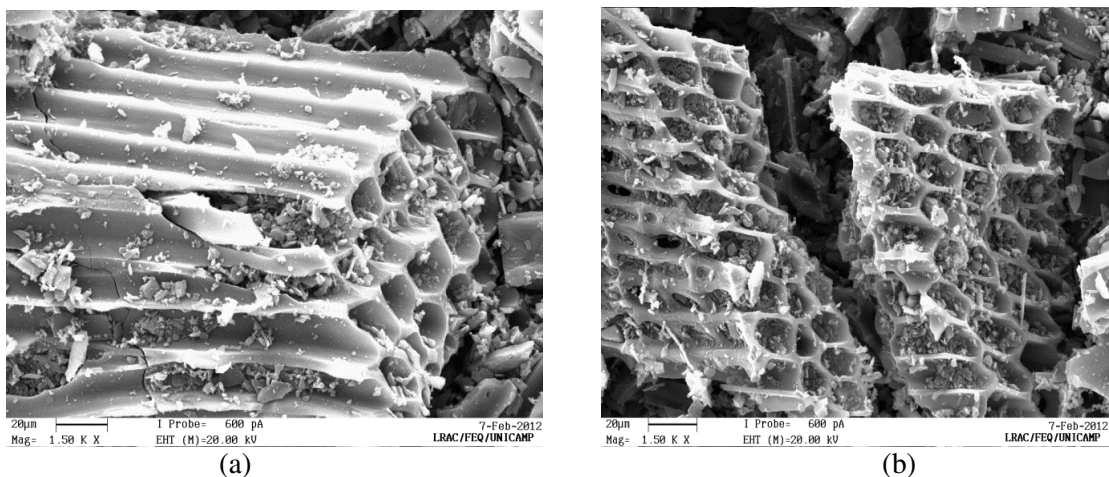


Figura 4.5 – Micrografias de MEV dos catalisadores (a) $Ru/C_D(OR)IH_2$ e (b) $Ru/C(COM)$.

Devido às limitações desta técnica, não foi possível observar partículas dos metais sobre os sólidos estudados. No entanto, a micrografia do catalisador comercial $Ru/C(COM)$ (Figura 4.5.b) permite constatar que este sólido apresenta uma morfologia semelhante a do catalisador preparado $Ru/C_D(OR)IH_2$ (Figura 4.5.a), bem como a do suporte $C_D(OR)$ (Figura 4.2). Isto se deve ao fato de que o suporte $C_D(OR)$, utilizado na preparação dos catalisadores do presente estudo, é o mesmo que o empregado pela empresa fabricante do catalisador de referência $Ru/C(COM)$.

Contudo, os resultados obtidos por MEV permitem constatar que praticamente não há alteração morfológica devido à incorporação dos metais nos catalisadores.

O diâmetro médio de cristalito em catalisadores preparados foi estimado a partir do difratograma de DRX dos sólidos, conforme descrito no Capítulo II. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Diâmetro médio de cristalito (D_C) e dispersão metálica para os catalisadores de Ni/ C_D e Ru/ C_D

Catalisador	D_C (nm)	Dispersão (%)
Ni/ C_D (OR)IH2	7,3	14
Ru/ C_D (OR)IH2	7,8	17
Ni/ C_D (OR)U8F	5,9	17
Ru/ C_D (OR)U8F	5,8	23
Ru/ C_D (OR)U10F	4,9	27
Ru/ C_D (KOH)U8B	6,2	21

*n.d. = não determinado

Para os catalisadores de Ni/ C_D , os diâmetros médios de cristalito nos sólidos Ni/ C_D (OR)IH2 e Ni/ C_D (OR)U8F são, respectivamente, 5,9 nm e 7,3 nm. Portanto, esses resultados indicam que a impregnação úmida leva a um menor tamanho de cristalito (maior dispersão) que a impregnação incipiente.

Uma maior dispersão com a impregnação úmida é também observada para os catalisadores de Ru/ C_D . Nesse caso, verifica-se ainda uma maior dispersão com o aumento do pH de impregnação de 8 para 10. Um pH de impregnação igual a 10, mais alcalino que o PZC do suporte C_D (OR) (pH = 7,6), torna sua superfície carregada negativamente com ânions hidroxila OH^- , o que favorece a aproximação de cátions. Assim, o sal precursor pode ser melhor disperso sobre a superfície do suporte, levando à formação de cristalitos menores na etapa de redução do catalisador.

Os valores de diâmetro médio de cristalito obtidos no presente estudo estão de acordo com o observado por KOWALCZYK et al. (1999) e LOPES (2009). Os primeiros autores obtiveram diâmetros médios de cristalitos na faixa de 2,4 a 8,3 nm para catalisadores de Ni e Ru suportados em carvão ativado, preparados a partir da adição de carvão ativado a uma solução de ácido fórmico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, que serve como um meio redutor. Após a estabilização da dispersão, esta foi mantida em banho-maria a 353 K (80

°C), onde o meio foi então baseificado com uma solução 6 mol.L⁻¹ de KOH até pH 14. Após a alcalinização foram adicionados os precursores, no caso, o NiCl₂ e o RuCl₃. Em seguida a adição dos metais, a mistura foi filtrada e lavada várias vezes para retirada do excesso de formiato formado.

Por sua vez, LOPES (2009) obteve diâmetro médio de cristalito entre 3 e 8 nm em catalisadores de Ru/C. Os catalisadores foram preparados a partir de RuCl₃, e utilizando-se o método do ácido fórmico (MAF) que consiste em alterar o pH da solução de ácido fórmico até valores próximos a 14. Este procedimento de alcalinização é reconhecidamente efetivo para a formação de nanopartículas de Ru. Os diâmetros de cristalitos citados foram obtidos com a técnica de DRX, utilizando a equação de Scherrer.

As micrografias obtidas com TEM para os catalisadores Ni/C_D(OR)IH2 e Ru/C_D(OR)U8F são apresentadas na Figura 4.6.

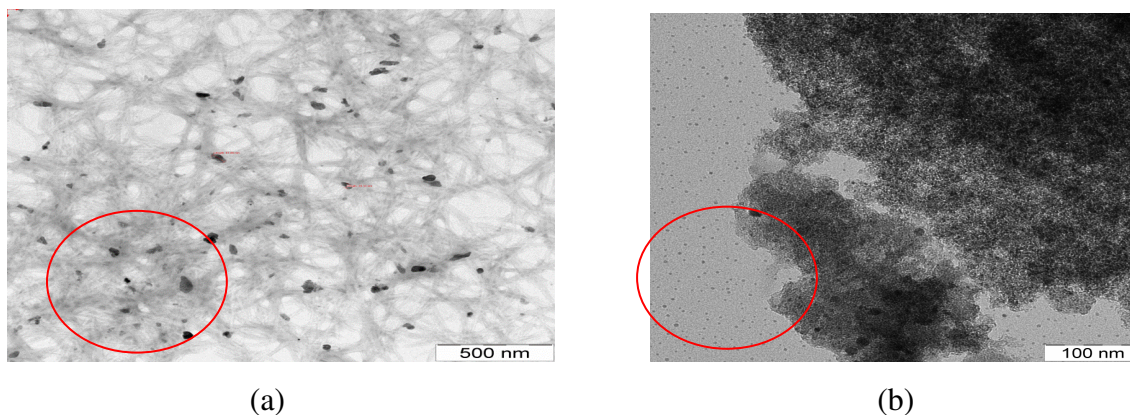


Figura 4.6 – Micrografias de TEM para os catalisadores (a) Ni/C_D(OR)IH2 e (b) Ru/C_D(OR)U8F.

Ambas as micrografias mostram a presença de nanocristais de Ni (Figura 4.6.a) e Ru (Figura 4.6.b) nos respectivos catalisadores. Contudo, essas partículas aparecem pouco visíveis nas imagens, estando sob a forma de manchas escuras de aglomerados do metal. Devido à baixa dispersão metálica, confirmada pelos valores de dispersão obtidos por DRX (entre 14 e 27 %) não foi possível estimar o tamanho de partícula e nem a sua distribuição com TEM. Em razão da dificuldade para visualizar as partículas metálicas, foi necessária a utilização de um tratamento especial das amostras com etanol, descrito no Capítulo II.

A difícil visualização das imagens parece estar relacionada à natureza do suporte empregado. ZHU et al. (2007) também estudaram catalisadores de Ru/C através de TEM e igualmente tiveram dificuldades, que segundo os autores foram devidas ao recobrimento das partículas metálicas pelo suporte.

4.4 – Composição química dos catalisadores

As composições químicas elementares, obtidas com EDX para catalisadores de Ni, Pd e Ru preparados, são apresentadas na Tabela 4.9. O erro experimental para esta análise foi da ordem de 5 %.

O catalisador de paládio, Pd/C_D(OR)IH₂, preparado por impregnação incipiente e reduzido sob H₂, apresenta um teor metálico (5,5 %) pouco maior que o teor metálico nominal (5 %). Por outro lado, o teor de cloro nesse catalisador (0,3 %) é muito baixo, considerando-se que a razão atômica Cl/Pd é apenas de 0,2, enquanto que no precursor PdCl₂ essa razão é igual a 2. Essa diminuição do teor de cloro pode estar principalmente relacionada ao processo de tratamento do precursor PdCl₂ com água régia antes da impregnação. No entanto, a redução do catalisador sob H₂ também pode ter contribuído para a sua descloração, conforme se pode observar no caso dos catalisadores de Ru/C_D, conforme apresentado a seguir.

Nos catalisadores monometálicos de Ru/C_D preparados por impregnação incipiente, a fração mássica de metal está entre 4,2 e 4,6 %, um pouco abaixo do valor estabelecido de 5 %. Um elevado teor de cloro de 3,8 % está presente em ambos os catalisadores não reduzidos, Ru/C_D(OR)INR e Ru/C_D(KOH)INR, correspondendo a uma razão atômica Cl/Ru em torno de 2,5, muito próxima à do precursor RuCl₃ (Cl/Ru = 3). A redução sob H₂ promove uma diminuição do teor de cloro, porém não o elimina totalmente. A descloração é mais intensa para o catalisador Ru/C_D(KOH)IH₂, cujo suporte foi tratado com KOH. O baixo PZC desse suporte (pH = 2,7) pode desfavorecer a aproximação de ânions cloro durante a impregnação incipiente, dificultando a fixação dessas espécies na superfície. Além disso, a menor concentração de grupos carboxílicos (ácidos de Bronsted) na superfície do suporte C_D(KOH) pode dificultar a fixação de íons cloreto (bases de Lewis).

Tabela 4.9 - Composição química elementar de catalisadores suportados em C_D

Catalisador	Frações mássicas (%)		Razão atômica Cl/Me
	Me	Cl	
Pd/C _D (OR)IH2	5,5	0,3	0,2
Ru/C _D (OR)INR	4,5	3,8	2,4
Ru/C _D (OR)IH2	4,3	3,1	2,1
Ru/C _D (KOH)INR	4,2	3,8	2,6
Ru/C _D (KOH)IH2	4,6	1,9	1,2
Ni/C _D (OR)U6NR	1,2	0,7	1,0
Ni/C _D (OR)U8F	5,2	0,8	0,3
Ni/C _D (KOH)U8F	4,7	0	0
Ru/C(COM)	5,2	0	0
Ru/C _D (OR)U3F	5,2	1	0,6
Ru/C _D (OR)U8NR	4,7	0	0
Ru/C _D (OR)U8F	5,5	0	0
Ru/C _D (OR)U10F	4,3	0	0
Ru/C _D (OR)U10B	5,8	0,1	0,05
Ru/C _D (KOH)U8NR	5,6	0	0
Ru/C _D (KOH)U8F	5,9	0	0
Ru/C _D (KOH)U10F	5,0	0	0
Ru/C _D (KOH)U8B	4,5	0	0
3Ru2Ni/C _D (OR)U10F	Ru = 2,8 Ni = 1,2	0	0

Me = Ni, Pd ou Ru;

INR = Impregnação incipiente e não reduzido;

IH2 = Impregnação incipiente e reduzido a 200 °C;

U8NR = Impregnação úmida a pH=8 e não reduzido;

U8F = Impregnação úmida a pH=8 e redução com CH₂O;

U8B = Impregnação úmida a pH=8 e redução com NaBH₄;

U10F = Impregnação úmida a pH=10 e redução com CH₂O;

U10B = Impregnação úmida a pH=10 e redução com NaBH₄.

O catalisador Ni/C_D(OR)U6NR, preparado por impregnação úmida a pH = 6 e não reduzido, apresenta um teor de metal (1,2 %) muito menor que o nominal (5 %). Esse baixo teor pode ser devido ao baixo pH de impregnação, com relação ao PZC do suporte C_D(OR) (pH = 7,6), assim como ao fato do sólido não ter sido submetido à redução. Neste caso, foi visível uma perda de metal durante o processo de preparação do catalisador. No momento da lavagem do sólido com água, sob filtração, observou-se uma coloração esverdeada do filtrado, característico do precursor NiCl₂.

Já os catalisadores Ni/C_D(OR)U8F e Ni/C_D(KOH)U8F, preparados a pH maior que o PZC do suporte, apresentam teores metálicos próximos ao nominal. As razões atômicas Cl/Ni menores que a do precursor NiCl₂ (2,0), indicam que houve descloração em ambos os catalisadores, a qual é provavelmente devida à formação de hidróxido do metal quando do ajuste do pH de impregnação com NaOH. A descloração é maior no caso do catalisador Ni/C_D(KOH)U8F suportado no carvão tratado com KOH, da mesma forma que o observado para os catalisadores de Ru preparados por impregnação incipiente.

O catalisador comercial Ru/C(COM) de referência apresenta um teor metálico próximo de 5 %, bem como a total ausência de cloro.

Para os catalisadores de Ru preparados por impregnação úmida e suportados no carvão original C_D(OR), tem-se um teor de 5,2 % de metal e de 1 % de cloro residual para o sólido preparado a pH = 3 e reduzido com H₂CO, Ru/C_D(OR)U3F. Neste caso, apesar do pH de impregnação ser menor que o PZC do suporte C_D(OR) (pH = 7,6), o teor do metal é muito maior que no catalisador não reduzido de Ni/C_D(OR)U6NR (1,2 %), enquanto o teor de cloro residual é próximo. Estes resultados sugerem que para pH < PZC do suporte, a redução com H₂CO auxilia na fixação do metal sobre o suporte, mas não elimina totalmente o cloro do catalisador.

Por outro lado, uma comparação entre os catalisadores Ru/C_D(OR)U3F e Ru/C_D(OR)U8F mostra que o aumento do pH de impregnação de 3 para 8 aumenta o teor metálico de 5,2 % para 5,5 %, respectivamente, o que pode ser um indicativo de uma melhora da fixação do metal. Ao mesmo tempo, esse aumento do pH promove uma descloração total do catalisador Ru/C_D(OR)U8F, contrariamente ao observado para o catalisador Ni/C_D(OR)U8F, que contém 0,8 % de cloro. Esse resultado pode ser um indicativo de que a formação de Ni(OH)₂, a partir do precursor NiCl₂, é mais difícil que a

transformação de RuCl₃ a Ru(OH)₃ nas condições empregadas para o ajuste de pH de precipitação com NaOH.

No caso dos catalisadores Ru/C_D(OR)U8NR e Ru/C_D(OR)U8F, observa-se que a redução com H₂CO aumenta o teor de metal, respectivamente, de 4,7 % para 5,5 %. Este resultado confirma que a redução com H₂CO auxilia na fixação do metal, para um pH = 8, próximo ao PZC do suporte C_D(OR) (7,6). No entanto, a comparação entre o teor de metal nos catalisadores Ru/C_D(OR)U8F (5,5 %) e Ru/C_D(OR)U10F (4,3 %) mostra que um aumento do pH de impregnação de 8 para 10, acima do PZC do suporte, pode ser desfavorável para a fixação do metal.

No caso desses catalisadores de Ru suportados no carvão original C_D(OR), um teor metálico maior é obtido para o sólido reduzido com o agente NaBH₄, Ru/C_D(OR)U10B (5,8 %), com relação ao reduzido com CH₂O, Ru/C_D(OR)U10F (4,3 %).

Para os catalisadores de Ru preparados por impregnação úmida e suportados no carvão tratado com KOH, C_D(KOH), verifica-se um aumento do teor metálico de 5,6 %, em Ru/C_D(KOH)U8NR, para 5,9 %, em Ru/C_D(KOH)U8F, originado pela redução do catalisador com CH₂O. Por outro lado, tem-se uma diminuição do teor de metal de 5,9 %, em Ru/C_D(KOH)U8F, para 5,0 em Ru/C_D(KOH)U10F, com o aumento do pH de impregnação de 8 para 10. Esses mesmos efeitos foram observados para catalisadores de Ru suportados no carvão original C_D(OR).

No entanto, o efeito da natureza do agente redutor, CH₂O ou NaBH₄, sobre o teor metálico dos catalisadores de Ru suportados em carvão C_D(KOH) parece ser contrário ao observado para o suporte C_D(OR). Para o suporte C_D(KOH), o aumento do teor metálico ocorre com o agente CH₂O, conforme se pode observar pela comparação entre os catalisadores Ru/C_D(KOH)U8B (4,5 %) e Ru/C_D(OR)U8F (5,0 %).

O catalisador bimetálico 3Ru2Ni/C_D(OR)U10F apresenta um teor de 2,8 % de Ru, que está próximo do valor nominal de 3 % para esse metal. Já o teor metálico de 1,2 % para o Ni é menor que o nominal de 2 %. Neste caso, foi visível uma perda de metal durante o processo de preparação do catalisador. No momento da lavagem do sólido com água, sob filtração, observou-se uma coloração levemente esverdeada do filtrado, característico do precursor NiCl₂. O menor teor de Ni pode ser devido ao elevado pH de impregnação utilizado na preparação, o que levou a menor fixação de metal no caso dos

catalisadores de Ru. Uma descloração total ocorre nesse catalisador bimetálico, enquanto que o catalisador monometálico de Ni, $Ni/C_D(OR)U8F$, preparado a $pH = 8$, contém 0,8 % de cloro. Essa descloração total do catalisador bimetálico pode ser devida à presença do Ru ou ao maior pH de impregnação utilizado na sua preparação ($pH = 10$).

Segundo LUO et al. (2002), o método de impregnação úmida proporciona uma incorporação mais eficiente do metal, o que, de um modo geral, parece estar de acordo com os resultados obtidos no presente estudo para os catalisadores de Ru.

A título de ilustração, os espectros de XPS obtidos para o Cl 2p nos catalisadores $Ni/C_D(OR)U8F$ e $Ru/C_D(KOH)IH2$ são apresentados na Figura 4.7.

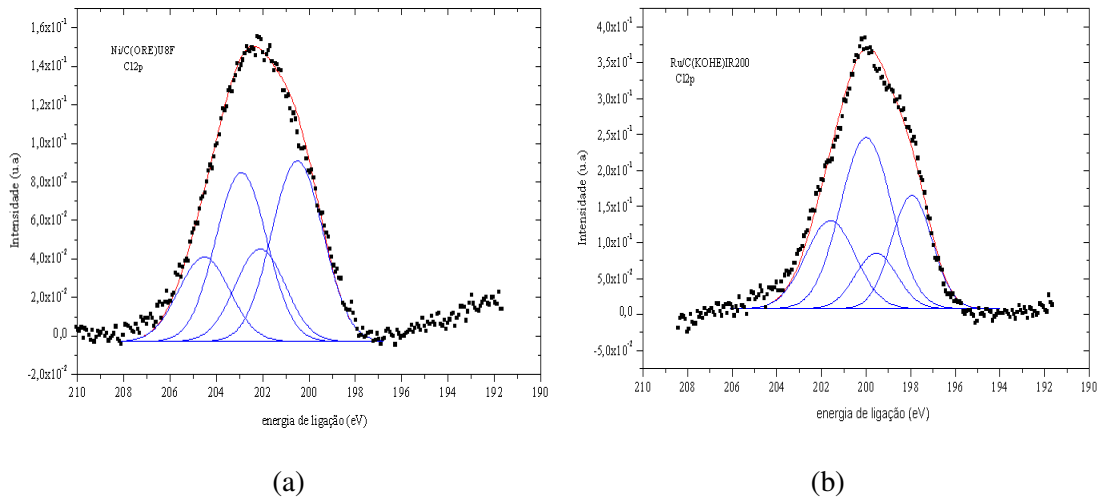


Figura 4.7 - Espectros XPS do Cl 2p nos catalisadores: (a) $Ni/C_D(OR)U8F$; (b) $Ru/C_D(KOH)IH2$.

Os picos do Cl 2p estão entre 198 e 203 eV, levando a crer numa possível existência de dois tipos de cloro: um de menor energia (entre 198 e 199 eV), ligado ao metal, e o outro de maior energia (entre 200 e 203 eV), ligado às cadeias carbônicas do suporte.

Durante a realização dos estudos, tentou-se obter experimentalmente os espectros de XPS para os precursores $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $PdCl_2$ e $RuCl_3 \cdot xH_2O$. Porém, devido à característica higroscópica desses sólidos, não foi possível obter o elevado vácuo necessário para essa análise.

Razões atômicas de superfície metal/C e Cl/metálico foram calculadas a partir dos espectros de XPS obtidos. Os resultados são apresentados na Tabela 4.10, juntamente

com os valores obtidos por EDX, para efeitos de comparação.

Tabela 4.10 - Razões atômicas obtidas por EDX e XPS para catalisadores preparados

Catalisador	Razão atômica			
	Me/C		Cl/Me	
	EDX	XPS	EDX	XPS
Pd/ C_D (OR)IH2	0,001	0,004	0,2	0,5
Ru/ C_D (KOH)IH2	0,001	0,001	1,2	1,1
Ni/ C_D (OR)U6NR	0,001	0,001	1,0	0,6
Ni/ C_D (OR)U8F	0,002	0,003	0,3	0,3
Ni/ C_D (KOH)U8F	0,004	0,005	0	0,1
Ru/ C_D (OR)U8NR	0,001	0,003	0	0,2
Ru/ C_D (OR)U8F	0,004	0,005	0	0,1
Ru/ C_D (KOH)U8B	0,005	0,004	0	0,05
Ru/ C_D (KOH)U8B*	n.d.	0,003	n.d.	0
Ru→ 3Ru2Ni/ C_D (OR)U10F	0,004	0,003	0	0
Ni→	0,001	0,002	0	0

*Após reação em meio contendo $Ca(OH)_2$
 Me = Ni, Pd ou Ru
 n.d. = não determinado

De um modo geral, verifica-se uma boa concordância entre os resultados de EDX e XPS, para um mesmo catalisador. No entanto, os resultados obtidos por XPS levam a valores discretamente mais elevados para a razão atômica Me/C, com relação aqueles obtidos por EDX. Além disso, a análise de XPS revela a presença de quantidades de cloro relativamente pequenas (baixas razões atômicas Cl/Me) em catalisadores de Ni e Ru, para os quais os resultados de EDX indicam uma descloração total.

Tais diferenças entre os resultados dessas análises podem ser devidas à menor penetração do XPS no material, em comparação à técnica de EDX, permitindo uma melhor análise da superfície de catalisadores sólidos, onde se concentram os metais ativos e o cloreto oriundo do sal precursor.

Valores de energias de ligação de referência, para os elementos nas

prováveis espécies presentes em catalisadores preparados, são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Energias de ligação de referência para prováveis espécies presentes nos catalisadores

Elemento	Espécie	Energia de ligação (eV)
Ni $2p^{3/2}$	NiCl ₂	856,1 a 856,5
	Ni(OH) ₂	855,6 a 856,4
	NiO	853,5 a 854,2
	Ni ⁰	852,1 a 852,8
Pd $3d^{5/2}$	PdCl ₂	337,5
	PdO	336,9
	Pd ⁰	335,3
Ru $3d^{5/2}$	RuO ₃	282,3
	RuCl ₃	281,8
	RuO ₂	280,7
	Ru ⁰	280
Cl $2p^{3/2}$	NiCl ₂	197,9 a 199,2
	PhCCl ₃	200,8

Fonte url: www.lasurface.com

Já a Tabela 4.12 apresenta as energias de ligação obtidas experimentalmente por XPS no presente estudo, para elementos presentes em catalisadores de Ni, Pd e Ru preparados. Ainda na Tabela 4.12, apresenta-se uma identificação das prováveis espécies presentes nos catalisadores, considerando os resultados de XPS e EDX, assim como o método de impregnação utilizado.

Tabela 4.12 - Energias de ligação obtidas para elementos presentes nos catalisadores

Catalisador	Energias de Ligação (eV)				Espécies prováveis
	Ru 3d ^{5/2}	Ni 2p ^{3/2}	Pd 3d ^{5/2}	Cl 2p ^{3/2}	
Pd/C _D (OR)IH2	—	—	337,9 335,7	198,6	PdCl ₂ e Pd ⁰
Ru/C _D (KOH)IH2	282,3	—	—	200,0 198,0	RuCl ₃ e RuO ₃
Ni/C _D (OR)U6NR	—	856,5	—	199,8	NiCl ₂ e Ni(OH) ₂
Ni/C _D (OR)U8F	—	856,8	—	202,9 200,5	NiCl ₂ e Ni(OH) ₂
Ni/C _D (KOH)U8F	—	856,4	—	199,6	NiCl ₂ e Ni(OH) ₂
Ru/C _D (OR)U8NR	281,6	—	—	200,1 198,2	RuCl ₃ e Ru(OH) ₃
Ru/C _D (OR)U8F	282,4 e 281,0	—	—	198,4	RuCl ₃ Ru(OH) ₃ RuO ₃
Ru/C _D (KOH)U8B	281,9	—	—	—	RuCl ₃ Ru(OH) ₃ RuO ₃
Ru/C _D (KOH)U8B*	282,5 e 280,8	—	—	—	RuO ₃ e RuO ₂
3Ru2Ni/C _D (OR)U10F	282,2	856,3	—	—	Ru(OH) ₃ Ni(OH) ₂ RuO ₃

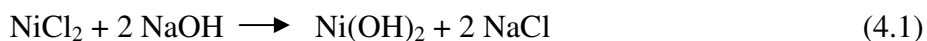
*Após reação em meio contendo Ca(OH)₂

As energias de ligação obtidas para o Pd 3d^{5/2} (335,7 eV e 337,9 eV) e para o Cl 2 p^{3/2} (198,6 eV) no catalisador Pd/C_D(OR)IH2, preparado por impregnação incipiente e reduzido sob H₂, sugerem a existência de PdCl₂ e Pd⁰ no sólido (Tabela 4.11). A presença de PdCl₂ está de acordo com os resultados de EDX e XPS, que indicam a existência de uma pequena quantidade de cloro nesse catalisador. Portanto, a maior parte do metal pode estar sob a forma de Pd⁰, que provavelmente foi formado durante a redução do sólido sob H₂. Por

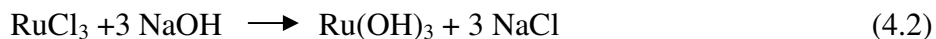
se tratar de um metal estável, não sofreu oxidação quando da exposição do catalisador ao ar.

No caso do catalisador de Ru preparado por impregnação incipiente e reduzido sob H₂, Ru/C_D(KOH)IH2, as energias de ligação obtidas para o Ru 3d^{5/2} (282,3 eV) e para o Cl 2 p^{3/2} (198,0 e 200,0 eV) indicam que o metal pode estar sob as formas de RuCl₃ e RuO₂ (Tabela 4.11). Considerando-se que os resultados de EDX indicam um menor teor de cloro nesse catalisador, com relação ao sólido não reduzido Ru/C_D(KOH)INR, é possível que uma parte do Ru, estimada em cerca de 50 % (com base na descloração observada) se encontre sob a forma de RuO₂. A formação desse óxido pode ter ocorrido quando da exposição do catalisador ao ar, a partir de Ru⁰ formado durante a redução do sólido.

Para os catalisadores de Ni preparados por impregnação incipiente, Ni/C_D(OR)U6NR, Ni/C_D(OR)U8F e Ni/C_D(KOH)U8F, as energias de ligação obtidas para o Ni 2p^{3/2} (entre 856,4 e 856,8 eV) praticamente excluem as possibilidades da presença das fases NiO (853,5 a 854,2 eV) e Ni⁰ (852,1 a 852,8 eV). Por outro lado, esses valores de energia de ligação do Ni, juntamente com os valores para o Cl 2 p^{3/2} (198,6 e 202,9 eV), indicam que o metal pode estar sob as formas de NiCl₂ e/ou Ni(OH)₂ (Tabela 4.11). As relações atômicas Cl/Ni obtidas por EDX para esses catalisadores (Tabela 4.9), as quais são menores que para o precursor NiCl₂, reforçam a possibilidade de formação do hidróxido, que pode se dar através da reação seguinte:



Num primeiro momento, a energia de ligação de 281,6 eV, obtida para o Ru 3d^{5/2} no catalisador de Ru preparado por impregnação úmida e não reduzido, Ru/C_D(OR)U8NR, parece indicar que o metal está sob a forma de RuCl₃ (281,8 eV). No entanto, os resultados de XPS indicam uma pequena quantidade de cloro nesse catalisador. Portanto, além de uma menor quantidade sob a forma de RuCl₃, o Ru deve estar presente nesse sólido principalmente sob uma forma não clorada. Segundo a literatura (SUPPINO, 2010), a adição de RuCl₃ a um meio básico leva à formação do hidróxido do metal, conforme a reação seguinte:



A energia de ligação correspondente ao metal no composto Ru(OH)₃ não foi encontrada na literatura especializada, mas os resultados obtidos por XPS sugerem que deve ser muito próxima a desse elemento no precursor clorado RuCl₃.

Já nos catalisadores reduzidos com H₂CO e NaBH₄, Ru/C_D(OR)U8F e Ru/C_D(KOH)U8B respectivamente, os valores mais elevados para as energias de ligação do Ru 3d^{5/2} (282,4 e 281,9 eV) sugerem a presença de RuO₃ nos sólidos. A formação desse óxido pode ter ocorrido quando da exposição do catalisador ao ar, a partir de Ru⁰ formado durante a redução em fase líquida com o agente redutor. Como os agentes redutores H₂CO e NaBH₄ provavelmente não conseguem reduzir todo o metal sob a forma de Ru(OH)₃, assim como agentes ainda mais redutores tal qual a hidrazina (N₂H₄), espera-se que esse hidróxido também esteja presente nesses catalisadores. A presença de quantidades relativamente pequenas de cloro, detectadas por XPS, leva a crer na coexistência da fase RuCl₃.

As energias de ligação 282,5 e 280,8 eV, obtidas para o Ru 3d^{5/2} no catalisador Ru/C_D(KOH)U8B, analisado após ser utilizado na reação conduzida com a presença de Ca(OH)₂ no meio reacional, apontam para uma possível presença de RuO₃ e RuO₂ nesse sólido. Durante a reação, o reagente H₂ pode reduzir as fases RuO₃ e Ru(OH)₃ supostamente existentes no catalisador fresco, levando à formação de Ru⁰. A exposição do catalisador ao ar, após a reação, produziria, então, os óxidos do metal. Através da análise de XPS, a presença de Ca no catalisador foi detectada a partir dos valores de energia de ligação obtidos para Ca 2p^{3/2}, iguais a 347,7 eV e 352,1 eV. Esses valores correspondem, respectivamente, à forma CaO e, possivelmente, a do aditivo Ca(OH)₂.

No caso do catalisador bimetálico 3Ru2Ni/C_D(OR)U10F, a ausência total de cloro e o valor de energia de ligação obtido para o Ru 3d^{5/2} (282,2 eV) são indicativos de que esse metal pode se encontrar sob as formas de RuO₃ e Ru(OH)₃, assim como nos catalisadores monometálicos de Ru reduzidos, Ru/C_D(OR)U8F e Ru/C_D(KOH)U8B. Por sua vez, a energia de ligação obtida para o Ni 2p^{3/2} (856,3 eV), significativamente maior que os valores correspondentes às espécies Ni⁰ e NiO (Tabela 4.11), indica a presença da fase Ni(OH)₂. Esse resultado leva a supor uma redução mais difícil desse hidróxido com relação ao Ru(OH)₃.

4.5 – Estudo da formação das fases ativas

A título de referência, os precursores clorados $NiCl_2$ e $RuCl_3$, utilizados para a preparação dos catalisadores por meio de impregnação incipiente e úmida, foram analisados através da técnica de redução à temperatura programada (TPR). Os perfis de TPR obtidos são apresentados na Figura 4.8. A massa de precursor usada foi a mesma para que se obtivesse a massa de metal igual a dos catalisadores.

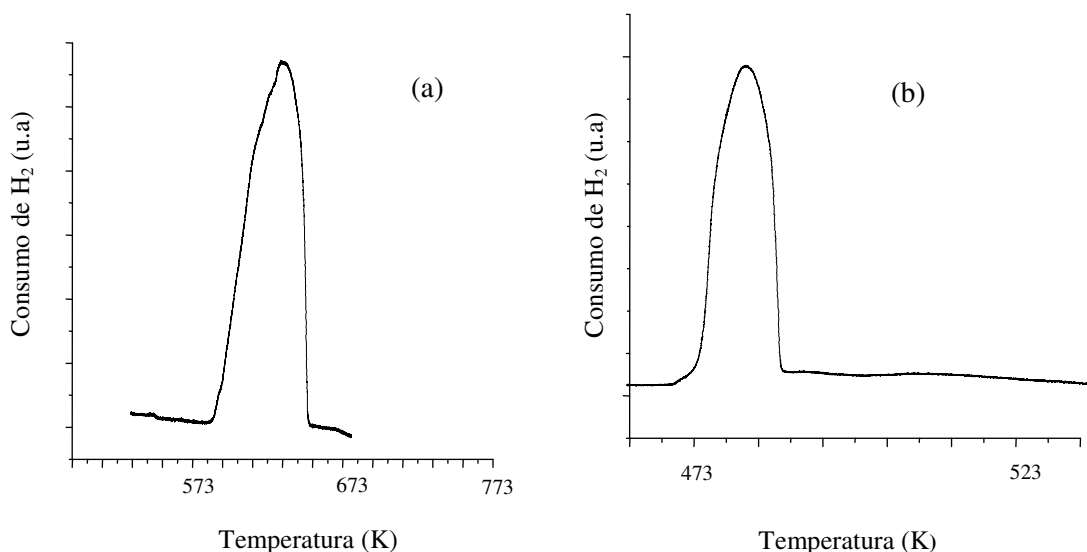


Figura 4.8 - Perfis de TPR para os precursores (a) $NiCl_2$ e (b) $RuCl_3$.

O perfil de TPR do precursor $NiCl_2$ (Figura 4.8.a) apresenta um pico único de consumo de H_2 , cujo máximo se encontra a 635 K (362 °C). Já no perfil do precursor $RuCl_3$ (Figura 4.8.b), observa-se um pico único com máximo a 480 K (207 °C). Esses resultados mostram que a redução do precursor $RuCl_3$ ocorre a uma temperatura menor que a redução do precursor $NiCl_2$, sendo, portanto, mais facilmente redutível.

A Figura 4.9 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação incipiente. Nas Figuras 4.9.a-d, as escalas de consumo de H_2 são as mesmas, de modo a possibilitar comparações quantitativas entre os perfis de TPR obtidos.

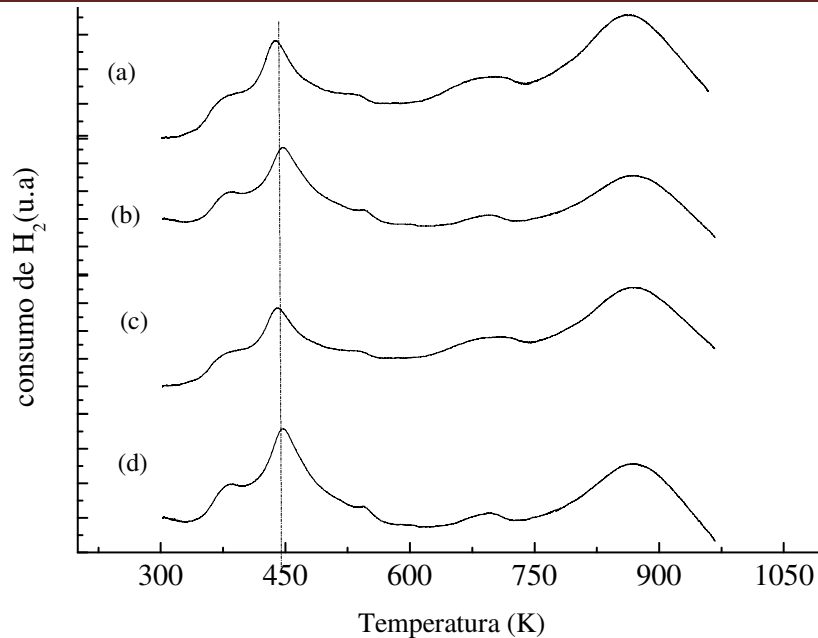


Figura 4.9 – Perfis de TPR para os catalisadores (a) $\text{Ru}/C_D(\text{OR})\text{INR}$, (b) $\text{Ru}/C_D(\text{OR})\text{IH}_2$, (c) $\text{Ru}/C_D(\text{KOH})\text{INR}$ e (d) $\text{Ru}/C_D(\text{KOH})\text{IH}_2$.

O perfil de TPR para o catalisador não reduzido, $\text{Ru}/C_D(\text{OR})\text{INR}$ (Figura 4.9.a), mostra um primeiro pico de consumo de H_2 , cujo máximo está a 448 K (175 °C), o qual apresenta um ombro em torno de 379 K (106 °C). Assim como no caso do perfil obtido para o catalisador $\text{Ru}/C_x(\text{OR})$ (Figura 3.1.a), esse pico pode corresponder à redução de duas formas do precursor RuCl_3 : o pico principal pode estar relacionado à redução do precursor em forte interação com o suporte, enquanto que o ombro seria devido à redução do RuCl_3 em fraca interação com o suporte (ZONETTI, 2003).

Com relação ao perfil de TPR do sal precursor RuCl_3 puro (Figura 4.8.b), os resultados indicam que a redução do RuCl_3 pode ser mais fácil quando esse precursor se encontra disperso sobre o suporte de carvão ativado.

Ainda na Figura 4.9.a, observa-se um pico largo, compreendido entre (723 e 973 K) (450 e 700 °C), cujo máximo está em torno de 873 K (600 °C) e que apresenta um ombro em torno de 703 K (430 °C). Esse pico pode estar associado a um consumo de H_2 devido à gaseificação do suporte ($\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$), catalisada pelo Ru^0 que ativaria o H_2 . OLIVIERO et al. (2000) observaram um pico de consumo de H_2 em torno de 823 K (550

°C), presente em perfis de TPR de catalisadores Ru/C, o qual foi atribuído à gaseificação parcial do suporte.

A comparação entre os perfis de TPR dos catalisadores não reduzidos Ru/C_x(OR) (Figura 3.1.a) e Ru/C_D(OR)INR (Figura 4.9.a) indica uma redução mais fácil do precursor RuCl₃ no caso do catalisador suportado no carvão C_x. No entanto, os resultados sugerem a ocorrência de uma gaseificação mais fácil do suporte C_x(OR), pois o consumo de H₂ se dá a uma temperatura menor que no caso do suporte C_D(OR). Portanto, o suporte C_D pode ser mais estável durante tratamentos térmicos de redução do catalisador sob H₂.

Para o catalisador reduzido sob H₂, Ru/C_D(OR)IH₂ (Figura 4.9.b), observa-se um perfil semelhante ao do catalisador não reduzido Ru/C_D(OR)INR (Figura 4.9.a). Porém, no caso do catalisador reduzido, o pico associado à redução do precursor RuCl₃ no catalisador não reduzido (379 e 448 K)(106 e 175 °C) se encontra deslocado no sentido de temperaturas menores: 375 K (102 °C) para o ombro e 441 K (168 °C) para o pico principal. Isso pode ser devido a uma redução mais fácil do agente ativo, possivelmente sob as formas de RuCl₃ e RuO₂ no catalisador reduzido, conforme sugerem os resultados de XPS para o sólido Ru/C_D(KOH)IH₂ (Tabela 4.12).

Esse mesmo efeito de uma redução mais fácil do agente ativo Ru no catalisador reduzido sob H₂ também é observado através dos perfis de TPR obtidos para os catalisadores suportados no carvão tratado com KOH, Ru/C_D(KOH)INR (Figura 4.9.c) e Ru/C_D(KOH)IH₂ (Figura 4.9.d). Tais catalisadores apresentam, respectivamente, perfis de TPR muito semelhantes aos dos catalisadores suportados no carvão original C_D(OR), Ru/C_D(OR)INR (Figura 4.9.a) e Ru/C_D(OR)IH₂ (Figura 4.9.b). Esses resultados indicam que o tratamento do suporte C_D com KOH não facilita a redução do Ru, tanto nos catalisadores não reduzidos quanto nos reduzidos sob H₂. Diferentemente, no caso dos catalisadores suportados no carvão C_x e não reduzidos sob H₂, Ru/C_x(OR) (Figura 3.1.a) e Ru/C_x(KOH) (Figura 3.1.c), observa-se uma redução mais fácil do precursor RuCl₃ para o catalisador cujo suporte foi tratado com KOH.

A seguir, serão apresentados perfis de TPR obtidos para catalisadores preparados por impregnação úmida. A Figura 4.10 apresenta perfis obtidos para catalisadores de Ru suportados em carvão tratado com KOH.

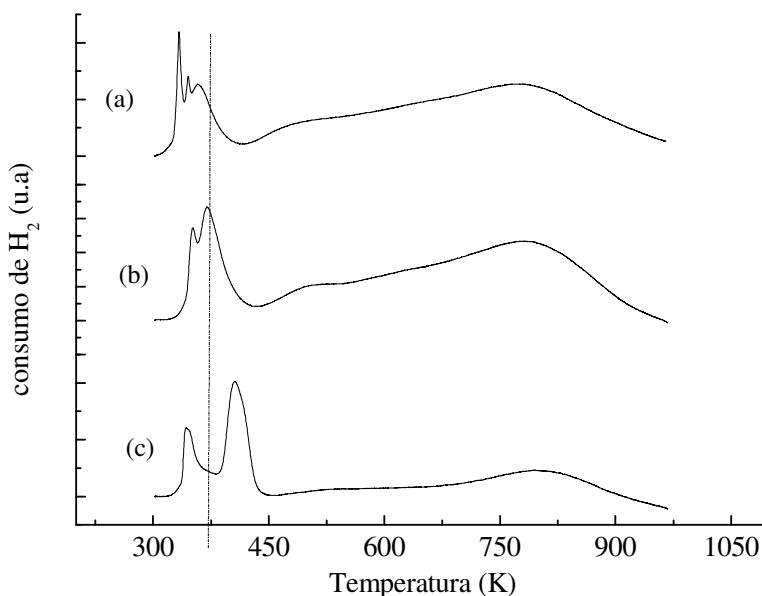


Figura 4.10 – Perfis de TPR para os catalisadores (a) $Ru/C_D(KOH)U8NR$, (b) $Ru/C_D(KOH)U8B$ e (c) $Ru/C_D(KOH)U10F$.

O perfil de TPR para o catalisador $Ru/C_D(KOH)U8NR$ (Figura 4.10.a) apresenta um primeiro pico estreito, cujo máximo está a 339 K (66 °C), seguido por um pico menos intenso, com máximo a 351 K (78 °C). Esses dois picos podem estar relacionados à redução de uma pequena quantidade do precursor $RuCl_3$, interagindo com o suporte de duas formas diferentes (forte e fraca). Um terceiro pico, com máximo a 363 K (90 °C), pode ser devido à redução da fase $Ru(OH)_3$, em maior quantidade no catalisador. Esses resultados sugerem que, em relação ao catalisador preparado por impregnação incipiente e não reduzido, $Ru/C_D(KOH)INR$ (Figura 4.9.c), a impregnação úmida torna o Ru mais facilmente redutível (temperaturas de redução mais baixas).

No caso do perfil do catalisador reduzido com $NaBH_4$, $Ru/C_D(KOH)U8B$ (Figura 4.10.b), observam-se apenas dois picos muito próximos: um com menor intensidade, em torno de 360 K (87 °C), e um outro mais intenso, a 371 K (98 °C). O baixo teor de cloro nesse catalisador (razão $Cl/Ru = 0,05$), observado por XPS (Tabela 4.10), leva a considerar que o agente $NaBH_4$ pode ter diminuído ainda mais a já pequena quantidade de $RuCl_3$ presente no catalisador não reduzido. Se assim for, os dois picos no perfil de TPR podem estar associados à redução das fases RuO_3 (pico com menor intensidade) e $Ru(OH)_3$

(pico maior), o que está de acordo com a proposta de identificação de fases por XPS (Tabela 4.12)

Já para o catalisador reduzido com H_2CO , $Ru/C_D(KOH)U10F$ (Figura 4.10.c), constata-se que os dois picos de consumo de H_2 se encontram mais afastados que os picos no perfil da Figura 4.10.b. Esse afastamento se dá com uma diminuição da temperatura do pico menor, para 342 K (69 °C), enquanto a temperatura do pico maior aumenta para 405 K (132 °C). Tal resultado sugere que o agente $NaBH_4$ pode ser mais efetivo que o H_2CO para a redução da fase $Ru(OH)_3$. Por outro lado, a redução da espécie RuO_3 , formada pela exposição do catalisador reduzido ao ar, é facilitada no caso do emprego do agente H_2CO .

A Figura 4.11 apresenta perfis de TPR para catalisadores de Ru e Ni preparados por impregnação úmida.

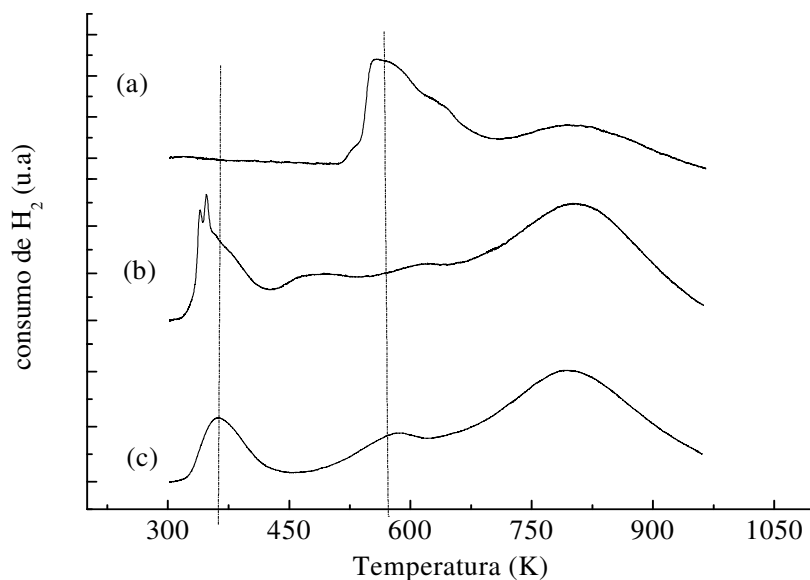


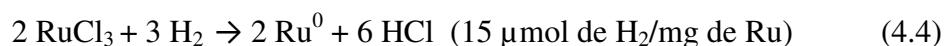
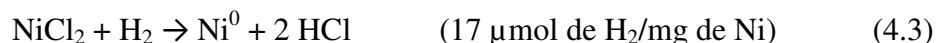
Figura 4.11 – Perfis de TPR para os catalisadores (a) $Ni/C_D(OR)U8F$, (b) $Ru/C_D(OR)U10B$ e (c) $3Ru_2Ni/C_D(OR)U10F$.

O perfil de TPR do catalisador reduzido $Ni/C_D(OR)U8F$ (Figura 4.11.a) apresenta um pico principal de consumo de H_2 , entre 523 a 673 K (250 a 400 °C) e com máximo a 563 K (290 °C), provavelmente devido à formação de Ni^0 a partir das espécies $NiCl_2$ e $Ni(OH)_2$, identificadas com base nos resultados de XPS, que permitiram descartar a possibilidade da presença da fase NiO .

O catalisador Ru/C_D(OR)U10B apresenta um perfil de TPR (Figura 4.11.b) semelhante ao do catalisador Ru/C_D(KOH)U8B (Figura 4.10.b): um pico de menor intensidade, com máximo a 338 K (65 °C), e um outro mais intenso a 356 K (83 °C). Esses picos foram respectivamente associados à redução das fases RuO₃ (pico com menor intensidade) e Ru(OH)₃ (pico maior).

O perfil do catalisador bimetálico 3Ru2Ni/C_D(OR)U10F (Figura 4.11.c) apresenta um pico único à baixa temperatura, com máximo a 373 K (100 °C). Esse pico, relativamente mais largo, com relação aos picos de redução do Ru nos catalisadores monometálicos, pode estar associado à redução das diferentes espécies de Ni e Ru num único pico. Nesse caso, o Ru⁰, formado primeiramente durante a análise de TPR, ativaria o H₂, catalisando a redução do Ni. Assim, a redução das espécies desse metal ocorre a uma temperatura menor que a observada para o catalisador monometálico Ni/C_D. Para a temperatura de 473 K (200 °C), verifica-se o início do pico atribuído à gaseificação do suporte, com máximo a 591 K (318 °C) e ombro em torno de 573 K (300 °C). Portanto, os resultados sugerem que a presença de Ru facilita a redução do Ni no catalisador bimetálico, o que pode ocorrer nas condições reacionais em fase líquida.

As quantidades de H₂ necessárias para uma completa redução dos precursores NiCl₂ e RuCl₃ podem ser obtidas através das equações químicas seguintes.



Os consumos de H₂ obtidos experimentalmente, a partir dos perfis de TPR desses precursores (Figura 4.8), são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Consumo de H₂ a partir dos perfis de TPR dos sais precursores

Precursor	N _{H2} (μmol)	m _M (mg)	N _{H2} /m _M (μmol/mg)
NiCl ₂	52	4	13
RuCl ₃	49	2,7	18

N_{H2} = número de mols de H₂ nas CNTP
m_M = massa de metal presente na amostra

Os resultados mostram que o consumo de H_2 obtido experimentalmente para o precursor $NiCl_2$ ($13 \mu\text{mol } H_2/\text{mg de Ni}$) é menor que o estequiométrico ($17 \mu\text{mol } H_2/\text{mg de Ni}$). Já para o $RuCl_3$, o valor experimental ($18 \mu\text{mol } H_2/\text{mg Ru}$) é maior que o teórico ($15 \mu\text{mol } H_2/\text{mg Ru}$). Contudo, apesar do erro relativamente elevado entre os valores teóricos e experimentais, a quantificação do consumo de H_2 nos perfis dos catalisadores pode permitir comparações quantitativas entre os mesmos.

Os consumos de H_2 obtidos se encontram reunidos na Tabela 4.14. O teor nominal de Ni e Ru no catalisador foi considerado para o cálculo da massa de metal na amostra.

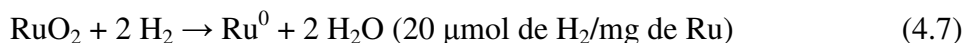
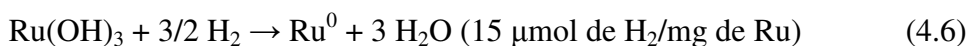
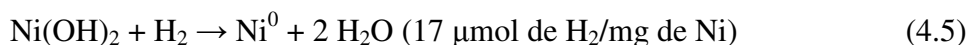
Tabela 4.14 - Consumo de H_2 a partir dos perfis de TPR de catalisadores preparados

Catalisador	N_{H_2} (μmol)	m_M (mg)	N_{H_2}/m_M ($\mu\text{mol}/\text{mg}$)
Ru/ C_D (OR)INR	24	1,4	17
Ru/ C_D (OR)IH2	27	1,3	21
Ru/ C_D (KOH)INR	31	1,6	19
Ru/ C_D (KOH)IH2	14	1,0	14
Ni/ C_D (OR)U8F	11	1,2	9,2
Ni/ C_D (KOH)U8F	14	1,1	12
Ru/ C_D (OR)U3F	5,2	0,7	7,1
Ru/ C_D (OR)U10B	2,8	0,9	3,2
Ru/ C_D (KOH)U8NR	4,1	1,2	3,5
Ru/ C_D (KOH)U8B	6,0	1,1	5,4
Ru/ C_D (KOH)U10F	12	1,4	8,6
3Ru2Ni/ C_D (OR)U10F	19	1,2	16

N_{H_2} = número de mols de H_2 nas CNTP

m_M = massa de metal presente na amostra

O consumo de H₂ nos perfis de TPR obtidos pode ser devido à redução do metal sob a forma de espécies cloradas, óxidos, hidróxidos, dentre outros. As Equações 4.5 a 4.8 representam reações químicas e os respectivos consumos de H₂ estequiométricos para a redução de espécies de Ni e Ru.



Com relação aos catalisadores preparados por impregnação incipiente e não reduzidos, Ru/C_D(OR)INR (17 μmol de H₂/mg de Ru) e Ru/C_D(KOH)INR (19 μmol de H₂/mg de Ru), os consumos de H₂ obtidos correspondem ao valor experimental para o precursor RuCl₃ (18 μmol de H₂/mg de Ru) na Tabela 4.13.

No caso do catalisador reduzido Ru/C_D(OR)IH₂, o consumo de H₂ um pouco maior (21 μmol de H₂/mg de Ru) pode ser uma indicação da presença de certa quantidade de RuO₂ (20 μmol de H₂/mg de Ru) ou RuO₃ (30 μmol de H₂/mg de Ru) nesse sólido. Conforme exposto anteriormente, esses óxidos podem ter sido formados quando da exposição do catalisador ao ar, a partir de Ru⁰ formado na redução sob H₂. Por sua vez, o consumo relativamente menor para o catalisador Ru/C_D(KOH)IH₂ (14 μmol de H₂/mg de Ru), juntamente com a elevada descloração do catalisador observada por EDX (Tabela 4.9), sugerem a formação de uma quantidade importante de Ru⁰. No entanto, os resultados obtidos por XPS revelam a presença das fases RuCl₃ e RuO₃ nesse catalisador, mas não indicam a presença de Ru⁰. Portanto, os resultados sugerem que o metal pode ter sofrido uma extensa oxidação quando da exposição do catalisador ao ar, favorecida pela maior quantidade de grupos carbonílicos no carvão ativado C_D(KOH) (Tabela 4.2). Assim, o tratamento do suporte com KOH parece promover a oxidação do Ru⁰, o que pode influenciar a atividade catalítica.

No caso dos sólidos preparados por impregnação úmida, os resultados para os catalisadores reduzidos Ni/C_D(OR)U8F (9,2 μmol de H₂/mg de Ni) e Ni/C_D(KOH)U8F (12 μmol de H₂/mg de Ni) mostram que o consumo de H₂ é menor que o calculado para

uma redução completa das espécies NiCl₂ e Ni(OH)₂ (17 μmol de H₂/mg de Ni). Esse consumo menor revela que ocorre uma redução parcial das espécies, reforçando a consideração, anteriormente apresentada, de que os agentes redutores H₂CO e NaBH₄ provavelmente não conseguem reduzir todo o metal sob a forma de Ru(OH)₃.

Tal consideração parece ser também válida para os catalisadores monometálicos de Ru preparados por impregnação úmida, cujos consumos de H₂ nos perfis de TPR também estão relacionados na Tabela 4.14. Para todos esses catalisadores, o consumo de H₂ é menor (abaixo de 9 μmol de H₂/mg de Ru) que o calculado para uma redução completa das espécies de Ru (acima de 15 μmol de H₂/mg de Ru).

No caso particular dos catalisadores suportados em carvão tratado com KOH, os resultados indicam que o consumo de H₂ é menor para o catalisador não reduzido Ru/C_D(KOH)U8NR (3,5 μmol de H₂/mg de Ru) que no catalisador reduzido com NaBH₄ Ru/C_D(KOH)U8B (5,4 μmol de H₂/mg de Ru). Isso pode ser devido à presença da fase RuO₃ (indicativo da formação de Ru⁰) no sólido reduzido, para a qual o consumo calculado de H₂ (30 μmol de H₂/mg de Ru) é o dobro do consumo de H₂ para as espécies RuCl₃ e Ru(OH)₃ (15 μmol de H₂/mg de Ru).

O consumo de H₂ obtido para o pico único no perfil de TPR do catalisador bimetálico 3Ru2Ni/C_D(OR)U10F (16 μmol de H₂/mg de metal) é próximo aos valores estequiométricos para a redução das espécies RuCl₃ e Ru(OH)₃ (15 μmol de H₂/mg de Ru), bem como NiCl₂ e Ni(OH)₂ (17 μmol de H₂/mg de Ni). Portanto, no presente caso, os resultados estão de acordo com a provável existência de uma mistura de cloretos e hidróxidos dos metais, mas não são conclusivos quanto à presença de Ru⁰ ou Ni⁰ no catalisador bimetálico reduzido com formaldeído.

4.6 – Conclusões parciais

Os resultados obtidos através da caracterização do suporte de carvão ativado original, C_D(OR), e do suporte tratado com KOH, C_D(KOH), possibilitaram um melhor conhecimento desses materiais. Além disso, os estudos realizados permitiram observar efeitos induzidos pelo tratamento do suporte com KOH sobre as características físicas e químicas do carvão ativado C_D. Tais efeitos parecem ser fortemente dependentes da

natureza do carvão ativado de partida, conforme revelam as comparações com o carvão ativado comercial C_x.

O diâmetro médio de partícula para o suporte C_D(OR) (68 μm), significativamente maior que aquele do suporte C_x(OR) (23 μm), não é modificado pelo tratamento com KOH.

Ambos os carvões ativados, C_D(OR) e C_D(KOH), são sólidos microporosos, mas com uma significativa contribuição de mesoporos. O tratamento com KOH diminui o volume de poros de 0,83 cm³.g⁻¹ para 0,71 cm³.g⁻¹.

O carvão original C_D(OR) apresenta uma área superficial específica total de 932 m².g⁻¹, muito próxima à do carvão original C_x(OR) (900 m².g⁻¹). O tratamento com KOH diminui a área superficial específica do suporte C_D para 794 m².g⁻¹, de forma menos pronunciada que no caso do carvão C_x (diminuição para 70 m².g⁻¹). Esses resultados revelam uma elevada resistência estrutural do suporte C_D frente ao tratamento químico de oxidação aplicado.

A superfície do suporte C_D(OR) apresenta grupos funcionais não-carbonílicos, basicamente constituídos por cerca de 60 % de grupos carboxílicos e 40 % de grupos fenólicos, tendo-se uma pequena quantidade de grupos lactonas. A concentração total desses grupos não-carbonílicos (1,5 meq.g⁻¹) é muito maior que a de grupos carbonílicos (0,24 meq.g⁻¹), que no caso do carvão C_x(OR) é elevada (1,5 meq.g⁻¹).

O tratamento do carvão C_D com KOH diminui o teor de carbono e aumenta o teor de oxigênio no suporte, levando a uma diminuição da quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos, que é acompanhada por um aumento dos grupos lactonas e carbonílicos. No caso do suporte C_x, esse tratamento também aumentou a quantidade dos grupos lactonas, mas diminuiu a dos grupos carbonílicos.

O carvão original C_D(OR) possui uma superfície menos ácida (PZC = 7,6) que o carvão original C_x(OR) (PZC = 2,75). O tratamento com KOH aumenta a acidez do carvão C_D, tendo-se um PZC = 2,7 para o suporte C_D(KOH), contrariamente ao observado para o suporte C_x, cuja acidez diminui no caso do carvão C_x(KOH) (PZC = 8,5).

A caracterização dos catalisadores também levou a um melhor conhecimento dos sólidos estudados, o que certamente será importante para a análise dos comportamentos catalíticos na reação de hidrogenólise da sacarose. Neste caso, observaram-se efeitos

induzidos pela natureza do metal (Ni, Pd e Ru), pelo tratamento do suporte com KOH e pelo método de impregnação adotado (incipiente e úmida) sobre as características físicas e químicas dos catalisadores empregados.

Os catalisadores preparados por impregnação incipiente e úmida apresentam áreas superficiais específicas relativamente elevadas, entre cerca de 700 e 900 m².g⁻¹, geralmente próximas às dos respectivos suportes C_D(OR) e C_D(KOH). A adição do metal ao suporte diminui a área superficial específica dos sólidos, de forma menos pronunciada no caso dos catalisadores preparados por impregnação úmida.

O catalisador comercial de Ru/C, utilizado como referência, apresenta uma morfologia semelhante à do catalisador de Ru/C_D preparado por impregnação incipiente.

A impregnação úmida leva a uma maior dispersão metálica nos catalisadores de Ni e Ru que a impregnação incipiente.

Os catalisadores preparados por impregnação incipiente, Pd/C_D (utilizado como referência) e Ru/C_D, apresentam teores metálicos próximos ao teor nominal de 5 %. Esses sólidos contêm cloro, respectivamente oriundo dos precursores PdCl₂ e RuCl₃, em teores relativamente elevados. A redução dos catalisadores de Ru/C_D, conduzida a 200 °C sob H₂, diminui o teor de cloro, principalmente para o sólido suportado no carvão tratado com KOH.

No caso dos catalisadores monometálicos de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida, os teores metálicos também estão próximos do teor nominal de 5 %. Uma exceção é observada no caso do catalisador de Ni/C_D preparado em pH menor que o PZC do suporte C_D, para o qual se verifica uma perda significativa de metal. Já o catalisador bimetálico Ru-Ni/C_D, preparado a pH = 10 e reduzido com formaldeído (H₂CO), contém um teor de Ru próximo ao nominal de 3 %, porém o teor de Ni se encontra abaixo do valor estabelecido de 2 %.

O teor de cloro nos catalisadores preparados por impregnação úmida é muito menor que nos catalisadores preparados por impregnação incipiente, podendo chegar a uma descloração quase total nos sólidos de Ru/C_D reduzidos com formaldeído, assim como observado para o catalisador comercial de referência Ru/C. No caso dos catalisadores de Ni/C_D, a perda de cloro é maior para o sólido suportado no carvão tratado com KOH, da

mesma forma que o observado para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação incipiente.

A análise química dos catalisadores preparados por impregnação incipiente indica a presença de PdCl₂ e, principalmente, de Pd⁰ no catalisador de Pd/C_D(OR) reduzido sob H₂. Para o catalisador de Ru/C_D(KOH) reduzido, os resultados indicam a formação de Ru⁰ e a presença do precursor RuCl₃.

Por sua vez, para os catalisadores preparados por impregnação úmida, as análises químicas sugerem a presença de Ni(OH)₂ e a de precursor NiCl₂ nos catalisadores de Ni/C_D, para os quais não há indícios da formação de Ni⁰ pela redução com H₂CO.

Com relação aos catalisadores de Ru/C_D, os resultados apontam para a existência das fases Ru(OH)₃ e RuCl₃ nos catalisadores não reduzidos, enquanto a redução com H₂CO ou NaBH₄ parece levar à formação de Ru⁰. No catalisador reduzido, coexistiriam as fases RuCl₃, Ru(OH)₃ e Ru⁰, a qual parece se oxidar a RuO₃ pela exposição do catalisador ao ar.

A adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional, empregada em diversos estudos para melhorar o desempenho catalítico nas reações de hidrogenação e hidrogenólise de sacarídeos, leva à deposição desse hidróxido e de CaO sobre a superfície do catalisador.

A redução do catalisador bimetálico Ru-Ni/C_D(OR) com formaldeído aparentemente se dá de forma análoga à dos respectivos catalisadores monometálicos Ru/C_D e Ni/C_D, não se tendo também indícios da formação de Ni⁰ pela redução com formaldeído.

Os estudos sobre a formação da fase ativa apontam para uma redução mais fácil do precursor RuCl₃ no caso do catalisador suportado no carvão C_x, enquanto o suporte C_D mostra uma maior estabilidade durante tratamentos térmicos de redução do catalisador sob H₂.

O tratamento do suporte C_D com KOH aparentemente não facilita a redução do Ru nos catalisadores monometálicos preparados por impregnação incipiente, tanto nos sólidos não reduzidos quanto nos reduzidos sob H₂. Diferentemente, nos catalisadores de Ru suportados no carvão C_x (não reduzidos), esse tratamento do suporte parece facilitar a redução do metal. Na impregnação úmida, os resultados sugerem uma oxidação mais difícil do Ru⁰ no caso do suporte tratado.

De modo geral, a impregnação úmida torna o Ru mais facilmente redutível que a impregnação incipiente. No catalisador bimetálico Ru-Ni/C_D(OR), a presença do metal nobre pode facilitar a redução do Ni.

Ambos os agentes redutores estudados, H₂CO e NaBH₄, aparentemente não conseguem reduzir todo o metal sob a forma de Ru(OH)₃ nos catalisadores preparados por impregnação úmida. O agente NaBH₄ parece ser mais efetivo para a redução da fase Ru(OH)₃, enquanto a redução da espécie RuO₃, formada pela exposição do catalisador reduzido ao ar, é facilitada no caso do emprego do agente H₂CO.

Capítulo V

Desempenhos dos catalisadores preparados por impregnação incipiente

O presente Capítulo é destinado ao estudo de catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados pelo método de impregnação incipiente, com o intuito de observar a influência da natureza do metal, do tratamento do suporte C_D com KOH e da redução sob H₂ sobre o desempenho catalítico na hidrogenólise da sacarose.

A seguir, serão apresentados os resultados dos testes catalíticos realizados com tais sólidos, assim como empregando catalisadores de Pd/C_D preparados e sólidos comerciais de Ni-Raney, Pd/C(COM) e Ru/C(COM), utilizados como referência.

A Figura 5.1 ilustra a evolução da concentração do substrato e dos produtos de reação para o catalisador Ru/C_D(KOH)IH₂, suportado no carvão C_D tratado com KOH e reduzido sob H₂. No presente estudo, esse catalisador se mostrou altamente seletivo para a obtenção de 1,2 PEG, conforme mostram os resultados que serão apresentados posteriormente.

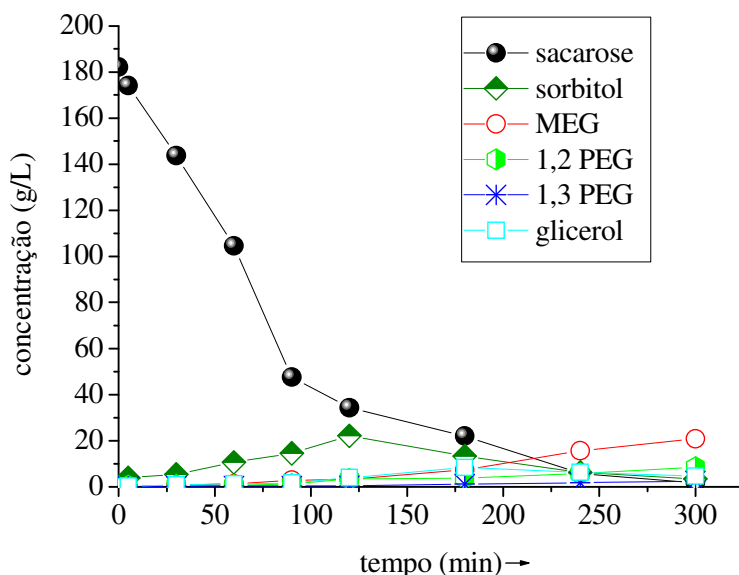


Figura 5.1 – Distribuição do reagente e produtos com o catalisador de Ru/C_D(KOH)IH₂.

Na Figura 5.1, observa-se que a concentração da sacarose diminui continuamente ao longo da reação, sendo totalmente consumida após cerca de 300 min (6 h) de reação.

A concentração de sorbitol, produto da hidrogenação da sacarose, aumenta inicialmente, passando por um máximo em torno de 120 min (2 h) de reação. Então, a concentração de sorbitol diminui, indicando sua possível transformação a produtos da hidrogenólise. Tal comportamento é característico dos produtos intermediários em reações químicas do tipo consecutiva, também chamadas de reações em série. A formação de manitol, um outro produto da hidrogenação da sacarose, também foi observada, porém em quantidades muito menores que as de sorbitol.

Por sua vez, as concentrações dos produtos da hidrogenólise aumentam continuamente ao longo da reação, tendo-se uma maior formação de MEG, seguida de glicerol, 1,2 PEG e 1,3 PEG, sempre obtido em quantidades relativamente menores.

Segundo DASARI (2006), reações retro-aldólicas de condensação podem ocorrer com o sorbitol sobre o sítio metálico, produzindo principalmente compostos de C-2 e C-3 oxigenados. Assim, o sorbitol pode ser convertido a MEG, glicerol e PEG através do emprego de uma série de catalisadores à base de metais nobres, tendo-se como destaque o Ru. Um grupo hidroxila, localizado no terceiro átomo de carbono, ou uma dupla ligação C=C, entre o segundo e terceiro átomos de carbono, são necessários para que essa reação possa ocorrer.

Conforme descrito por DASARI (2006), um caminho para a condensação retro-aldólica do sorbitol tem início com a desidrogenação desse composto, que ocorre provavelmente sobre os sítios metálicos do catalisador. Uma molécula de cetona pode ser também formada, através do rompimento da ligação entre o segundo e terceiro átomos de carbono da cadeia do sorbitol. A clivagem das ligações C-C pode ocorrer no átomo de carbono adjacente ao C-2 e C-3 da cadeia carbônica em meio ácido, básico ou, até mesmo, neutro. Quando o sorbitol é desidrogenado, gliceraldeído e di-hidroxiacetona são produzidos, os quais podem ser hidrogenados a glicerol que, em seguida, é transformado a PEG por meio de desidratação e hidrogenação.

No presente estudo, os resultados obtidos sugerem que o caminho proposto por DASARI (2006) pode ter lugar, pois tem-se sorbitol como um produto intermediário,

que possivelmente é hidrogenado, levando à formação de outros produtos, tais como PEG e MEG.

A Figura 5.2 apresenta os resultados obtidos para a evolução do rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação de hidrogenólise da sacarose com catalisadores suportados em carvão C_D e reduzidos sob H_2 . Como referência, tem-se também, na mesma Figura 5.2, os resultados para os catalisadores comerciais de Ni-Raney, Pd/C(COM) e Ru/C(COM).

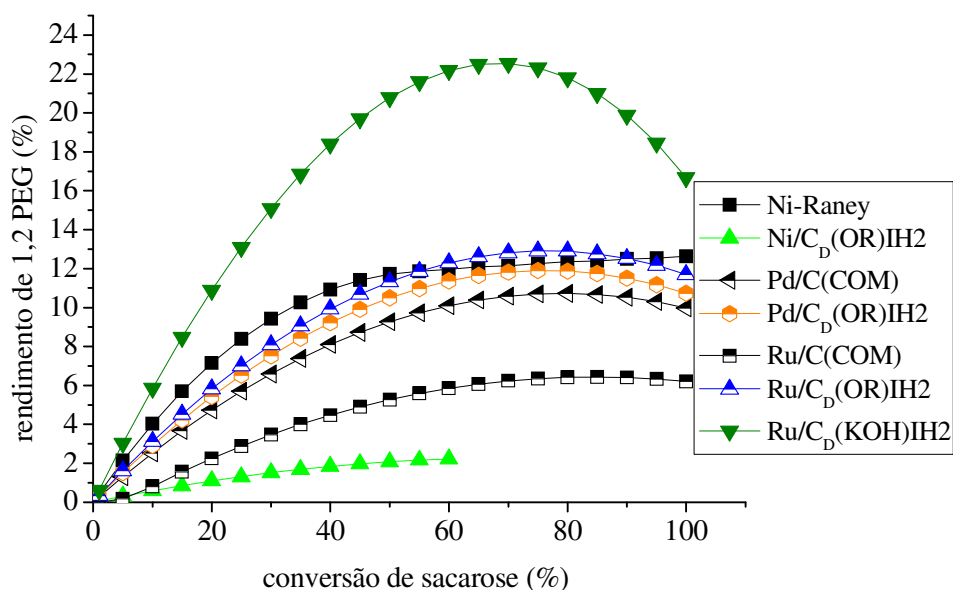


Figura 5.2 – Rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) com catalisadores comerciais e preparados por impregnação do suporte C_D (reduzidos sob H_2).

Os resultados mostram que o catalisador preparado Ni/C_D(OR)IH₂ leva aos menores rendimentos de 1,2 PEG, que aumentam significativamente com o catalisador comercial Ru/C(COM). Os rendimentos aumentam ainda mais para um conjunto de catalisadores com desempenho semelhante, na ordem crescente seguinte: Pd/C(COM), Pd/C_D(OR)IH₂, Ni-Raney \cong Ru/C_D(OR)IH₂.

Um aumento expressivo do rendimento de 1,2 PEG é observado para o catalisador Ru/C_D(KOH)IH₂, cujo suporte de carvão ativado C_D foi tratado com KOH. Os resultados apresentados no Apêndice II mostram que esse mesmo catalisador é ainda um dos mais seletivos para a obtenção de MEG (Figura A2.3) e de 1,3 PEG (Figura A2.4), produzindo quantidades relativamente baixas de glicerol (Figura A2.2).

Os valores obtidos para a taxa inicial de reação (r_0), o rendimento máximo de 1,2 PEG (R_{\max}) e a conversão de sacarose no R_{\max} (X_{\max}) são apresentados na Tabela 5.1 para catalisadores preparados por impregnação incipiente do suporte C_D , para ambas as condições de catalisador não reduzido e reduzido sob H_2 . Como referência, tem-se também, na mesma Tabela 5.1, os resultados para os catalisadores comerciais de Ni-Raney, Pd/C(COM) e Ru/C(COM).

Tabela 5.1 - Desempenhos dos catalisadores comerciais e preparados por impregnação incipiente do suporte C_D

Catalisador	r_0 ($\frac{\mu\text{mol de sacarose}}{\text{min.L.g}_{\text{cat}}}$)	R_{\max} (%)	X_{\max} (%)
Ni-Raney	31	13	100
Ni/ C_D (OR)INR	15	6	65
Ni/ C_D (OR)IH2	17	2,5	60
Pd/C(COM)	40	10	80
Pd/ C_D (OR)INR	18	5	65
Pd/ C_D (OR)IH2	65	12	75
Ru/C(COM)	28	6,4	85
Ru/ C_D (OR)INR	38	9,5	80
Ru/ C_D (OR)IH2	64	13	75
Ru/ C_D (OR)INR*	98	13	85
Ru/ C_D (KOH)INR	40	12	75
Ru/ C_D (KOH)IH2	42	23	70

r_0 = taxa inicial de reação

R_{\max} = rendimento máximo de 1,2 PEG

X_{\max} = conversão de sacarose no máximo rendimento

*Adição de $Ca(OH)_2$ ao meio reacional

5.1 – Efeitos da natureza do metal

Os resultados mostram que os catalisadores preparados de Pd/C_D e Ru/C_D apresentam maiores taxas iniciais de reação e rendimentos máximos de 1,2 PEG que os catalisadores de Ni/C_D.

A menor atividade dos catalisadores de Ni/C_D pode ser devida à própria natureza (propriedades catalíticas) do metal, mas também à redução relativamente difícil do precursor NiCl₂, conforme indicam os resultados de TPR (Figura 4.8).

No entanto, os resultados apresentados no Apêndice II (Figura A2.1 e Tabela A2.1) revelam que o catalisador Ni/C_D(OR)IH₂, reduzido sob H₂, é um dos mais seletivos para a obtenção de sorbitol.

Já para os catalisadores comerciais Ni-Raney, Pd/C(COM) e Ru/C(COM), observam-se taxas iniciais relativamente próximas, tendo-se uma atividade pouco maior com o catalisador de Pd.

GALLEZOT et al. (1998) estudaram a hidrogenação de sacarídeos com catalisadores de Ni-Raney. Segundo os autores, esse catalisador promove uma polarização das ligações C-O da molécula do sacarídeo, favorecendo o ataque nucleofílico dos átomos de carbono pelo H₂ dissociado sobre átomos de Ni vizinhos.

Ao comparar os sólidos preparados com os comerciais, verifica-se que o catalisador de Ni-Raney é mais ativo e seletivo a 1,2 PEG, assim como a MEG e 1,3 PEG (Tabela A2.1 do Apêndice II), que os catalisadores de Ni/C_D preparados. A maior atividade do Ni-Raney pode ser devida à maior quantidade de Ni⁰ nesse catalisador comercial. Por outro lado, os catalisadores de Ni preparados levam a maiores rendimentos de sorbitol (Tabela A2.1 do Apêndice II), o que pode ser devido a uma modificação dos sítios ativos de Ni através da interação do metal com o suporte C_D.

Já no caso do paládio, o catalisador comercial Pd/C(COM) é menos ativo e seletivo a 1,2 PEG que o catalisador preparado Pd/C_D(OR)IH₂, reduzido sob H₂. No entanto, esse catalisador comercial Pd/C(COM) é o que conduz aos maiores rendimentos de sorbitol (Figura A2.1), apesar de também ser o mais seletivo a glicerol (Figura A2.2).

Por sua vez, o catalisador comercial de rutênio, Ru/C(COM), apresenta menor taxa inicial e rendimento máximo de 1,2 PEG que os catalisadores de Ru/C_D

preparados. A maior atividade dos catalisadores de Ru preparados pode estar relacionada à presença de quantidades significativas de cloro, inexistente no catalisador comercial, conforme indicam as análises de EDX (Tabela 4.9). A presença de cloro pode aumentar a hidrofiliabilidade do catalisador, melhorando sua molhabilidade, e, conseqüentemente, aumentar a atividade catalítica.

Segundo observado por ZHU et al. (2007), quando carvões ativados hidrofóbicos são tratados a elevadas temperaturas com agentes oxidantes concentrados, ocorre a formação de grupos funcionais oxigenados termoestáveis, que melhoram a molhabilidade do sólido.

5.2 – Efeitos do tratamento do suporte com KOH

Para os catalisadores não reduzidos, Ru/C_D(OR)INR e Ru/C_D(KOH)INR, praticamente não se observa um efeito do tratamento do suporte com KOH sobre a taxa inicial de reação, em torno de 40 μmol de sacarose/(min.L.g_{cat}) para ambos os sólidos. Essa ausência de efeito sobre a atividade catalítica parece estar de acordo com os resultados de TPR (Figura 4.9.a e c), que não indicam nenhuma influência do tratamento do suporte sobre a redutibilidade do precursor RuCl₃. Além disso, ambos os catalisadores apresentam teores de cloro iguais (3,8 %), conforme indicam os resultados de EDX (Tabela 4.9).

No entanto, esse tratamento do suporte levou a um expressivo aumento da atividade dos catalisadores não reduzidos de Ru suportados no carvão ativado C_x, de 0,8 μmol de sacarose/(min.L.g_{cat}) com Ru/C_x(OR) para 16 μmol de sacarose/(min.L.g_{cat}) com Ru/C_x(KOH) (Tabela 3.2). Tal aumento da atividade pode ser devido à redução mais fácil do precursor RuCl₃, observado por TPR (Figura 3.1.a e d).

Cabe observar a maior atividade dos catalisadores de Ru suportados no carvão ativado C_D, com relação aos suportados no carvão C_x. Isso pode ser devido ao fato de que o carvão C_D(OR) foi desenvolvido pelo fabricante especificamente para utilização como suporte de catalisadores à base de metal nobre, enquanto o sólido C_x(OR) é produzido para ser comercializado como adsorvente comum.

Por outro lado, o tratamento do suporte com KOH leva a um aumento do rendimento máximo de 1,2 PEG, de 9,5 % com Ru/C_D(OR)INR para 12 % com

Ru/C_D(KOH)INR, que é acompanhado por uma queda nas seletividades de sorbitol, glicerol e MEG (Tabela A2.1 do Apêndice II). Um aumento ainda mais expressivo do rendimento máximo de 1,2 PEG (de 5,3 % para 16 %) também foi observado para os catalisadores de Ru suportados no carvão C_x (Tabela 3.2).

Para o suporte C_D, o tratamento do carvão com KOH aumentou a quantidade de lactonas sobre a superfície desse carvão (Tabela 4.2), assim como ocorreu, de forma mais expressiva, no caso do suporte C_x (Tabela 2.2). Portanto, o aumento da seletividade de 1,2 PEG observado em ambos os casos, induzido pelo tratamento dos suportes com KOH, pode estar associado ao aumento de grupos lactona, que podem levar a sítios ativos mais eletrofílicos, favorecendo a quebra de ligações C-C e C-O e, conseqüentemente, a hidrogenólise dos produtos intermediários.

Já no caso dos catalisadores reduzidos sob H₂, Ru/C_D(OR)IH₂ e Ru/C_D(KOH)IH₂, verifica-se que o tratamento do suporte com KOH resulta numa diminuição da taxa, de 64 para 42 μmol de sacarose/(min.L.g_{cat}), acompanhada por um expressivo aumento do rendimento máximo de 1,2 PEG (de 13 % para 23 %). Nesse caso, os resultados de EDX (Tabela 4.9) indicam que o teor de cloro no catalisador Ru/C_D(KOH)IH₂ (1,2 %), cujo suporte foi tratado com KOH, é menor que no sólido suportado no carvão de partida Ru/C_D(OR)IH₂ (2,1 %).

Conforme exposto anteriormente, o menor teor de cloro no catalisador Ru/C_D(KOH)IH₂ pode diminuir sua hidrofiliçidade e, conseqüentemente, diminuir a atividade.

O expressivo aumento de seletividade induzido pelo tratamento do suporte com KOH, observado com o catalisador Ru/C_D(KOH)IH₂ reduzido e também com o catalisador Ru/C_D(KOH)INR não reduzido, pode ser devido ao aumento dos grupos lactona sobre a superfície do suporte, detectado com a titulação de Boehm (Tabela 4.2).

5.3 – Efeitos da redução sob H₂

Os resultados revelam que os sólidos não reduzidos Ni/C_D(OR)INR, Pd/C_D(OR)INR, Ru/C_D(OR)INR e Ru/C_D(KOH)INR apresentam atividade catalítica na reação de hidrogenólise da sacarose. Esse fato leva a considerar que os respectivos

precursores clorados, NiCl_2 , PdCl_2 e RuCl_3 , podem ser parcialmente reduzidos durante a reação, pelo H_2 presente no meio reacional.

A redução desses catalisadores sob H_2 praticamente não influencia a taxa inicial dos sólidos de $\text{Ni/C}_D(\text{OR})$ e $\text{Ru/C}_D(\text{KOH})$, mas aumenta a taxa dos catalisadores $\text{Pd/C}_D(\text{OR})$ (3,6 vezes) e $\text{Ru/C}_D(\text{OR})$ (1,7 vezes) de maneira expressiva.

No caso dos catalisadores suportados no carvão original $\text{C}_D(\text{OR})$, o aumento de atividade, induzido pela redução sob H_2 , parece estar relacionado com uma maior redução do metal no sólido. Sendo assim, o catalisador $\text{Ni/C}_D(\text{OR})\text{INR}$ não teve sua atividade aumentada pela redução sob H_2 possivelmente em razão da difícil redução do precursor NiCl_2 , conforme indicam os resultados de TPR (Figura 4.8).

Já para o catalisador $\text{Pd/C}_D(\text{OR})\text{IH}_2$ reduzido sob H_2 , os resultados de XPS obtidos (Tabela 4.12) indicam a presença de Pd^0 nesse sólido, mesmo após sua exposição ao ar ao final da preparação, o que seria a razão do aumento de atividade observado.

Por sua vez, o aumento de atividade com o catalisador reduzido $\text{Ru/C}_D(\text{OR})\text{IH}_2$ também pode estar associado à formação de Ru^0 , a partir da redução do precursor RuCl_3 durante a redução do catalisador sob H_2 , conforme sugere a pequena descloração desse sólido observada por EDX (Tabela 4.9). Nesse caso, porém, a pequena quantidade de Ru^0 formado pode ter sofrido uma oxidação, devido à exposição do catalisador ao ar, após sua redução. No entanto, é possível que uma parte desse óxido formado seja reduzida durante a reação, pelo H_2 presente no meio reacional, aumentando, assim, a atividade catalítica.

No caso dos catalisadores de Ru suportados no carvão tratado $\text{C}_D(\text{KOH})$, $\text{Ru/C}_D(\text{KOH})\text{INR}$ e $\text{Ru/C}_D(\text{KOH})\text{IH}_2$, os resultados de EDX (Tabela 4.9) também indicam uma descloração originada pela redução do sólido sob H_2 , porém muito mais intensa que a observada no caso do catalisador de Ru suportado no carvão original $\text{C}_D(\text{OR})$. Portanto, pode ter ocorrido uma maior formação de Ru^0 e, conseqüentemente, uma maior formação de RuO_3 devido à exposição do catalisador ao ar. A oxidação do metal a RuO_3 , detectado por XPS (Tabela 4.12), pode ter sido favorecida pela maior quantidade de grupos carbonílicos no suporte tratado $\text{C}_D(\text{KOH})$, com relação ao suporte original $\text{C}_D(\text{OR})$ (Tabela 4.2). Contudo, grandes quantidades do óxido podem ser dificilmente reduzidas, notadamente no meio reacional. Os resultados de TPR para o catalisador reduzido

Ru/C_D(KOH)IH2 mostram um consumo de H₂ menor que para o catalisador não reduzido Ru/C_D(KOH)INR, o que pode ser um indício da difícil redução de grandes quantidades de RuO₃.

Os aumentos de atividade e seletividade, induzidos pela redução do catalisador de Ru suportado no carvão original C_D(OR), são contrários às diminuições observadas para esse catalisador suportado no carvão original C_x(OR) (Tabela 3.2). Isso leva a considerar a possibilidade de uma maior interação do Ru⁰ com o suporte C_x, que pode ocorrer através de um recobrimento do metal pelo carbono do suporte durante a redução do catalisador Ru/C_x(OR) sob H₂. Conforme sugerem os resultados de TPR (Figura 3.1.a), uma gaseificação do suporte C_x(OR), catalisada pelo Ru⁰, parece ser mais fácil que no caso dos catalisadores de Ru suportados em C_D(OR) (Figura 4.9.a).

Um aumento significativo do rendimento máximo de 1,2 PEG com a redução sob H₂ é observado para os catalisadores de metais nobres Pd/C_D e Ru/C_D, notadamente para o catalisador Ru/C_D(KOH)IH2, ao contrário do que se verifica para o catalisador Ni/C_D. No caso dos catalisadores de Ru/C_D, esse aumento do rendimento é acompanhado por uma importante diminuição da seletividade de glicerol, conforme se observa na Figura A2.6 do Apêndice II.

No caso dos catalisadores de metal nobre, o aumento da seletividade com a redução sob H₂ pode estar relacionado à eliminação de cloro, o que parece não ocorrer com os catalisadores de Ni.

5.4 – Efeitos da adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional

Segundo MONTASSIER et al. (1989), a adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional de hidrogenólise da sacarose sobre catalisadores de Ru/C leva a um melhor desempenho catalítico até um valor de pH = 10. Conforme citado pelos autores, a adição de Ca(OH)₂ torna o meio reacional básico, o que favorece a formação do produto desejado. Em meio básico, ocorre a formação dos produtos de hidrogenólise, que pode ser explicada pela reação de Canizzaro. Esta é uma reação de auto-óxido-redução feita com aldeídos que não possuem hidrogênio ligado ao carbono α. O carbono α é o carbono vizinho ao que possui o grupo funcional. Neste caso, coloca-se o aldeído em presença de solução NaOH,

ou outra base; metade das moléculas desse aldeído se oxida, formando sais de ácido carboxílico, e metade se reduz formando alcoóis. Em geral, para efetuar esta reação, designada reação de Cannizzaro, deixa-se o aldeído em contato com uma solução concentrada aquosa ou alcoólica, do hidróxido alcalino, à temperatura desejada.

Num estudo sobre hidrogenólise do sorbitol, BANU et al. (2011) observaram que a adição de Ca(OH)_2 ao meio reacional aumenta a conversão, sem modificar a seletividade dos catalisadores Ni/NaY e Pt/NaY. Conforme os autores, a reação tem início a partir da hidrogenólise do sorbitol sobre o metal, e do Ca(OH)_2 funcionando como uma espécie de promotor, que ativa o metal. A quebra das ligações C-C ocorre a partir da reação retro-aldólica, que consiste no ataque nucleófilo de um enolato de um aldeído ou cetona sobre a carbonila de outra molécula de aldeído ou cetona para formar um β -hidroxialdeído, ou "aldol" (aldeído + álcool), ou uma β -hidroxicetona. Se o produto da adição aldólica perde uma molécula de água (desidrata) o produto final é um aldeído ou cetona α,β -insaturada. Neste caso pode ocorrer a formação de gliceraldeído e glicolaldeído. A seguir, dá-se a hidrogenação direta do glicolaldeído, levando ao MEG, enquanto a desidrogenação/hidrogenação sequencial do gliceraldeído conduz à formação de 1,2 PEG. A hidrogenação dos aldeídos intermediários na superfície do metal, e suas reações competitivas com as bases (adição), coordenam a seletividade dos glicóis formados.

MARIS (2007) constatou que a presença de Ca(OH)_2 no meio reacional de hidrogenólise de glicóis com catalisador de Ru/C e Pt/C aumenta a taxa de formação de PEG.

Com o intuito de avaliar o efeito da adição de Ca(OH)_2 ao meio reacional, um teste catalítico exploratório foi realizado com o catalisador Ru/C_D(OR)INR. A Figura 5.3 apresenta a evolução do rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação, conduzida sem e com a adição da base ao meio reacional.

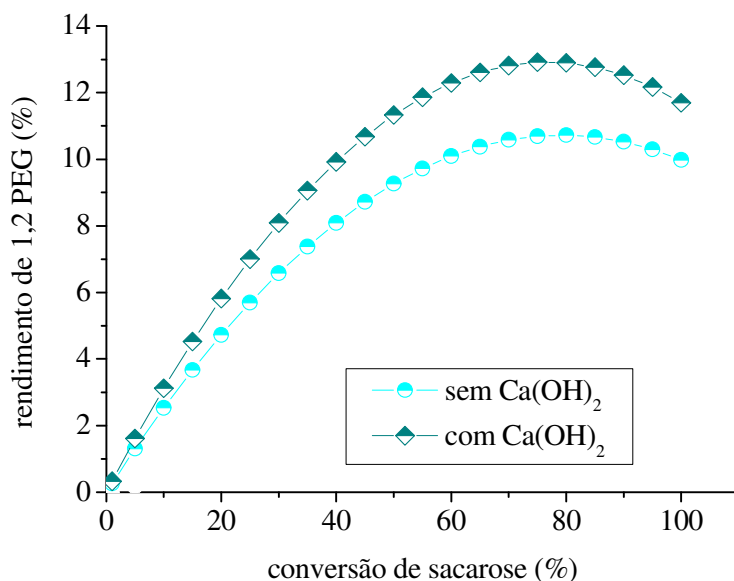


Figura 5.3 – Efeito da adição de Ca(OH)_2 ao meio reacional sobre o rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) com o catalisador $\text{Ru/C}_D(\text{OR})\text{INR}$.

Os resultados obtidos mostram que a adição de Ca(OH)_2 ao meio reacional aumenta o rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação, o que está de acordo com o observado por MARIS (2007). Além disso, os resultados da Tabela 5.1 mostram que a presença da base aumenta expressivamente a taxa inicial de reação, que passa de 38 para 98 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat}), enquanto o rendimento máximo de 1,2 PEG aumenta de forma mais discreta (de 9,5 % para 13 %).

A adição de Ca(OH)_2 proporciona ainda um aumento marcante do rendimento de sorbitol (Figura A2.5 do Apêndice II), cujo valor máximo passa de 13 % para 21 %.

Alguns autores estudaram a relação da atividade e seletividade dos glicóis com a adição de Ca(OH)_2 , dentre eles podemos citar VAN LING et al. (1970) que ao utilizar sorbitol como reagente, observaram que o rendimento de glicerol aumenta quando a hidrogenação e a hidrogenólise do sacarídeo são realizadas simultaneamente. A partir do glicerol, obtiveram 1,2 PEG por meio de hidrogenólise, ou ácido láctico por via oxidativa.

A presença de Ca(OH)_2 no meio reacional aumentou a atividade catalítica, assim como seus rendimentos de glicóis.

SUN et al. (2011) realizaram a hidrogenólise do xilitol sobre catalisadores de Ru, Rh, Pd e Pt suportados em carvão ativado. A reação foi realizada a temperaturas entre 433 e 513 K (160 e 240 °C), sob pressão de H_2 na faixa de 0,5 a 10 MPa (4,93 a 100,2 atm), com adição de Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 ou CaCO_3 ao meio reacional. Os catalisadores foram seletivos para a obtenção de 1,2 PEG e MEG, sendo que os sólidos de Ru/C apresentaram maiores atividades e seletividades a glicóis. Os efeitos observados foram atribuídos às propriedades ácidas e básicas dos metais e suporte para a hidrogenação/desidrogenação, que influenciam diretamente o caminho da reação. Uma grande dependência da atividade e seletividade com relação à temperatura de reação, pressão de H_2 e valores de pH foram também observadas.

5.5 - Conclusões parciais

A hidrogenação da sacarose com catalisadores de Ru/C, preparados por impregnação incipiente, leva à formação de sorbitol. O comportamento da concentração desse produto ao longo da reação é característico dos compostos intermediários em reações químicas do tipo consecutiva.

Além do sorbitol e de pequenas quantidades de manitol, observa-se também a formação de monoetilenoglicol (MEG), glicerol, 1,2 propanodiol (1,2 PEG) e 1,3 propanodiol (1,3 PEG), em quantidades menores.

Os catalisadores preparados de Pd/C_D e Ru/C_D apresentam maiores atividades e rendimentos de 1,2 PEG que os catalisadores de Ni/C_D . No entanto, um catalisador Ni/C_D preparado se mostrou um dos mais seletivos para a obtenção de sorbitol.

Por outro lado, os catalisadores comerciais de Ni-Raney, Pd/C e Ru/C apresentam atividades próximas entre si, destacando-se o catalisador de Pd.

O catalisador de Ni-Raney é mais ativo e seletivo a MEG, 1,2 PEG e 1,3 PEG que os catalisadores de Ni/C_D preparados.

Já o catalisador comercial de Pd/C é menos ativo e seletivo a 1,2 PEG que o catalisador preparado de Pd/C_D , reduzido sob H_2 . No entanto, esse catalisador comercial é o

que conduz aos maiores rendimentos de sorbitol, apesar de também ser o mais seletivo a glicerol.

Por sua vez, o catalisador comercial de Ru/C é menos ativo e seletivo a 1,2 PEG que os catalisadores de Ru/C_D preparados.

De modo geral, os catalisadores de Ru suportados no carvão ativado C_D são mais ativos que os suportados no carvão C_x.

No caso dos catalisadores não reduzidos de Ru/C_D, nenhum efeito do tratamento do suporte com KOH sobre a atividade é observado. Contrariamente, um expressivo aumento da atividade foi constatado com os catalisadores não reduzidos de Ru suportados no carvão ativado C_x.

Por outro lado, o tratamento do suporte com KOH aumenta a seletividade de 1,2 PEG com catalisadores não reduzidos de Ru/C_D, acompanhado por uma diminuição das seletividades de sorbitol, glicerol e MEG. Um aumento ainda mais expressivo da seletividade de 1,2 PEG foi observado para os catalisadores de Ru suportados no carvão C_x tratado com KOH.

No caso dos catalisadores reduzidos sob H₂ de Ru/C_D, o tratamento do suporte com KOH resulta numa diminuição de atividade, acompanhada por um expressivo aumento do rendimento de 1,2 PEG.

Os catalisadores preparados Ni/C_D, Pd/C_D e Ru/C_D não reduzidos apresentam atividade catalítica na reação de hidrogenólise da sacarose. A redução desses catalisadores sob H₂ praticamente não influencia a atividade dos sólidos de Ni/C_D e Ru/C_D, cujo suporte foi tratado com KOH, mas aumenta significativamente a taxa dos catalisadores de Pd/C_D e Ru/C_D, cujo suporte não foi tratado com KOH.

Os efeitos de aumento de atividade e seletividade, induzidos pela redução do catalisador de Ru suportado no carvão original C_D(OR), são opostos às diminuições de atividade e seletividade observadas para esse catalisador suportado no carvão original C_x(OR).

Um aumento significativo do rendimento máximo de 1,2 PEG com a redução sob H₂ é observado para os catalisadores de metais nobres Pd/C_D e Ru/C_D, contrariamente à diminuição verificada para o catalisador Ni/C_D. No caso dos catalisadores

de Ru/C_D, o aumento do rendimento de 1,2 PEG é acompanhado por uma importante diminuição da seletividade de glicerol.

A adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional aumenta o rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação, elevando expressivamente a taxa inicial de reação.

Capítulo VI

Desempenhos dos catalisadores preparados por impregnação úmida

O presente Capítulo é destinado ao estudo de catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados pelo método de impregnação úmida. Tal estudo tem o intuito principal de avaliar a influência da natureza do metal, do tratamento do suporte C_D com KOH, do pH de impregnação e da redução em fase líquida sobre o desempenho catalítico na hidrogenólise da sacarose.

A seguir, serão apresentados os resultados dos testes catalíticos realizados com os sólidos preparados para este estudo, assim como empregando catalisadores comerciais de Ni-Raney e de Ru/C, utilizados como referência.

A Figura 6.1 ilustra a evolução da concentração do substrato e dos produtos de reação para o catalisador Ru/C_D(KOH)U8B, suportado no carvão C_D tratado com KOH, impregnado a pH = 8 e reduzido com NaBH₄. No presente estudo, esse catalisador se mostrou altamente ativo e seletivo para a obtenção de 1,2 PEG, conforme mostram os resultados que serão apresentados posteriormente.

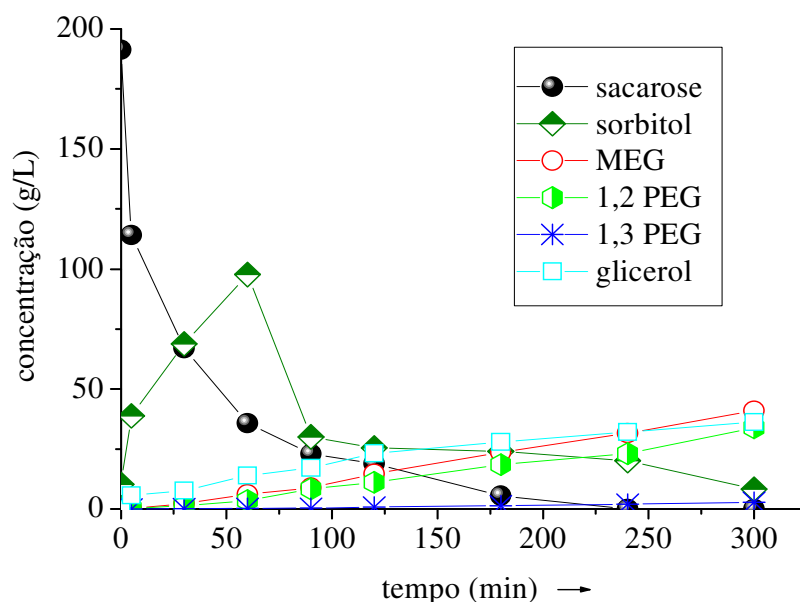


Figura 6.1 – Distribuição do reagente e produtos com o catalisador de Ru/C_D(KOH)U8B.

Na Figura 6.1, observa-se que a evolução da concentração do reagente e dos produtos é semelhante à obtida para o catalisador preparado por impregnação incipiente Ru/C_D(KOH)IH₂ (Figura 5.1). Com relação a esse catalisador preparado por impregnação incipiente, a taxa inicial de consumo de sacarose aumenta de 42 μmol de sacarose/(min.L.g_{cat}) para 55 μmol de sacarose/(min.L.g_{cat}). Além disso, a concentração máxima de sorbitol aumenta de 21 g.L⁻¹ para 100 g.L⁻¹, enquanto o tempo de reação, correspondente a esse máximo, diminui de 120 min para 65 min confirmando uma maior atividade do catalisador preparado por impregnação úmida.

A Figura 6.2 apresenta os resultados obtidos para a evolução do rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação de hidrogenólise da sacarose com catalisadores suportados em carvão C_D e reduzidos em fase líquida. Como referência, tem-se também, na mesma Figura 6.2, os resultados para os catalisadores comerciais de Ni-Raney e Ru/C(COM).

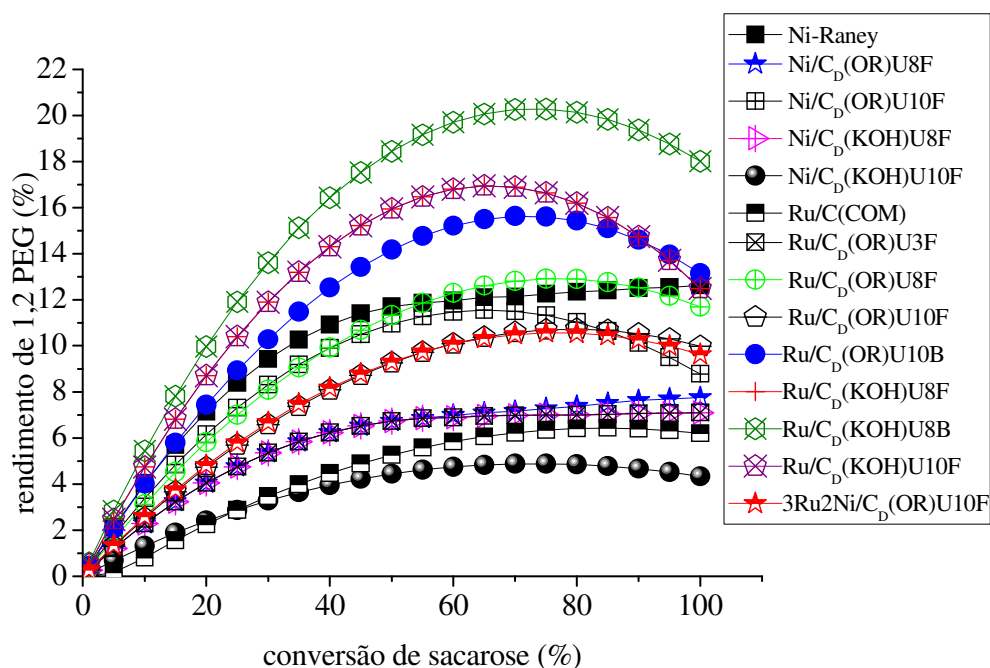


Figura 6.2 – Rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) com catalisadores comerciais e preparados por impregnação úmida do suporte C_D (reduzidos em fase líquida).

Os resultados mostram que o catalisador comercial Ru/C(COM) leva aos mais baixos rendimentos de 1,2 PEG, sendo apenas um pouco mais seletivo que o catalisador preparado Ni/C_D(KOH)U10F. Cabe observar que esse catalisador comercial não

é propriamente fabricado para a hidrogenólise da sacarose, mas para reações de hidrogenação em geral.

Rendimentos de 1,2 PEG discretamente maiores são obtidos com os catalisadores Ru/C_D(OR)U3F, Ni/C_D(KOH)U8F e Ni/C_D(OR)U8F. Em particular, esses resultados revelam uma seletividade relativamente baixa do catalisador Ru/C_D(OR)U3F, impregnado a pH = 3. De acordo com os resultados da análise de EDX (Tabela 4.9), esse catalisador contém 1 % de cloro residual, enquanto que para valores de pH mais elevados (8 e 10), a descloração dos sólidos é praticamente total. Assim, a menor seletividade desse catalisador de Ru pode ser devida ao maior teor de cloro no sólido.

Os rendimentos de 1,2 PEG aumentam ainda mais para o catalisador comercial de Ni-Raney, cuja seletividade é muito próxima a do sólido Ru/C_D(OR)U8F e pouco maior que a do bimetálico 3Ru2Ni/C_D(OR)U10F e dos monometálicos Ru/C_D(OR)U10F, Ru/C_D(KOH)U8F e Ni/C_D(OR)U10F.

A seguir, um aumento expressivo do rendimento de 1,2 PEG é observado para os catalisadores Ru/C_D(OR)U10B, Ru/C_D(KOH)U10F e Ru/C_D(KOH)U8B, que se apresenta como sendo o mais seletivo para esse produto. Os resultados apresentados no Apêndice III mostram que esse mesmo catalisador também é o mais seletivo para a obtenção de sorbitol (Figura A3.1), produzindo quantidades relativamente baixas de glicerol (Figura A3.2).

Os maiores rendimentos de 1,2 PEG obtidos com os catalisadores Ru/C_D(KOH)U10F e Ru/C_D(KOH)U8B parecem ser devidos ao tratamento do suporte C_D com KOH. Conforme mencionado no Capítulo anterior, para os catalisadores preparados por impregnação incipiente, esse aumento de seletividade pode estar associado ao aumento de grupos lactona, que pode levar a sítios ativos mais eletrofílicos, favorecendo a quebra de ligações C-C e C-O e, conseqüentemente, a hidrogenólise dos produtos intermediários.

Os valores obtidos para a taxa inicial de reação (r_0), o rendimento máximo de 1,2 PEG ($R_{\text{máx}}$) e a conversão de sacarose em $R_{\text{máx}}$ ($X_{\text{máx}}$) são apresentados na Tabela 6.1 para catalisadores preparados por impregnação úmida do suporte C_D e reduzidos em fase líquida. Como referência, tem-se também, na mesma Tabela 6.1, os resultados para os catalisadores comerciais de Ni-Raney e Ru/C(COM).

Tabela 6.1 - Desempenhos dos catalisadores comerciais e preparados por impregnação úmida do suporte C_D

Catalisador	r_0 [$\mu\text{mol de sacarose}$] min.L.g _{cat}	R _{máx} (%)	X _{máx} (%)
Ni-Raney	31	13	100
Ni/C _D (OR)U6NR	31	4,5	65
Ni/C _D (OR)U8F	35	8,0	100
Ni/C _D (OR)U10NR	20	6,5	80
Ni/C _D (OR)U10F	26	12	65
Ni/C _D (KOH)U8NR	22	6,4	85
Ni/C _D (KOH)U8F	50	7,1	100
Ni/C _D (KOH)U10NR	17	5,0	75
Ni/C _D (KOH)U10F	30	4,0	100
Ru/C(COM)	28	6,4	85
Ru/C _D (OR)U3NR	25	5,0	75
Ru/C _D (OR)U3F	55	7,0	100
Ru/C _D (OR)U8NR	28	12	65
Ru/C _D (OR)U8F	43	13	75
Ru/C _D (OR)U10F	85	11	80
Ru/C _D (OR)U10B	29	16	70
Ru/C _D (OR)U10B*	49	18	80
Ru/C _D (KOH)U8NR	34	12	75
Ru/C _D (KOH)U8F	41	17	65
Ru/C _D (KOH)U8B	55	20	75
Ru/C _D (KOH)U8B*	60	24	65
Ru/C _D (KOH)U10NR	24	8,0	100
Ru/C _D (KOH)U10F	56	12	80
3Ru2Ni/C _D (OR)U10NR	29	6,0	80
3Ru2Ni/C _D (OR)U10F	35	11	75

r_0 = taxa inicial de reação ; R_{máx.}= rendimento máximo de 1,2 propanodiol (PEG)

X_{máx} = conversão de sacarose no máximo rendimento;

*Adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional

6.1 – Efeitos da natureza do metal

Os resultados obtidos mostram que a impregnação úmida pode levar a catalisadores de Ni/C_D mais ativos (maiores taxas iniciais de reação) que de Ru/C_D, conforme as condições de impregnação adotadas.

Os catalisadores de Ni/C_D(OR) preparados por impregnação úmida são mais ativos que os preparados por impregnação incipiente (Tabela 5.1). A maior atividade pode ser devida à maior dispersão do Ni nos catalisadores preparados por impregnação úmida, conforme indicam os resultados de DRX (Tabela 4.8). Além disso, pode-se ter uma redução mais fácil do metal na fase Ni(OH)₂, presente apenas nos sólidos preparados por impregnação úmida, comparativamente a uma redução mais difícil do metal na forma do precursor NiCl₂.

Os maiores rendimentos máximos de 1,2 PEG, entre 16 % e 20 %, são atingidos com os catalisadores de Ru. O maior rendimento de 1,2 PEG (20 %), obtido dentre os catalisadores preparados por impregnação úmida, é alcançado com o catalisador Ru/C_D(KOH)U8B, para uma conversão de sacarose de 75 %. Um rendimento de 1,2 PEG (23 %) um pouco mais elevado foi obtido com o catalisador preparado por impregnação incipiente Ru/C_D(KOH)IH2 (Tabela 5.1). No entanto, o catalisador preparado por impregnação incipiente é menos ativo (42 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})) que o preparado por impregnação úmida (55 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})). A maior atividade catalítica pode ser devida a maior dispersão do Ru nos catalisadores preparados por impregnação úmida, conforme indicam os resultados de DRX (Tabela 4.8).

Contudo, deve-se ressaltar que rendimentos de 1,2 PEG entre 4,5 % e 12 % podem ser obtidos com catalisadores de Ni/C_D preparados por impregnação úmida, atingindo-se o maior valor no caso do sólido Ni/C_D(OR)U10F. Já o maior rendimento de 1,2 PEG obtido com o catalisador Ni/C_D(OR)INR, preparado por impregnação incipiente, foi de apenas 6,0 % (Tabela 5.1). Os maiores rendimentos podem estar associados a um menor teor de cloro nos catalisadores de Ni preparados por impregnação úmida.

Conforme mencionado no Capítulo anterior, os catalisadores de Ni-Raney e Ru/C(COM) apresentam atividades próximas entre si, mas o sólido comercial de Ni leva a maiores rendimentos de 1,2 PEG que o catalisador comercial de Ru. Dentre todos os

catalisadores de Ni e Ru estudados, os comerciais de Ni-Raney e Ru/C(COM) conduzem aos menores rendimentos de sorbitol, respectivamente de 2 % e 13 %, bem como aos maiores rendimentos de 1,3 PEG, respectivamente de 6,5 % e 6 % (Tabelas A2.1 e A3.1). Estes resultados levam a considerar a existência de uma relação entre as baixas seletividades de sorbitol e as elevadas seletividades de 1,3 PEG.

Dentre os catalisadores de Ni preparados, o sólido Ni/C_D(OR)U10F é o que mais se aproxima do melhor desempenho (elevada atividade e seletividade de 1,2 PEG) obtido com o sólido Ni-Raney. Já os catalisadores de Ru preparados têm melhores desempenhos que o sólido comercial Ru/C(COM), à exceção do catalisador Ru/C_D(OR)U3NR não reduzido.

Por sua vez, o catalisador bimetálico 3Ru2Ni/C_D(OR)U10F apresenta uma taxa inicial de reação (35 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})) um pouco maior que a do catalisador monometálico de Ni/C_D(OR)U10F (26 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})), porém expressivamente menor que a do catalisador monometálico de Ru/C_D(OR)U10F (85 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})). Uma vez que os rendimentos máximos de 1,2 PEG estão em torno de 11 % para esses catalisadores, a associação Ru-Ni parece não ser interessante nas condições do presente estudo.

6.2 – Efeitos do tratamento do suporte com KOH

A Figura 6.3 apresenta a evolução do rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação, para os catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida. As curvas da evolução do rendimento de sorbitol, glicerol, MEG e 1,3 PEG são apresentadas no Apêndice III.

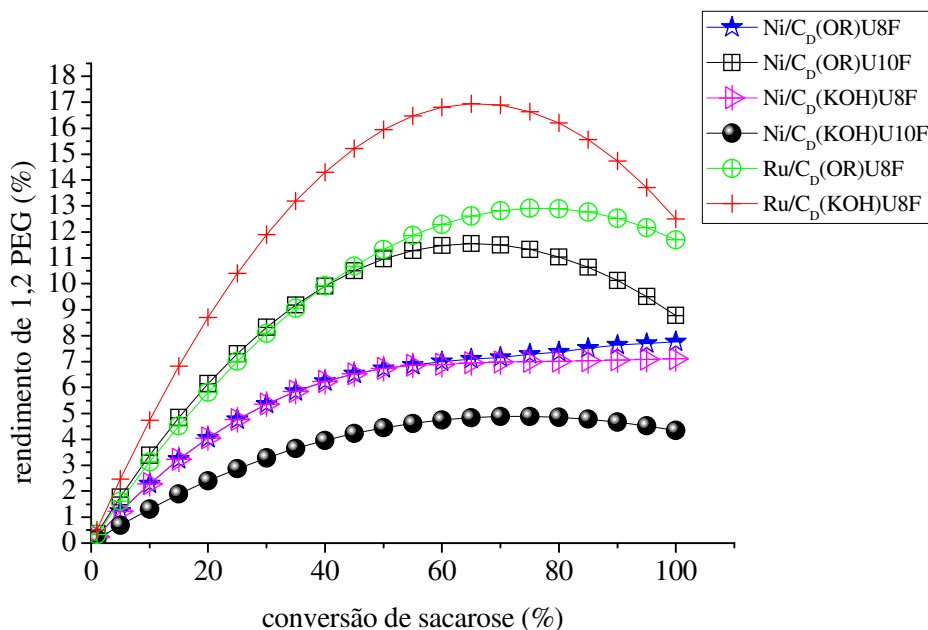


Figura 6.3 – Efeito do tratamento do suporte com KOH sobre o rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) para os catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

Os resultados revelam que o tratamento do suporte com KOH aumenta a taxa inicial de reação dos catalisadores de Ni/C_D reduzidos com H₂CO (Tabela 6.1), notadamente no caso dos catalisadores preparados a pH = 8, Ni/C_D(OR)U8F (35 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})) e Ni/C_D(KOH)U8F (50 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})). Neste caso, a maior atividade dos catalisadores de Ni cujos suportes foram tratados com KOH não pode ser atribuída a uma maior quantidade de cloro nesses sólidos, uma vez que os resultados de EDX (Tabela 4.9) e XPS (Tabelas 4.10 e 4.12) apontam para uma descloração do catalisador Ni/C_D(KOH)U8F. Por outro lado, os resultados da análise de TPR (Tabela 4.14) indicam um maior consumo de H₂ no caso desse catalisador, com relação ao sólido Ni/C_D(OR)U8F, cujo suporte não foi tratado com KOH. O maior consumo de H₂ pode ser um indicativo de uma redução mais fácil das espécies NiCl₂ e Ni(OH)₂ sobre o suporte tratado com KOH, levando à formação de mais Ni⁰ durante a reação e, conseqüentemente, a uma maior atividade catalítica.

No entanto, o aumento de atividade é acompanhado por uma diminuição do rendimento de 1,2 PEG (Figura 6.3), de forma marcante no caso dos catalisadores Ni/C_D(OR)U10F (rendimento máximo de 12 %) e Ni/C_D(KOH)U10F (rendimento máximo

de 4,0 %). Tal queda de seletividade pode estar relacionada à diminuição do teor de cloro no catalisador de Ni cujo suporte foi tratado com KOH, conforme indicam os resultados de EDX para os catalisadores Ni/C_D(OR)U8F e Ni/C_D(KOH)U8F (Tabela 4.9).

No caso do produto sorbitol, o efeito do tratamento do suporte com KOH se mostra dependente do pH de impregnação (Tabela A3.1): para o pH = 8 verifica-se uma diminuição do rendimento máximo, que aumenta para o pH = 10.

Já para os catalisadores de Ru/C_D reduzidos com H₂CO, o tratamento do suporte com KOH diminui a taxa inicial de reação (Tabela 6.1), notadamente no caso dos catalisadores preparados a pH = 10, Ru/C_D(OR)U10F (85 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})) e Ru/C_D(KOH)U10F (56 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})). Tal diminuição de atividade é, no entanto, acompanhada por um discreto aumento do rendimento de 1,2 PEG (Figura 6.3), de forma marcante no caso dos catalisadores impregnados a pH = 8, Ru/C_D(OR)U8F (rendimento máximo de 13 %) e Ru/C_D(KOH)U8F (rendimento máximo de 17 %). Conforme já mencionado nos casos dos catalisadores de Ru preparados por impregnação incipiente (Capítulo V), esse aumento de seletividade pode ser devido ao aumento de grupos lactona, induzido pelo tratamento do suporte com KOH (Tabela 4.2).

No caso do produto glicerol, o tratamento do suporte com KOH leva a um aumento do rendimento máximo de 20 % para 31 %, para a impregnação realizada a pH = 10.

Este conjunto de resultados obtidos leva a considerar que, em geral, o aumento da atividade catalítica leva à diminuição da seletividade de 1,2 PEG, conforme frequentemente observado nos estudos sobre a catálise heterogênea.

6.3 – Efeitos do pH de impregnação

A Figura 6.4 apresenta a evolução do rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação, para os catalisadores de Ni/C_D. As curvas da evolução do rendimento de sorbitol, glicerol, MEG e 1,3 PEG são apresentadas no Apêndice III.

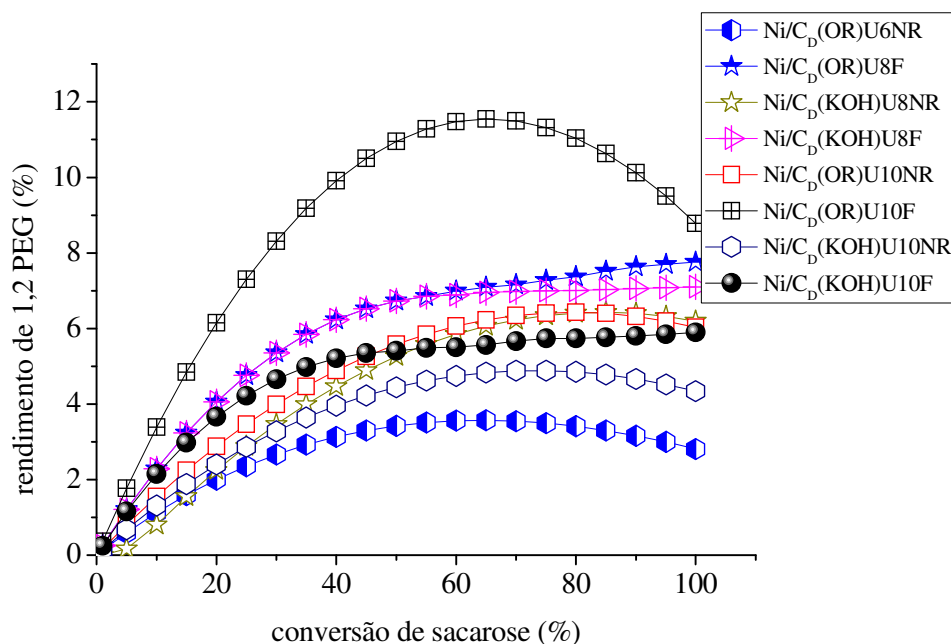


Figura 6.4 – Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) para os catalisadores de Ni/C_D preparados por impregnação úmida.

No caso dos catalisadores de Ni/C_D, os resultados da Tabela 6.1 mostram que o aumento do pH de impregnação diminui a taxa inicial de reação dos catalisadores não reduzidos e reduzidos com H₂CO, qualquer que seja o suporte empregado; C_D(OR) ou C_D(KOH). Os resultados obtidos por EDX e XPS (Tabelas 4.9 e 4.10) indicam que o teor de cloro (razões atômicas Cl/metal) nos catalisadores de Ni e Ru preparados por impregnação úmida tendem a diminuir com o aumento do pH de impregnação. Portanto, a queda de atividade dos catalisadores de Ni pode ser devida à perda de cloro durante o processo de impregnação úmida.

Na Figura 6.4 observa-se que, no caso dos catalisadores de Ni suportados em C_D(OR), a queda de atividade com o aumento do pH de impregnação é acompanhada por um aumento do rendimento de 1,2 PEG, o qual, contrariamente, diminui discretamente no caso dos catalisadores de Ni suportados em C_D(KOH). Cabe destacar a elevada seletividade de 1,2 PEG alcançada com o catalisador Ni/C_D(OR)U10F (rendimento máximo de 12 %), impregnado a pH = 10. Os resultados obtidos levam a considerar que a impregnação úmida conduzida em solução de NaOH fortemente básica (pH = 10) pode aumentar a quantidade de grupos lactonas na superfície dos catalisadores de Ni/C_D(OR), da mesma forma que o

observado para o tratamento do carvão ativado com KOH.

Efeitos do pH de impregnação sobre a seletividade de catalisadores de Ni/C_D também são observados para outros produtos de reação (Apêndice III), notadamente para o sorbitol (Tabela A3.1). Tais efeitos se mostram dependentes do tipo de suporte empregado e da redução do catalisador. Por exemplo, no caso dos catalisadores de Ni/C_D reduzidos com H₂CO, verifica-se uma diminuição do rendimento máximo de sorbitol com o aumento do pH de impregnação para os sólidos suportados em C_D(OR). Um efeito oposto ocorre no caso dos catalisadores de Ni suportados em C_D(KOH), evidenciando a influência marcante do tratamento do suporte de carvão ativado com KOH sobre a distribuição dos produtos de reação.

A Figura 6.5 apresenta a evolução do rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação, para os catalisadores de Ru/C_D. As curvas da evolução do rendimento de sorbitol, glicerol, MEG e 1,3 PEG são apresentadas no Apêndice III.

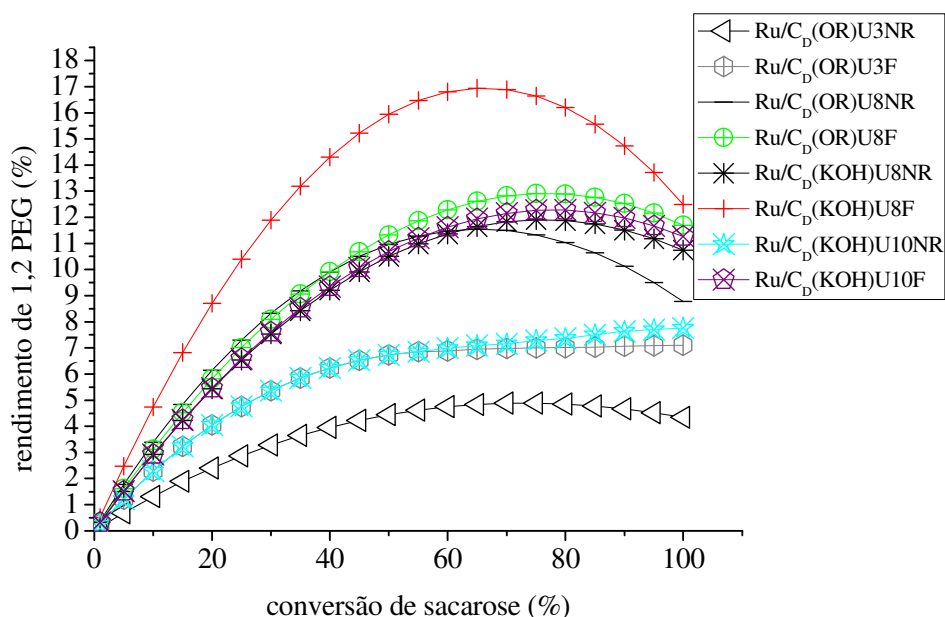


Figura 6.5 – Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

No caso dos catalisadores de Ru/C_D, os resultados da Tabela 6.1 revelam que o aumento do pH de impregnação tende a aumentar a taxa inicial de reação, qualquer

que seja o suporte empregado. Para o catalisador Ru/C_D(OR)U10F, a taxa atinge o maior valor obtido de 85 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat}). Nesses casos, o aumento de atividade pode estar relacionado a uma maior dispersão do Ru com o aumento do pH de impregnação, conforme indicam os resultados da Tabela 4.8 para os catalisadores Ru/C_D(OR)U8F (dispersão de 23 %), impregnado a pH = 8, e Ru/C_D(OR)U10F (dispersão de 27 %) impregnado a pH = 10.

Já o efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de 1,2 PEG se mostra dependente do tipo de suporte empregado (Figura 6.5): a seletividade dos catalisadores de Ru suportados em C_D(OR) aumenta com o pH de impregnação, enquanto diminui para os catalisadores suportados em C_D(KOH), conforme também observado para os catalisadores de Ni/C_D. Portanto, pode-se supor igualmente que a impregnação úmida conduzida em solução alcalina de NaOH (pH=8) pode aumentar a quantidade de grupos lactonas na superfície dos catalisadores de Ru/C_D(OR), da mesma forma que o tratamento do carvão ativado com KOH.

A influência do pH de impregnação sobre a seletividade de catalisadores Ru/C_D também é observada para outros produtos de reação (Apêndice III). Em particular, nota-se que o rendimento máximo de sorbitol aumenta com o pH de impregnação no caso dos catalisadores de Ru suportados em C_D(OR) (Tabela A3.1).

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir para os catalisadores de Ni e de Ru, que o Ni/C_D(OR)U10F é o mais seletivo dentre os catalisadores de Ni estudados, enquanto que o Ru/C_D(OR)U10F é o mais ativo, dentre os de Ru.

6.4 – Efeitos da redução em fase líquida

A Figura 6.6 apresenta a evolução do rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação, para catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D representativos dos efeitos observados. As curvas da evolução do rendimento de sorbitol, glicerol, MEG e 1,3 PEG são apresentadas no Apêndice III.

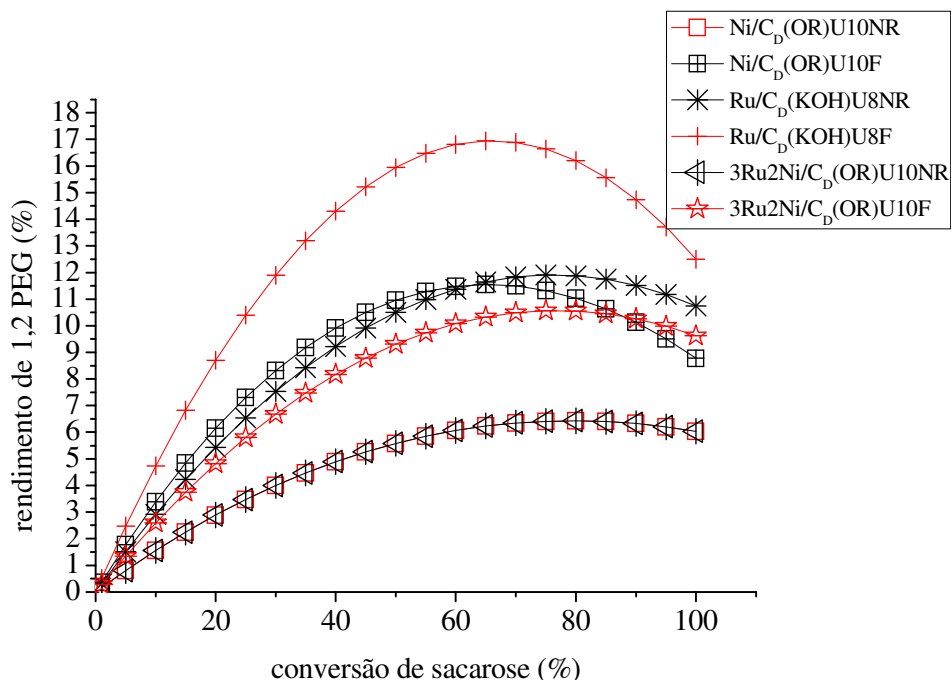


Figura 6.6 – Efeito da redução sobre o rendimento de 1,2 propanodiol para catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

Os resultados da Tabela 6.1 mostram que a redução em fase líquida dos catalisadores de Ni/C_D, Ru/C_D e Ru-Ni/C_D, empregando-se H₂CO como agente redutor, proporciona um aumento da taxa inicial de reação para todos os sólidos estudados. Um aumento expressivo da atividade catalítica, acima de 130 %, é particularmente observado para os catalisadores Ni/C_D(KOH)U8F e Ru/C_D(KOH)U10F, ambos suportados no carvão tratado com KOH. O aumento da atividade catalítica provavelmente é devido a uma maior quantidade de metal ativo sob a forma reduzida (M⁰) no catalisador reduzido, favorecendo a ocorrência do ciclo catalítico M⁰-M⁵⁺ durante a reação. Cabe lembrar que de acordo com os resultados da análise química EDX (Tabela 4.9), a redução dos catalisadores de Ru com H₂CO parece aumentar o teor do metal nos sólidos, o que também pode contribuir para uma maior atividade catalítica.

Na Figura 6.6, observa-se que a redução dos catalisadores Ni/C_D, Ru/C_D e Ru-Ni/C_D com H₂CO, além de aumentar a atividade catalítica, conduz a maiores rendimentos de 1,2 PEG. Tal aumento generalizado da seletividade parece se estender aos demais produtos de reação (Tabela A3.1), com algumas poucas exceções. Esses resultados sugerem que a redução modifica os sítios ativos dos catalisadores, o que pode talvez

ocorrer através de um aumento da relação M^0/M^{6+} e/ou da diminuição do teor de cloro, conforme apontam os resultados de XPS (Tabela 4.10).

6.5 – Efeitos da natureza do agente redutor

A Figura 6.7 apresenta a evolução do rendimento de 1,2 PEG ao longo da reação, para os catalisadores de Ru/C_D reduzidos com H_2CO e $NaBH_4$. As curvas de evolução do rendimento de sorbitol, glicerol, MEG e 1,3 PEG são apresentadas no Apêndice III.

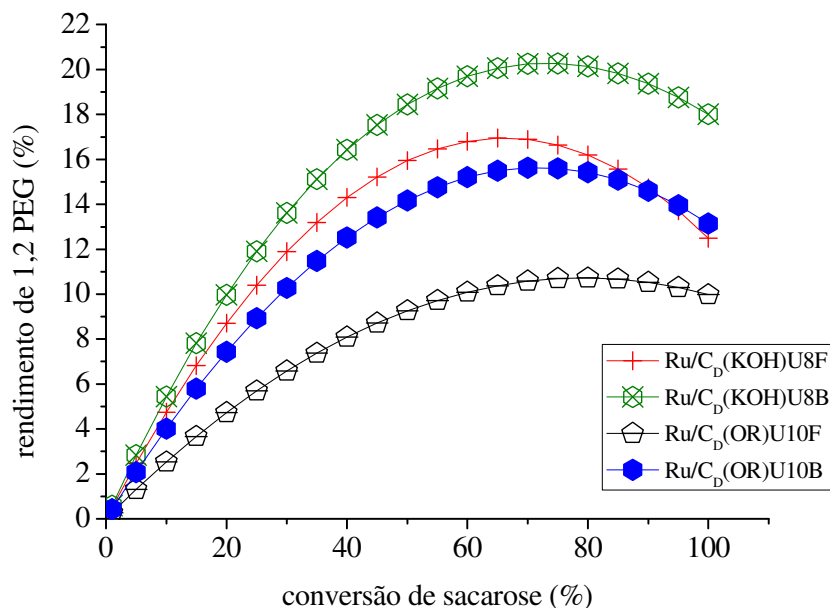


Figura 6.7 – Efeito do agente redutor sobre o rendimento de 1,2 propanodiol para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

Os resultados da Tabela 6.1 mostram que a taxa inicial de reação do catalisador $Ru/C_D(OR)U10B$ ($29 \mu\text{mol}$ de sacarose/(L.min.g_{cat})), reduzido com $NaBH_4$, é muito menor que a do sólido $Ru/C_D(OR)U10F$ ($85 \mu\text{mol}$ de sacarose/(L.min.g_{cat})), reduzido com H_2CO . No entanto, à menor atividade catalítica corresponde a maiores rendimentos de 1,2 PEG, conforme se observa na Figura 6.7.

Da mesma forma, o catalisador Ru/C_D(KOH)U8B reduzido com NaBH₄ leva a maiores rendimentos de 1,2 PEG que o catalisador Ru/C_D(KOH)U8F reduzido com H₂CO (Figura 6.7), que apresentam taxas relativamente próximas (Tabela 6.1).

Portanto, os efeitos do agente redutor sobre a atividade dos catalisadores de Ru/C_D parecem ter relação com o tratamento do suporte e também com o pH de impregnação utilizado. Contudo, a acentuada queda de atividade observada com o agente NaBH₄, no caso dos catalisadores de Ru suportados no carvão original e impregnado a pH = 10, pode ser devida a uma interação do metal com o boro.

De acordo com os resultados da Tabela A3.1, o maior rendimento máximo de 1,2 PEG obtido com o agente NaBH₄ também é observado para os produtos sorbitol, glicerol e MEG, enquanto o agente redutor H₂CO parece ser mais seletivo para a obtenção de 1,3 PEG. Assim como uma interação entre Ru e B pode diminuir a atividade do metal nobre, é possível que a mesma também leve à formação de sítios ativos mais seletivos.

6.6 – Efeitos da adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional

Conforme mencionado no Capítulo anterior, diversos trabalhos sobre a hidrogenólise da sacarose adicionaram Ca(OH)₂ ao meio reacional, como forma de aumentar o rendimento de PEG. No entanto, é importante ressaltar que em um processo industrial, essa base é levada até os equipamentos de separação, podendo ocasionar corrosão e incrustação.

A Figura 6.8 apresenta a evolução do rendimento de 1,2 PEG no decorrer da reação, para catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida. As curvas da evolução do rendimento de sorbitol, glicerol, MEG e 1,3 PEG se encontram no Apêndice III.

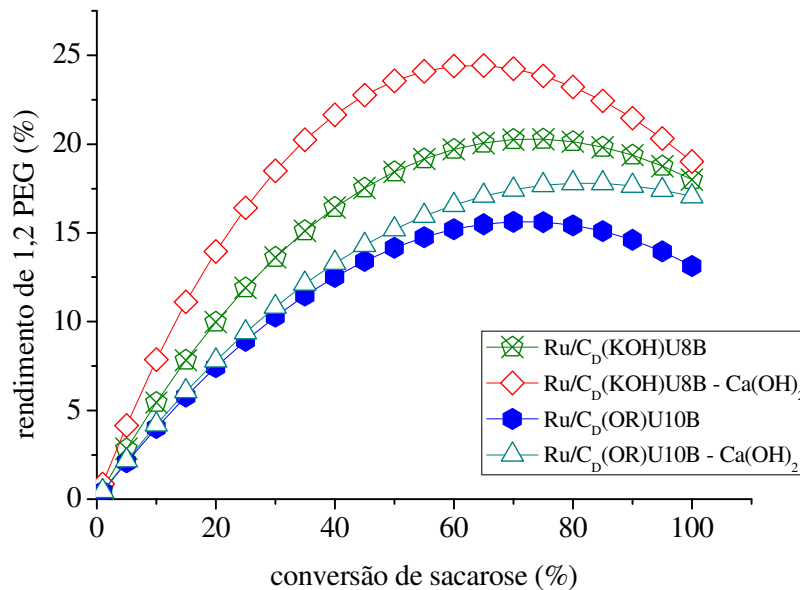


Figura 6.8 – Efeitos da adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao meio reacional sobre o rendimento de 1,2 propanodiol (PEG) para catalisadores Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

Assim como observado no caso dos catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação incipiente (Capítulo V), os resultados da Tabela 6.1 mostram que a adição de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ao meio reacional aumenta a taxa inicial de reação de catalisadores preparados por impregnação úmida. Em particular, verifica-se que a taxa para o sistema $\text{Ru}/\text{C}_D(\text{OR})\text{U10B}$ aumenta de 29 para 49 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})).

Conforme se observa na Figura 6.8, o aumento de atividade é acompanhado por um aumento do rendimento de 1,2 PEG. No caso do catalisador $\text{Ru}/\text{C}_D(\text{OR})\text{U10B}$, a adição da base aumenta também o rendimento máximo de sorbitol (Tabela A3.1), que passa de 55 % para 64 %.

SUN et al.(2011) realizaram estudos sobre a hidrogenólise do xilitol com catalisadores de Ru suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 e carvão ativado. Os resultados mostraram que o catalisador de Ru/C foi o mais ativo e seletivo na presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no meio reacional, de acordo com o observado no presente estudo.

Segundo os autores, a adição de bases ao meio reacional, com conseqüente aumento do pH de reação, conduz a mudanças significativas nos produtos de reação. Tal efeito demonstra claramente o envolvimento direto das bases no rompimento das ligações

C-C do xilitol, afetando o caminho da hidrogenação do intermediário xilose, para a formação dos produtos C₄-C₅, e sua transformação para os produtos desejados C₂-C₃.

MONTASSIER et al. (1988) observaram que, até um pH = 10, a adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional leva a um melhor desempenho catalítico na hidrogenólise da sacarose com catalisadores de Ru/C, conforme citado no Capítulo V.

Por sua vez, BANU et al. (2011) verificaram que a adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional de hidrogenólise do sorbitol aumenta a conversão, sem afetar a seletividade dos catalisadores Ni/NaY e Pt/NaY empregados. Conforme já citado no Capítulo V, os autores relataram que a reação tem início a partir da hidrogenólise do sorbitol sobre o metal, e do Ca(OH)₂ funcionando como uma espécie de promotor, que ativa o metal. A quebra das ligações C-C ocorre a partir da reação retro-aldólica. Neste caso pode ocorrer a formação de gliceraldeído e glicolaldeído. A seguir, dá-se a hidrogenação direta do glicolaldeído, levando ao MEG, enquanto a desidrogenação/hidrogenação sequencial do gliceraldeído conduz à formação de 1,2 PEG. A hidrogenação dos aldeídos intermediários na superfície do metal, e suas reações competitivas com as bases (adição), coordenam a seletividade dos glicóis formados.

A análise de XPS do catalisador Ru/C_D(KOH)U8B mostra uma diminuição do teor de cloro no catalisador usado em meio alcalino, com relação ao catalisador novo (Tabela 4.10). Esse resultado é corroborado pela ausência de RuCl₃ no catalisador usado, também observado por XPS (Tabela 4.12). Portanto, a maior seletividade de 1,2 PEG também pode ser devida à perda de cloro do catalisador durante a reação conduzida com Ca(OH)₂ no meio.

A adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional aumenta tanto a atividade catalítica, devido a ocorrência de reações rápidas da sacarose ou de seus derivados com OH⁻; como a seletividade de 1,2 PEG, pois a base influencia diretamente na quebra das ligações C-C da sacarose, afetando o caminho de reação dos produtos intermediários de hidrogenação da sacarose (carbono C₄-C₅), e sua degradação para os produtos C₂-C₃, e por final a seletividade destes produtos, em destaque o 1,2 PEG.

6.7 – Impregnação incipiente versus impregnação úmida

A Figura 6.9 apresenta os resultados da evolução do rendimento de 1,2 PEG no decorrer da reação, para os catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D mais seletivos. Na mesma Figura, encontram-se também os sólidos comerciais Ni-Raney e Ru/C(COM) de referência.

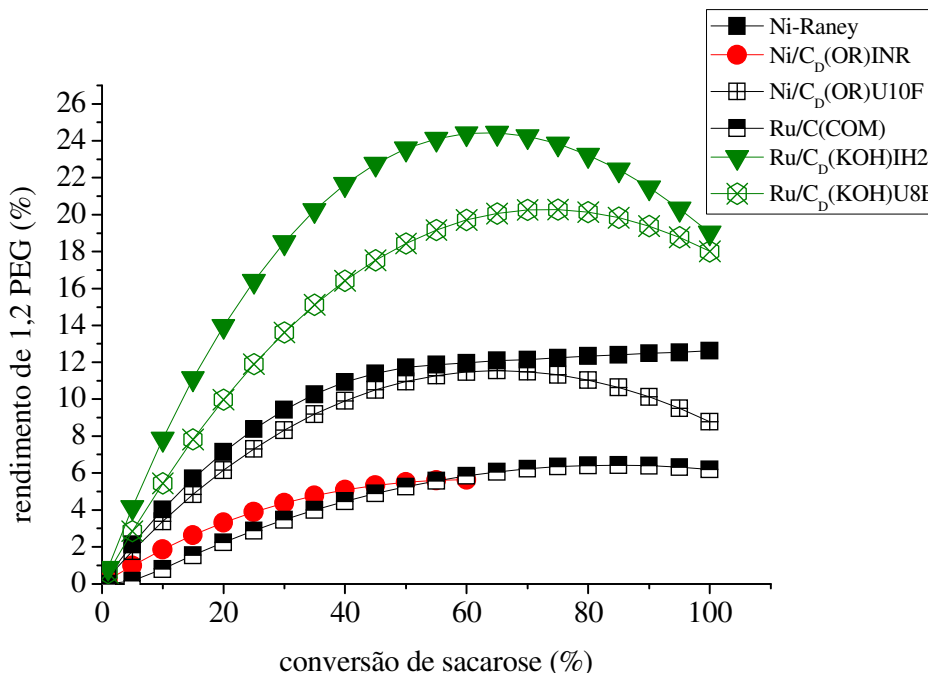


Figura 6.9 – Rendimentos de 1,2 propanodiol (PEG) para catalisadores comerciais e preparados por impregnação incipiente e úmida.

Os resultados indicam que os catalisadores de Ni preparados por impregnação úmida são, em geral, mais ativos e seletivos que os preparados por impregnação incipiente. Em particular, o catalisador Ni/C_D(OR)U10F apresenta uma taxa inicial (26 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})) e rendimentos de 1,2 PEG ($R_{\max} = 12\%$) próximos aos do catalisador comercial de Ni-Raney ($R_{\max} = 13\%$), porém muito mais elevados do que os valores obtidos para ambos os catalisadores de Ni preparados por impregnação incipiente (Tabela A2.1).

A maior atividade pode ser devida à dispersão metálica mais elevada, observada por DRX (Tabela 4.8) para o catalisador Ni/C_D(OR)U8F (17%) preparado por impregnação úmida, com relação ao catalisador Ni/C_D(OR)IH2 (14%) preparado por

impregnação incipiente. Já os rendimentos de 1,2 PEG mais altos podem estar relacionados aos menores teores de cloro nos catalisadores de Ni preparados por impregnação úmida (Tabelas 4.9 e 4.10). A eliminação de cloro parece ocorrer pela transformação do precursor clorado NiCl_2 em hidróxido do metal, conforme indicam os resultados de XPS.

Contudo, cabe observar que a atividade e a seletividade dos catalisadores de Ni preparados por impregnação incipiente talvez possam ser aumentadas através de outros procedimentos de ativação catalítica, como uma calcinação e redução a temperaturas mais elevadas.

Dentre todos os catalisadores comerciais e preparados, os maiores rendimentos de 1,2 PEG são obtidos com o sólido $\text{Ru/C}_D(\text{KOH})\text{IH}_2$ ($R_{\text{max}} = 23 \%$), preparado por impregnação incipiente do suporte tratado com KOH, e que foi reduzido a 473 K (200 °C) sob fluxo de H_2 . No entanto, esse catalisador se mostrou menos ativo (42 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})) que o sólido $\text{Ru/C}_D(\text{KOH})\text{U8B}$ (55 μmol de sacarose/(L.min.g_{cat})) pouco menos seletivo ($R_{\text{max}} = 20 \%$), cujo suporte tratado com KOH foi impregnado por via úmida a pH = 8, tendo sido reduzido em fase líquida com NaBH_4 .

Portanto, os resultados obtidos apontam no sentido de que a impregnação úmida leva a catalisadores de Ru/C seletivos e mais ativos que a impregnação incipiente, provavelmente em razão de uma maior dispersão metálica. Contudo, a impregnação incipiente permite obter catalisadores igualmente seletivos, sendo que, em ambos os casos, o tratamento do suporte com KOH tem um efeito marcante no aumento do rendimento de 1,2 PEG.

6.8 – Conclusões parciais

A hidrogenação da sacarose com catalisadores de Ni/C e Ru/C preparados por impregnação úmida leva à formação dos mesmos produtos obtidos com os sólidos preparados por impregnação incipiente.

O catalisador comercial de Ni-Raney leva a maiores rendimentos de 1,2 PEG que o catalisador comercial de Ru/C(COM), cuja atividade e seletividade são menores que as obtidas com diversos catalisadores de Ni e Ru preparados por impregnação úmida.

Contudo, os maiores rendimentos de 1,2 PEG, entre 16 % e 20 %, são atingidos com os catalisadores de Ru.

O catalisador bimetálico de Ru-Ni/C apresenta uma atividade pouco maior que a do monometálico de Ni/C, porém expressivamente menor que a do catalisador monometálico de Ru/C. Uma vez que os rendimentos de 1,2 PEG são muito próximos para esses catalisadores, a associação Ru-Ni parece não ser interessante nas condições do presente estudo.

O tratamento do suporte de carvão ativado com KOH aumenta a atividade dos catalisadores de Ni/C reduzidos com H₂CO. No entanto, o aumento de atividade é acompanhado por uma diminuição do rendimento de 1,2 PEG. Contrariamente, esse tratamento do suporte diminui a atividade dos catalisadores de Ru/C reduzidos com H₂CO, levando a um discreto aumento do rendimento de 1,2 PEG.

Por sua vez, o aumento do pH de impregnação diminui a taxa inicial de reação dos catalisadores de Ni/C, enquanto um aumento da atividade é observado para os catalisadores de Ru/C. Em ambos os casos, o efeito do aumento do pH de impregnação sobre o rendimento de 1,2 PEG se mostra dependente do tratamento do suporte: a seletividade aumenta no caso do carvão original não tratado, enquanto diminui para o suporte tratado com KOH.

Efeitos do pH de impregnação sobre a seletividade dos catalisadores de Ni/C e Ru/C também são observados para outros produtos de reação, notadamente o sorbitol. Tais efeitos se mostram particularmente dependentes do tratamento do suporte empregado e da redução do catalisador.

A redução em fase líquida dos catalisadores monometálicos de Ni/C e Ru/C, assim como do sólido bimetálico de Ru-Ni/C, empregando-se H₂CO como agente redutor, proporciona um aumento da taxa inicial de reação. Além de aumentar a atividade catalítica, a redução conduz a maiores rendimentos de 1,2 PEG e dos demais produtos de reação.

O agente redutor NaBH₄ leva a catalisadores de Ru/C menos ativos que o agente H₂CO. No entanto os catalisadores reduzidos com NaBH₄ levam a maiores rendimentos de sorbitol, glicerol, MEG e 1,2 PEG, enquanto o agente redutor H₂CO parece aumentar a seletividade do produto 1,3 PEG.

Assim como no caso dos catalisadores de Ru/C preparados por impregnação incipiente, a adição de Ca(OH)_2 ao meio reacional aumenta a taxa inicial de reação de catalisadores de Ru preparados por impregnação úmida. O aumento de atividade é acompanhado por um aumento do rendimento de 1,2 PEG e também do produto sorbitol.

De modo geral, os catalisadores de Ni/C preparados por impregnação úmida são mais ativos e seletivos que os preparados por impregnação incipiente. A impregnação úmida também leva a catalisadores de Ru/C seletivos e mais ativos que a impregnação incipiente. Contudo, a impregnação incipiente permite obter catalisadores igualmente seletivos, sendo que, em ambos os casos, o tratamento do suporte com KOH tem um efeito marcante no aumento do rendimento de 1,2 PEG.

Conclusões Finais e Sugestões

Os resultados obtidos no presente estudo permitiram observar efeitos importantes das condições de preparação sobre o desempenho de catalisadores de Ni e Ru suportados em carvão ativado, destinados à hidrogenólise da sacarose em meio aquoso.

Especificamente, os resultados possibilitaram avaliar efeitos induzidos por diferentes tipos de tratamento do suporte de carvão ativado. Para catalisadores preparados via impregnação incipiente, constatou-se a influência do tratamento de redução dos sólidos sob H_2 . Já no caso de catalisadores preparados via impregnação úmida, verificou-se a existência de efeitos do pH de impregnação, do tratamento de redução em fase líquida e da natureza do agente redutor (formaldeído e $NaBH_4$).

Tratamentos térmicos e químicos aplicados ao suporte dos catalisadores de Ru/C levam a maiores rendimentos de 1,2 propanodiol, com relação ao catalisador suportado no carvão de partida não tratado. Dentre os tratamentos estudados, as maiores atividades e seletividades são obtidas no caso do carvão tratado com solução de KOH.

Os grupos carbonílicos na superfície do suporte diminuem tanto a atividade catalítica quanto a seletividade de 1,2 propanodiol. Por sua vez, os grupos não-carbonílicos conduzem a catalisadores mais ativos e, notadamente no caso das lactonas, a maiores seletividades.

A caracterização do suporte de carvão ativado não tratado e do suporte tratado com KOH possibilitou um melhor conhecimento desses materiais, revelando efeitos induzidos pelo tratamento sobre as características físicas e químicas do material. Alguns efeitos desse tratamento se mostram fortemente dependentes da natureza do carvão ativado de partida.

O tratamento do carvão ativado com KOH não modifica o tamanho de partícula do sólido, mas diminui o volume de poros e a área superficial específica, com maior ou menor intensidade conforme a natureza do carvão de partida.

Tal tratamento do suporte diminui o teor de carbono e aumenta o teor de oxigênio no suporte, levando a uma diminuição da quantidade de grupos fenólicos de

superfície, que é acompanhada por um aumento dos grupos lactonas. Os efeitos do tratamento sobre a quantidade dos grupos carbonílicos de superfície, assim como sobre o ponto de carga zero do carvão ativado, mostram-se dependentes da natureza do carvão ativado de partida.

A caracterização dos catalisadores, juntamente com os resultados da caracterização dos suportes, foi de fundamental importância para a análise dos comportamentos catalíticos na reação de hidrogenólise da sacarose. A utilização de catalisadores comerciais também auxiliou nessa análise, uma vez que serviram de referência para as comparações entre os desempenhos obtidos com os sólidos preparados.

Os resultados da caracterização mostram que a adição do metal ao suporte de carvão ativado diminui a área superficial específica dos sólidos, de forma menos pronunciada no caso dos catalisadores preparados por impregnação úmida, a qual leva a uma maior dispersão metálica que a impregnação incipiente.

O teor de cloro nos catalisadores preparados por impregnação úmida é muito menor que nos catalisadores preparados por impregnação incipiente. A análise química de catalisadores Pd/C e Ru/C, preparados por impregnação incipiente e reduzidos sob H₂, indica a coexistência dos respectivos precursores clorados (PdCl₂ e RuCl₃) com os respectivos metais (Pd⁰ e Ru⁰).

Já nos catalisadores preparados por impregnação úmida, as análises químicas sugerem a coexistência da espécie Ni(OH)₂ e do precursor NiCl₂ nos catalisadores de Ni/C, para os quais não há indícios da formação de Ni⁰ pela redução com formaldeído (H₂CO). Para os catalisadores de Ru/C, os resultados apontam para a coexistência das fases Ru(OH)₃ e RuCl₃ nos sólidos não reduzidos, enquanto a redução com H₂CO ou NaBH₄ parece levar à formação de Ru⁰.

De modo geral, a TPR indica que a impregnação úmida torna o Ru mais facilmente redutível que a impregnação incipiente. Aparentemente, ambos os agentes redutores estudados, H₂CO e NaBH₄, não conseguem reduzir todo o metal sob a forma de Ru(OH)₃ nos catalisadores preparados por impregnação úmida. O agente NaBH₄ parece ser mais efetivo para a redução da fase Ru(OH)₃ que o formaldeído.

Os testes catalíticos realizados evidenciam que a hidrogenação da sacarose com catalisadores de Ru/C leva à formação de sorbitol, cuja evolução da concentração ao

longo da reação é característica dos compostos intermediários em reações químicas do tipo consecutiva. Além do sorbitol e de pequenas quantidades de manitol, ocorre também a formação dos seguintes produtos de hidrogenólise da sacarose: monoetilenoglicol (MEG), glicerol, 1,2 propanodiol (1,2 PEG) e 1,3 propanodiol (1,3 PEG), em quantidades menores.

No caso dos catalisadores preparados por impregnação incipiente, os sólidos à base de metal nobre, Pd/C e Ru/C, apresentam maiores atividades e rendimentos de 1,2 PEG que os catalisadores de Ni/C.

Os catalisadores de Ni/C, Pd/C e Ru/C não reduzidos sob H₂ apresentam atividade catalítica na reação de hidrogenólise da sacarose. A redução sob H₂ produz um aumento significativo do rendimento máximo de 1,2 PEG dos catalisadores de metais nobres Pd/C e Ru/C, contrariamente à diminuição verificada para o catalisador Ni/C.

O tratamento do suporte de carvão ativado com KOH aumenta a seletividade de 1,2 PEG com catalisadores de Ru/C não reduzidos, enquanto diminui as seletividades de sorbitol, glicerol e MEG. Já no caso dos catalisadores de Ru/C reduzidos sob H₂, o tratamento do suporte resulta numa diminuição de atividade, acompanhada por um expressivo aumento do rendimento de 1,2 PEG.

No caso dos catalisadores preparados por impregnação úmida, a associação Ru-Ni parece não ser interessante nas condições do presente estudo, uma vez que a atividade do catalisador bimetálico de Ru-Ni/C é expressivamente menor que a do catalisador monometálico de Ru/C.

Na impregnação úmida, o tratamento do suporte de carvão ativado com KOH aumenta a atividade dos catalisadores de Ni/C reduzidos com H₂CO. No entanto, o aumento de atividade é acompanhado por uma diminuição do rendimento de 1,2 PEG. Contrariamente, esse tratamento do suporte diminui a atividade dos catalisadores de Ru/C reduzidos com H₂CO, levando a um discreto aumento do rendimento de 1,2 PEG.

Por sua vez, o aumento do pH de impregnação diminui a taxa inicial de reação dos catalisadores de Ni/C, enquanto um aumento da atividade é observado para os catalisadores de Ru/C. Em ambos os casos, o efeito do aumento do pH de impregnação sobre o rendimento de 1,2 PEG se mostra dependente do tratamento do suporte: a seletividade aumenta no caso do carvão original não tratado, enquanto diminui para o suporte tratado com KOH.

Efeitos do pH de impregnação sobre a seletividade dos catalisadores de Ni/C e Ru/C também são observados para outros produtos de reação, notadamente o sorbitol.

Tais efeitos se mostram particularmente dependentes do tratamento do suporte empregado e da redução do catalisador.

A redução em fase líquida dos catalisadores monometálicos de Ni/C e Ru/C, assim como do sólido bimetálico de Ru-Ni/C, empregando-se H₂CO como agente redutor, proporciona um aumento da taxa inicial de reação. Além de aumentar a atividade catalítica, a redução conduz a maiores rendimentos de 1,2 PEG e dos demais produtos de reação.

O agente redutor NaBH₄ leva a catalisadores de Ru/C menos ativos que o agente H₂CO. No entanto, os catalisadores reduzidos com NaBH₄ levam a maiores rendimentos de sorbitol, glicerol, MEG e 1,2 PEG, enquanto o agente redutor H₂CO parece aumentar a seletividade do produto 1,3 PEG.

A adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional aumenta a taxa inicial de reação de catalisadores de Ru preparados tanto por impregnação úmida quanto incipiente. O aumento de atividade é acompanhado por um aumento do rendimento de 1,2 PEG e também do produto sorbitol. A adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional leva à deposição desse hidróxido e de CaO sobre a superfície dos catalisadores de Ru/C.

De modo geral, os catalisadores de Ni/C preparados por impregnação úmida são mais ativos e seletivos que os preparados por impregnação incipiente. A impregnação úmida também leva a catalisadores de Ru/C seletivos e mais ativos que a impregnação incipiente. Contudo, a impregnação incipiente permite obter catalisadores igualmente seletivos, sendo que, em ambos os casos, o tratamento do suporte com KOH tem um efeito marcante no aumento do rendimento de 1,2 PEG.

Para a realização de trabalhos futuros, propõe-se um estudo dos efeitos de tratamentos aplicados ao suporte de carvão ativado sobre a dispersão metálica do Ru, empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução HR-TEM.

Sugere-se também um estudo mais aprofundado sobre o tratamento do suporte de carvão ativado com KOH, utilizando-se outros procedimentos, tais como diferentes concentrações dessa base, temperatura e pH, dentre outros. Pode-se também testar outras bases, como por exemplo, NaOH e Ca(OH)₂.

Uma vez que a titulação de Boehm se limita à identificação e quantificação de alguns tipos de grupos funcionais de superfície, a utilização da técnica de FTIR pode ser muito útil para complementar os estudos sobre os efeitos de tais espécies.

A continuidade das pesquisas sobre os efeitos do método de impregnação por via úmida parece ser interessante, pois este método se mostrou bastante promissor para a preparação de catalisadores de Ru. Propõe-se a realização de um estudo com outros agentes redutores, podendo-se citar a hidrazina e o etilenoglicol, que vem sendo muito empregado hoje em dia na preparação de catalisadores.

No caso dos catalisadores de Ni, sugere-se estudar a impregnação do metal por via úmida, mas conduzindo a redução do catalisador sob H_2 em temperaturas mais elevadas. Isso poderá aumentar a atividade catalítica, através de uma redução mais efetiva do precursor $NiCl_2$.

Por fim, propõe-se o desenvolvimento de um estudo sobre os efeitos da adição de bases inorgânicas aos catalisadores de Ru/C. Por exemplo, a adição de KOH ao catalisador pode promover a atividade e a seletividade, assim como observado quando do tratamento do suporte com essa base. Por outro lado, a adição de $Ca(OH)_2$ ao catalisador também poderá levar a um melhor desempenho catalítico, assim como constatado quando esta base é adicionada ao meio reacional. Dessa forma, podem-se diminuir os efeitos corrosivos dessa base, além de tornar desnecessária a sua separação dos produtos de reação.

Referências Bibliográficas

ABREU, C. A. M. *Hydrogénolyse sur catalyseur á base de ruthénium de solutions et de suspension de mono, di et polysaccharides. Aplicacion á la valorisation de la pulpe de betterave déshydratée.* Compiégne (France), Université de Technologie de Compiégne (UTC), 1985. Thèse de Doctorat.

AHMADPOUR, A., DO, D.D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon.* v.34(4), p. 471, 1996.

AKSOYLU, A., FREITAS, M., FIGUEIREDO, J. Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon. I. The effects of support modification and impregnation strategy. *Applied Catalysis A: General.* v.192, p.29, 2000.

ANDREWS, M. A., KLAEREN, S.A. Selective hydrocracking of monosaccharide carbon-carbon single bonds under mild conditions. Ruthenium Hydride Catalyzed formation of glycols. *Journal of American Chemical Society.* v.111, p.4131, 1989.

ARENA, B. I. Brevet Co. Method for hydrogenating aqueous solutions of carbohydrates. Patent: US4380680, 1983.

ARIONO, D., MORAES DE ABREU, C., ROESYADI, A., DECLERCQ, G., ZOULALIAN, A. Hydrogénolyse sur catalyseur solides de solutions de glucose. *Bull. Soc. Chim. France.* v.5, p.703, 1986.

BANSAL, R.P, DONET, J., STOECKLI, H.F. *Active Carbon.* Marcel Dekker, New York, 1988, 482p.

BANU, M., SIVASANKER, S., SANKARANARAYANAN, T.M., VENUVANALINGAM, P. Hydrogenolysis of sorbitol over Ni and Pt loaded on NaY. *Catalysis Communications*. v.12, p.673, 2011.

BARBOSA, C. M. B. M. *Avaliação do Processo de Hidrogenação Catalítica da Sacarose em Presença de Ru Suportado em Zeólita Y*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998, Tese de Doutorado.

BESSON, M., GALLEZOT, P., PERRARD, A., PINEL, C. Active carbons as catalysts for liquid phase reactions. *Catalysis Today*. v.102-103, p.160, 2005.

BIZHANOV, F. B., DROZDOVA, R. B. Studies of the kinetics and mechanism of glucose hydrogenation over ruthenium catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.* v.21(1-2), p.35, 1982.

BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. v.32(5), p.759, 1994.

BOEHM, H.P. Surfaces oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. v.40, p.145, 2001.

BOELHOUWER, C., KORF, D., WATERMAN, H. I. Catalytic hydrogenation of sugars. *Journal Applied Chem.* v.10, p.292, 1960.

CARVALHO, M. C. N. A., PEREZ, C. A., SCHMAL, M. Production of polyalcohol at high-pressure hydrogenation of cane sugar and hydrolyzed amides. *Applied Catalysis A: General*. v.264(1), p.111, 2004.

CASALE, B., GOMEZ, A. M. Catalytic method of hydrogenating glycerol. Patent: US5276181, 1994.

CASTELLÓ, J.M.D.L., AMORÓS, D.C., SOLANO, A.L. Carbon activation with KOH as explored by programmed techniques, and the effects of hydrogen. *Carbon*. v.45, p.2529, 2007.

CASTILLA, C.M. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. v.42(1), p.83, 2004.

CASTILLA, C.M., LÓPEZ, M.V.R., CARRASCO, M. Changes in surface chemistry of activated carbon by wet oxidation. *Carbon*. v.38(14), p.1995, 2000.

CASTILLA, C.M., LÓPEZ, M.V.R., CARRASCO, M., HÓDAR, F.J.M., UTRILLA, J.R. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon*. v.36(1-2), p.145, 1997.

CHOPADE, S.; MILLER, D.; JACKSON, J.; WERPYP, T.; FRYE, J. Jr.; ZACHER, A. Catalysts and process for hydrogenolysis of sugar alcohols to polyols. Patent: US6291725, 2001.

CHIU, C. W., DASARI, M. A., SUPPES G. J., SUTTERLIN, W. R. Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. *AIChE Journal*. v.52(10), p.3543, 2006.

CLARK, I., T. Hydrogenolysis of Sorbitol. *Ind. Eng. Chem*. v.50, p.1125, 1958.

CREZEE, E., HOFFER, B. W., BERGER, R. J., MAKKEE, M., KAPTEDN, F., MOULIJN, J. A. Three-phase hydrogenation of d-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst – mass transfer and kinetics. *Applied Catalysis A: General*. v.251(1), p.1, 2003.

CYBULSKY, A., KUSTER, B. F. M., MARIN, G. B. The kinetics of the molybdate-catalysed epimerization of D-glucose and D-mannose in aqueous solutions. *Journal of Catalysis*. v.68(1), p.87, 1991.

DASARI, M. A. *Catalytic Conversion of glycerol and sugar alcohols to value-added products*. Missouri, United States of America. University of Missouri-Columbia. Thesis of Doctor of Philosophy (Chemical Engineering), 2006.

DÉCHAMP, N., GAMEZ, A., PERRARD, A., GALLEZOT, P. Kinetics of glucose hydrogenation in a trickle-bed reactor. *Catalysis Today*. v.24, p.29, 1995.

FRAGA, M.A. *Preparação, Caracterização e Avaliação de Catalisadores Heterogêneos á base de Pt na Hidrogenação Enantiosseletiva do Piruvato de Metila em presença de Cinconidina*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2000, Tese de Doutorado.

FURIKADO, I., MIYAZAWA, T., KOSO, S., SHIMAO, A., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K. Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen. *Green Chem*. v.9(6), p. 582, 2007.

GALLEZOT, P., NICOLAUS, N., FLÉCHE, G., FUERTES, P., PERRARD, A. Glucose Hydrogenation on Ruthenium Catalysts in a Trickle-Bed Reactor. *Journal of Catalysis*. v.180(1), p.51, 1998.

GERMAIN, A. H., WAUTERS, M. L., L'HOMME, G. A., LEFEBVRE, A. G. Obtaining intrinsic Kinetic data using a micro trickle bed reactor: The Hydrogenation of glucose on supported ruthenium. *Stud. Surf. Sci. Catal.* v.7, p.1492, 1981.

HAAS, T., JAEGER, B., WEBER, R.; MITCHELL, S. F; KING, C. F. New diol processes: 1,3-propanediol and 1,4-butanediol. *Applied Catalysis A: General*. v. 280(1), p.83, 2005.

HOFFER, B.W., CREZEE, E., MOOIJMAN, P.R.M., VAN LANGEVELD, A.D., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A. Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of D-glucose. *Catalysis Today*. v.79-80, p.35, 2003.

JINXIANG, L., LIXIN, Y., SHIUYING, G., LIJUAN, H., RENYUAN, T., DONGBAI, L. Characterization of Supported Ruthenium Catalysts by Thermal Analysis. *Termochimica Acta*. v.123, p.127, 1988.

KAWI S., LIU S. Y., SHEN S.C. Catalytic decomposition and reduction of N₂O on Ru/MCM-41 catalyst. *Catalysis Today*. n.68, p.237, 2001.

KOWALCZYK, Z., SLAWOMIR, J., RARÓG, W., ZIELINSKI, J., PIELASZEK, J., PRESZ, A. Carbon supported ruthenium catalyst for the synthesis of ammonia. The effect of the carbon support and barium promoter on the performance. . *Applied Catalysis A: General*. v.184, p.95, 1999.

LAHAYE, J. The chemistry of carbon surfaces. *Fuel*. v.77(6), p.543, 1997.

LOPES, P. P. *Estudos da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO no sistema eletrocatalítico Pt-Ru/C*. São Carlos (SP), Universidade de São Paulo, 2009. Dissertação de Mestrado.

LUO, G., YAN, S., QIAO, M., ZHUANG, J., FAN, K. Effect of tin on Ru-B/ γ -Al₂O₃ catalysts for the hydrogenation of ethyl lactate to 1,2-propanediol. *Applied Catal. A: General*. v.275(1-2), p.95, 2004.

MAKKEE, M., KIEBOOM, A. P.G., VAN BEKKUN, H. Hydrogenation of D-fructose and D-fructose/D-glucose mixture. *Carbohydrate Research*. v.138, p.225, 1985.

MARIS, E. P. *Hydrogenolysis of Polyols on Supported Transition Metal Catalysts*. Virginia, United States of America. University of Virginia. Thesis of Doctor of Philosophy (Chemical Engineering), 2007.

MARSH, H., WYNNE, W.F.K.J. Surface properties of carbon - I. The effect of activated diffusion in the determination of surface area. *Carbon*. v.1(3), p.269, 1964.

MAZZIERI, V., COLOMA-PASCUAL, F., GONZÁLEZ, M., L'ARGENTIERE, P., FÍGOLI, N. Preparation of Ru/Al₂O₃ catalysts from RuCl₃. *Reaction Kinet. Catal. Lett.* v. 76, n.1, p.53, 2002.

MIKKOLA, J. Y. R. J. P., VAINIO, H., SJOHOLM, R., OLLONQVIST, T., VAYRYNEN, J. Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol. *Applied Catalysis A: General*. v.196(1), p.143, 2000.

MIKKOLA, J. P., SALMI, T. Three-phase catalytic hydrogenation of xylose to xylitol-prolonging the catalyst activity by means of on-line ultrasonic treatment. *Catalysis Today*. v.64(3-4), p.271, 2001.

MIYAZAWA, T., KOSO, S., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. *Applied Catalysis A: General*. v.329, p.30, 2007.

MONTASSIER, C., GIRAUD, D., BARBIER, J., BOITIAUX, J. P. Transformation de polyols par catalyse hétérogène en phase liquide sur les métax. *Bull. de la Soc. Chim. de France*. v.2, p.148, 1989.

MONTASSIER, C., DUMAS, J. M., GRANGER, P., BARBIER, J. Deactivation of supported copper based catalysts during polyol conversion in aqueous phase. *Applied Catalysis A: General*. v.121, p.231, 1995.

MULLER, P., RIMMELIN, P., HINDERMANN, J. P., KIEFFER, R., KIENNEMANN, A. Transformation of sugar into glycols on a 5 % Ru/C catalyst. *Stud. Surf. Sci.* v.59, p.244, 1991.

NATTA, G., FIGAMONTI, R., BEATI, E. Gewinnung von Glycerin un Glykolen durch Hydrierung von Kohlenhydraten. *Ber. Dtsch Chem. Ges.* v.76, p.641, 1943.

OLIVIERO, L., BARBIER, J., DUPREZ, D., GUERRERO RUIZ, A., BAEZA, B.B., RODRIGUEZ-RAMOS, I. Catalytic wet air oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru-CeO₂/C catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental.* v.25, p.267, 2000.

PEREIRA, M.F.R., ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J.L. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. II. Kinetic modelling. *Applied Catalysis A: General.* v.196, p.43, 2000.

PUENTE, G.L., PIS, J.J., MENÉNDEZ, J.A., GRANGE, P. Thermal stability functions in activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* v.43, p.125, 1997.

RADOVIC, L.R., SILVA, I.E., UME, J.L., MENÉNDEZ, J.A., LÉON, L.C., SCARONI, A.W. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon.* v.35(9), p.1339, 1997.

REINOSO, F.R. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon.* v.38(3), p.159, 1998.

REINOSO, F.R., SABIO, M.M. Textural and chemical of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science.* v.76-77, p.271, 1998.

ROTH C., MARTZ N., FUESS H. Characterization of different Pt-Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* n. 3, p. 315, 2001.

SABADIE, J., BARTHOMEUF, D., CHARCOSSET, H., DESCOTES, G. Hydrogénolyse Catalytique d'oligosaccharides. *Bull. de la Soc. Chim. de France*. v.7-8, p.288, 1981.

SALAME, I.I., BANDOSZ, T.J. Surface Chemistry of Activated Carbon: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.240, p.252, 2001.

SCHLAF, M. Selective deoxygenation of sugar polyols to α - ω diols and other oxygen content reduced materials — a new challenge to homogeneous ionic hydrogenation and hydrogenolysis catalysis. *Dalton Transactions*. v.39, p. 4645, 2006.

SILVA, L. M. S., ÓRFÃO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. Formation of two metal phases in the preparation of activated carbon-supported nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*. v.209, p.145, 2001.

SILVA, A. O. S. *Síntese e caracterização de catalisadores de Ferro e Cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-15 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos*. Natal (RN): Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004, Tese de Doutorado.

SOHOUNLOQUE, D. K., MONTASSIER, C., BARBIER, J. Catalytic Hydrogenolysis of Sorbitol. *React. Kinet. Catal. Letter*. v.22(3-4), p.391, 1983.

STRELKO, V., MALIK, D.J. Characterization and Metal Sorptive Properties of Oxidized Active Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.250, p.213, 2002.

SUN, J., LIU, H. Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts. *Green Chemistry*. v.13, p.135, 2011.

SUPPINO, R. S. *Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/CeO₂: efeitos do método de impregnação e da adição de solventes ao meio reacional em fase líquida*. Campinas (SP), Universidade Estadual de Campinas, 2010. Dissertação de Mestrado.

TERZYK, A.P., RYCHLICKI, G., BINIAK, S., LUKASZEWICZ, J.P. New correlations between the composition of the surface layer of carbon and its physicochemical properties exposed while paracetamol is adsorbed at different temperatures and pH. *Colloid and Interface Science*. v.257, p.13, 2003.

TUREK, F., CHAKRABARTI, R. K., LANGE, R., GEIKE, R., FLOCK, W. On the experimental study and scale-up of three-phase catalytic reactors: Hydrogenation of glucose on nickel catalyst. *Chemical Engineering Science*. v.38(2), p.275, 1983.

VAN GORP, K., BOERMAN, E., CAVENAGHI, C. V., BERBEN, P. H. Catalytic hydrogenation of fine chemicals: sorbitol production. *Catalysis Today*. v.52(2-3), p.349, 1999.

VAN LING, G., DRIESSEN, A. J., PIET, A. C., VLUGTER, J. C. Continuous Production of Glycerol by Catalytic High Pressure Hydrogenolysis of Sucrose. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* v.9(2), p.210, 1970.

ZANUTELO, C. *Influência do Tratamento Aplicado ao Suporte sobre o Desempenho de Catalisadores de Ru/C para a Hidrogenação Parcial do Benzeno em Fase Líquida*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2009, Dissertação de Mestrado.

ZANUTELO, C., LANDERS, R., CARVALHO, W.A., COBO, A.J.G. Carbon support treatment effect on Ru/C catalyst performance for benzene partial hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*. v.409-410, p.174, 2011.

ZHU, H., HAN, W., LIU, H. Influence of oxidation on heat-treated activated carbon support properties and metallic dispersion of Ru/C catalyst. *Catalysis Letters*. v.115, p.13, 2007.

ZONETTI P. C. *Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Ru/CeO₂: Efeitos do Tratamento Térmico*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2003. Dissertação de Mestrado.

APÊNDICE I

CATALISADORES PREPARADOS VIA IMPREGNAÇÃO INCIPIENTE

I.A - EFEITOS PARA IMPREGNAÇÃO INCIPIENTE SUPORTE C_x

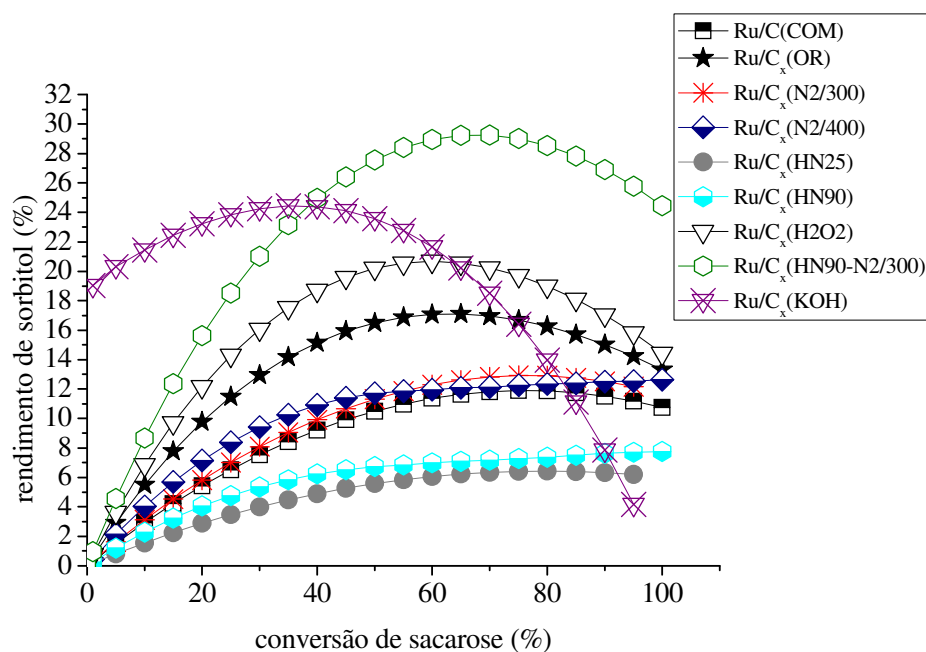


Figura A1.1 – Rendimento de sorbitol ao longo da reação para os catalisadores de Ru/C_x.

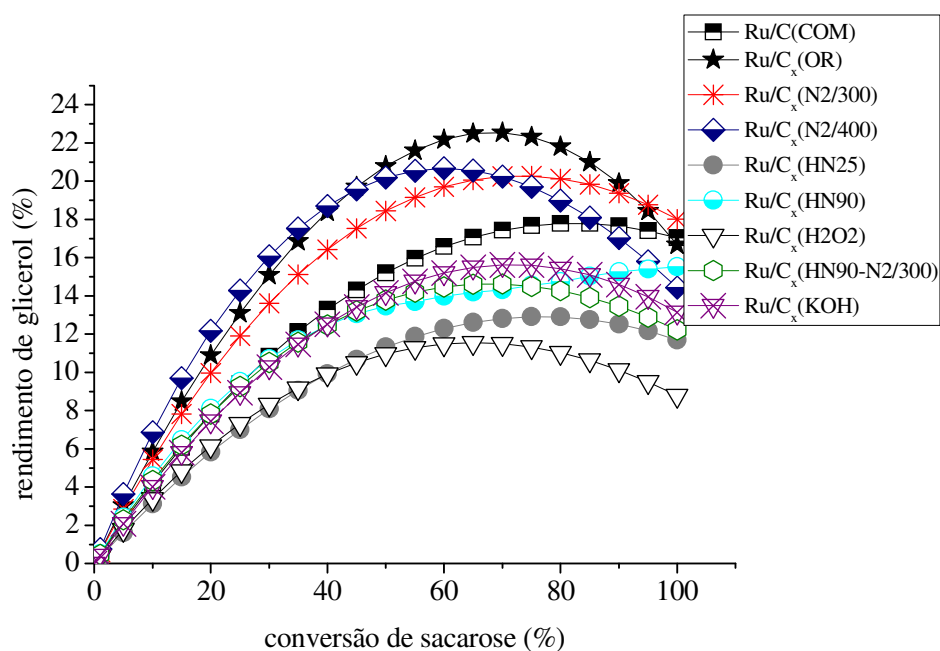


Figura A1.2 – Rendimento de glicerol ao longo da reação para os catalisadores de Ru/C_x.

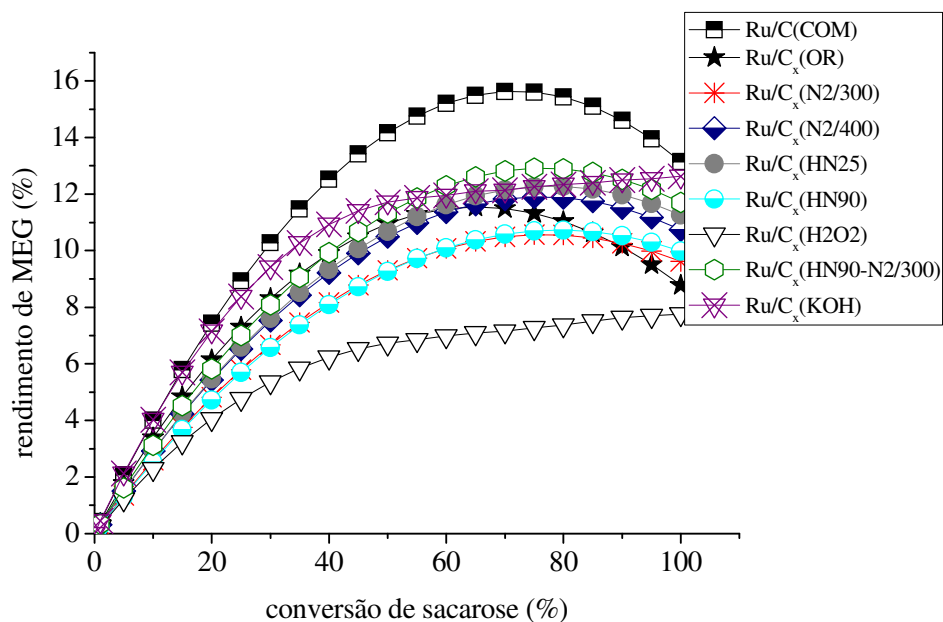


Figura A1.3 – Rendimento de etilenoglicol ao longo da reação para os catalisadores de Ru/C_x.

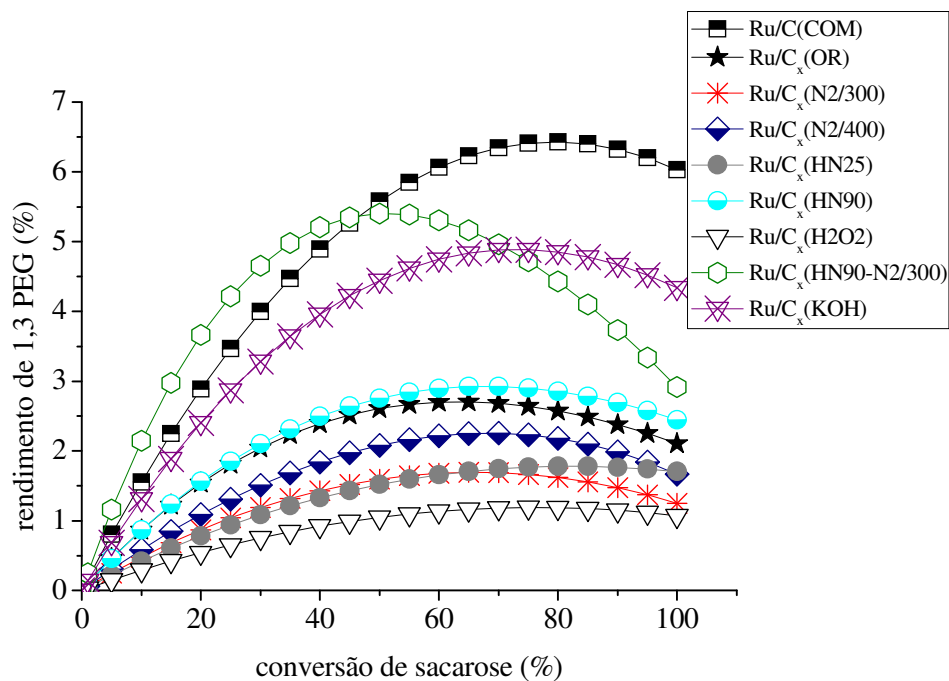


Figura A1.4 – Rendimento de 1,3 propanodiol ao longo da reação para os catalisadores de Ru/C_x.

Tabela A1.5 - Desempenhos dos catalisadores preparados por impregnação incipiente para os produtos sorbitol, glicerol, etilenoglicol e 1,3 propanodiol.

Catalisador	$R_{\text{máx}}$ (%)				$X_{\text{máx}}$ (%)			
	SORB.	GLI	MEG	1,3PG	SORB.	GLI	MEG	1,3PG
Ru/C(COM)	13	18	13	6	80	80	60	80
Ru/C _x (OR)	15	22	11	2,5	70	70	65	60
Ru/C _x (N2/300)	10	17	9	1,5	100	80	85	60
Ru/C _x (N2/400)	11	20	12	2	100	60	80	70
Ru/C _x (HN25)	5	12	11	1,5	100	80	75	100
Ru/C _x (HN90)	6	15	10	2,5	100	100	80	75
Ru/C _x (H2O2)	19	11	7	1	60	60	100	100
Ru/C _x (HN90-N2/300)	29	14	12	5,5	70	65	85	50
Ru/C _x (KOH)	24	15	13	4,5	40	70	100	85

$R_{\text{máx}}$ = rendimento máximo; $X_{\text{máx}}$ = conversão de sacarose; **SORB** = sorbitol; **GLI** = glicerol; **MEG** = etilenoglicol; **1,3 PG** = 1,3 propanodiol.

APÊNDICE II

II.A - EFEITOS PARA IMPREGNAÇÃO INCIPIENTE – SUPORTE C_D

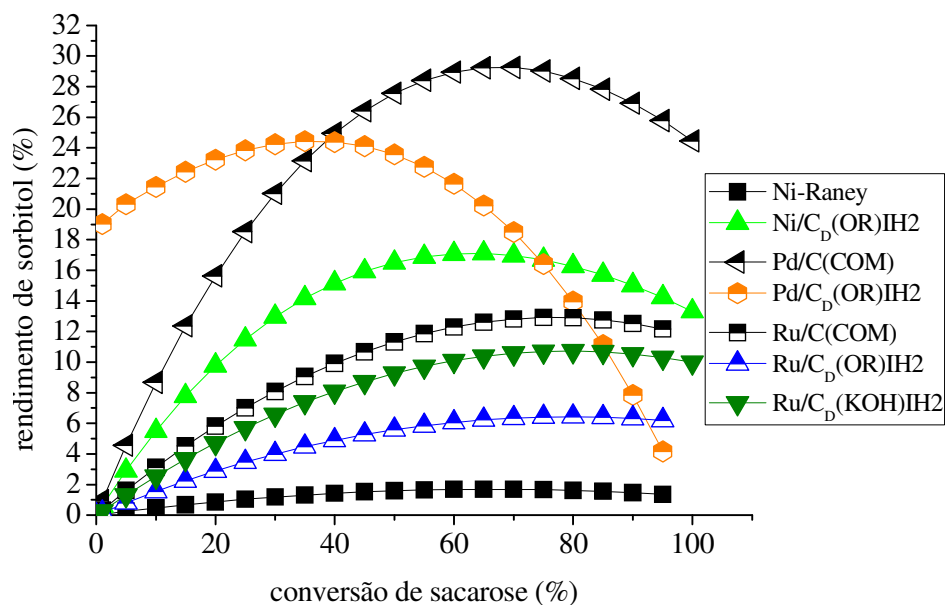


Figura A2.1 – Rendimento de sorbitol com catalisadores comerciais e preparados por impregnação do suporte C_D (reduzidos sob H₂).

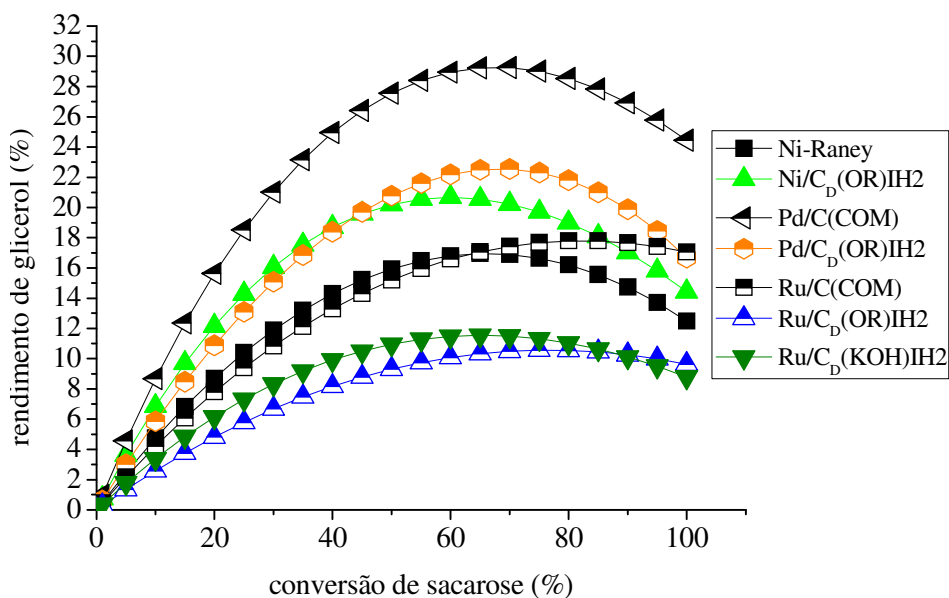


Figura A2.2 – Rendimento de glicerol com catalisadores comerciais e preparados por impregnação do suporte C_D (reduzidos sob H₂).

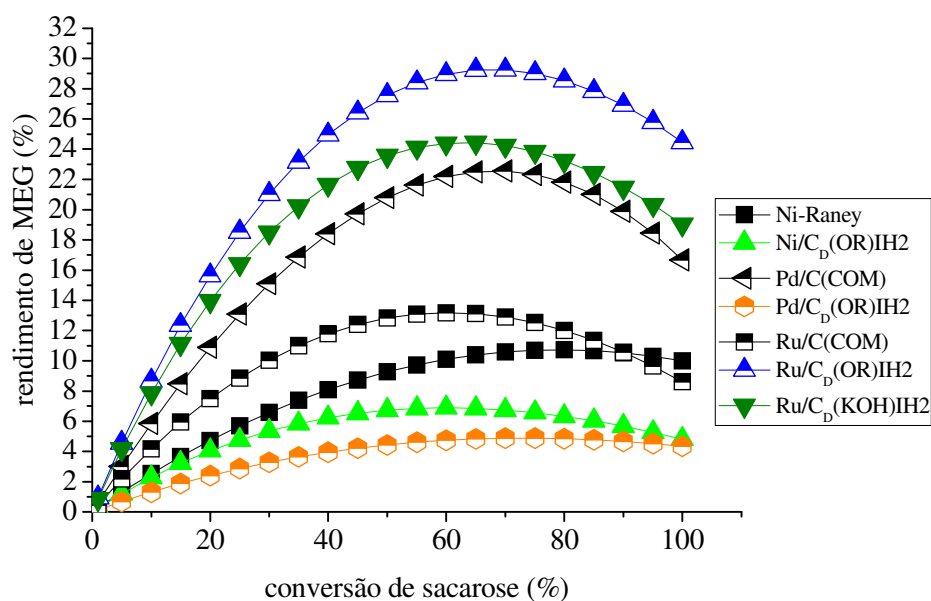


Figura A2.3 – Rendimento de etilenoglicol com catalisadores comerciais e preparados por impregnação do suporte C_D (reduzidos sob H₂).

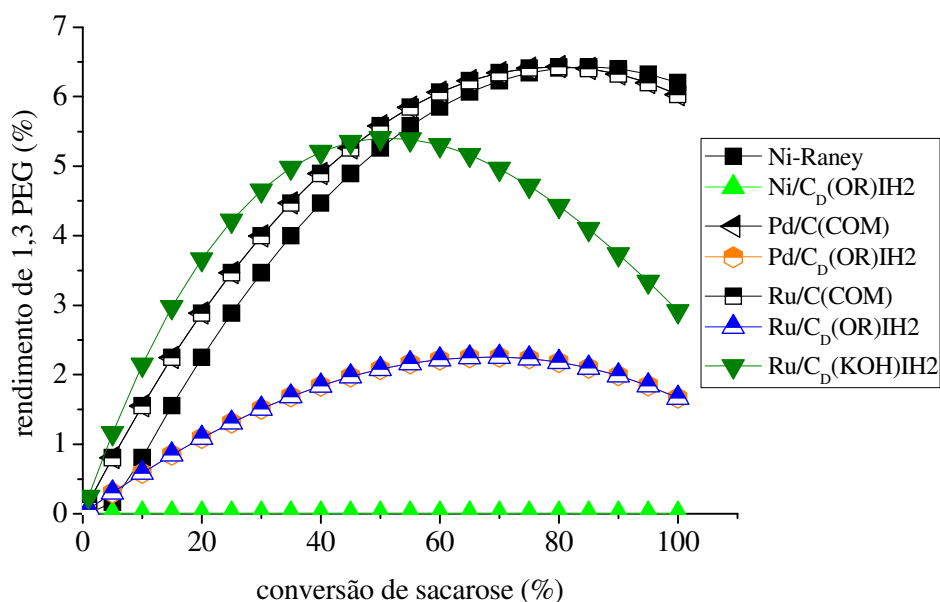


Figura A2.4 – Rendimento de 1,3 propanodiol com catalisadores comerciais e preparados por impregnação do suporte C_D (reduzidos sob H₂).

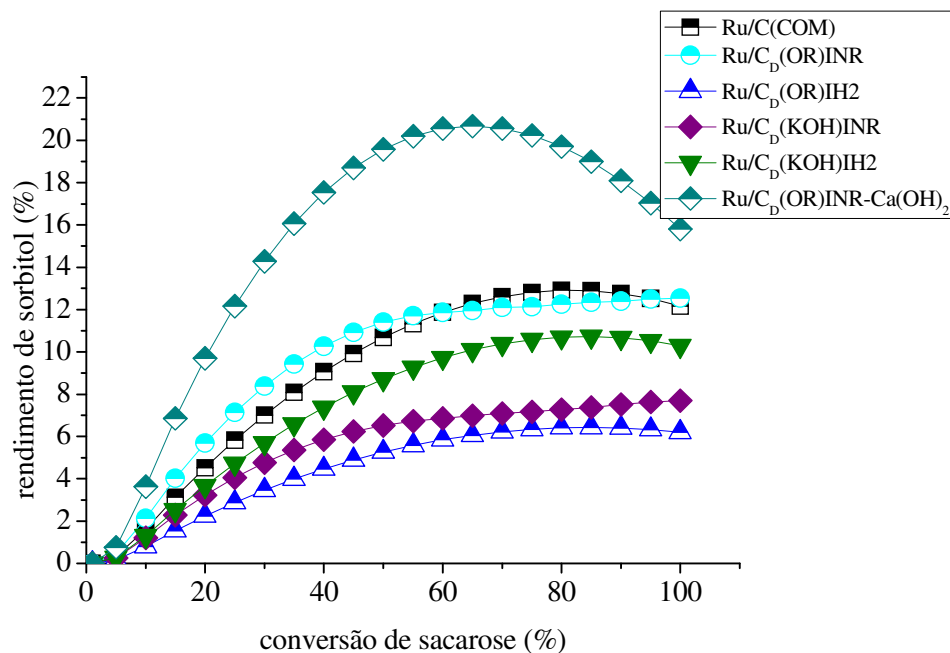


Figura A2.5 – Rendimento de sorbitol com catalisadores preparados por impregnação do suporte C_D (não reduzidos e reduzidos sob H₂).

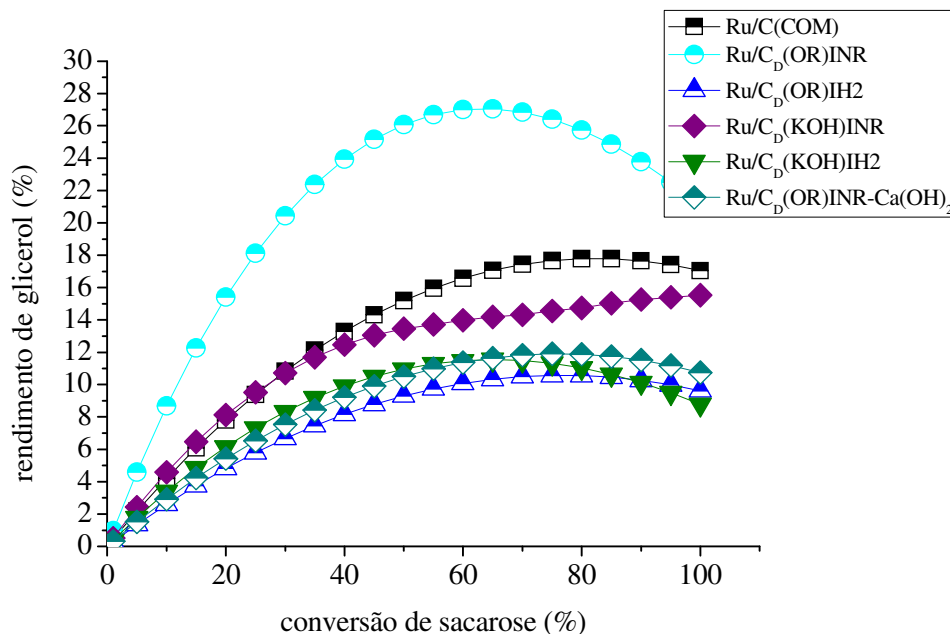


Figura A2.6 – Rendimento de glicerol com catalisadores preparados por impregnação do suporte C_D (não reduzidos e reduzidos sob H₂).

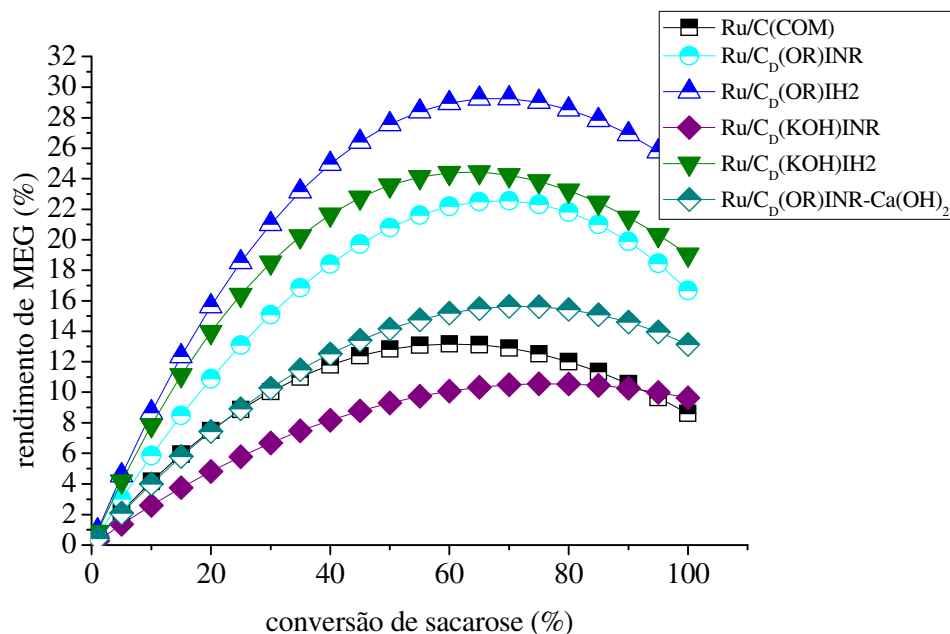


Figura A2.7– Rendimento de etilenoglicol com catalisadores preparados por impregnação do suporte C_D (não reduzidos e reduzidos sob H₂).

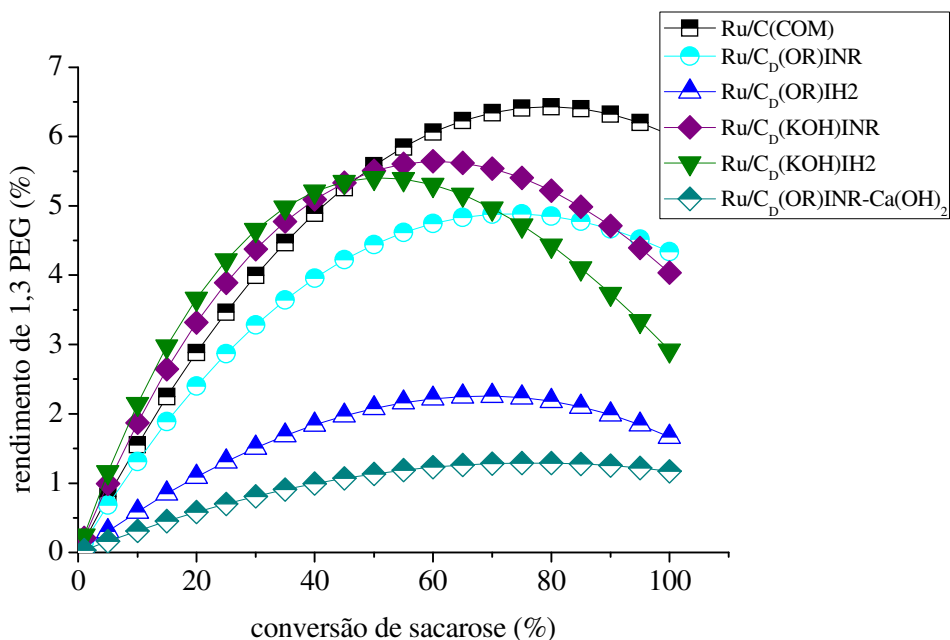


Figura A2.8– Rendimento de 1,3 propanodiol com catalisadores preparados por impregnação do suporte C_D (não reduzidos e reduzidos sob H₂).

Tabela A2.1 – Rendimentos máximos (R_{\max}) e conversões no R_{\max} para os catalisadores preparados por impregnação incipiente do suporte C_D

Catalisador	R_{\max} (%)				X_{\max} (%)			
	SOR	GLI	MEG	1,3P	SOR	GLI	MEG	1,3P
Ni-Raney	2	17	11	6,5	75	65	75	85
Ni/ C_D (OR)INR	12	17	5	0	65	65	55	60
Ni/ C_D (OR)IH2	17	21	7	0	65	60	60	65
Pd/C(COM)	29	29	23	6,5	70	70	70	80
Pd/ C_D (OR)INR	17	13	12	1,7	35	75	65	65
Pd/ C_D (OR)IH2	24	23	5	2,3	35	70	75	70
Ru/C(COM)	13	18	13	6	80	80	60	80
Ru/ C_D (OR)INR	13	27	23	5	100	65	70	70
Ru/ C_D (OR)IH2	7	11	29	2,3	80	75	70	70
Ru/ C_D (OR)INR*	21	12	16	1,4	60	75	65	75
Ru/ C_D (KOH)INR	8	16	11	5,6	100	100	75	60
Ru/ C_D (KOH)IH2	11	11,5	24	6,0	80	65	65	50

R_{\max} = rendimento máximo; X_{\max} = conversão de sacarose; **SOR** = sorbitol; **GLI** = glicerol; **MEG** = etilenoglicol; **1,3P** = 1,3 propanodiol (PEG); *adição de $Ca(OH)_2$ ao meio reacional

APÊNDICE III

III.A – EFEITOS PARA IMPREGNAÇÃO ÚMIDA – SUPORTE C_D

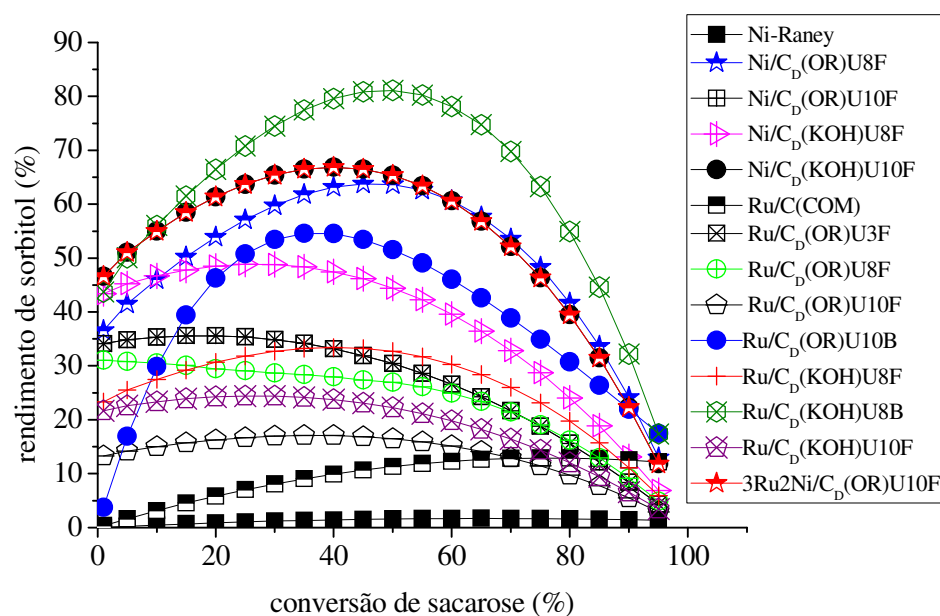


Figura A3.1 – Rendimento de sorbitol com catalisadores comerciais e preparados por impregnação úmida do suporte C_D (reduzidos em fase líquida).

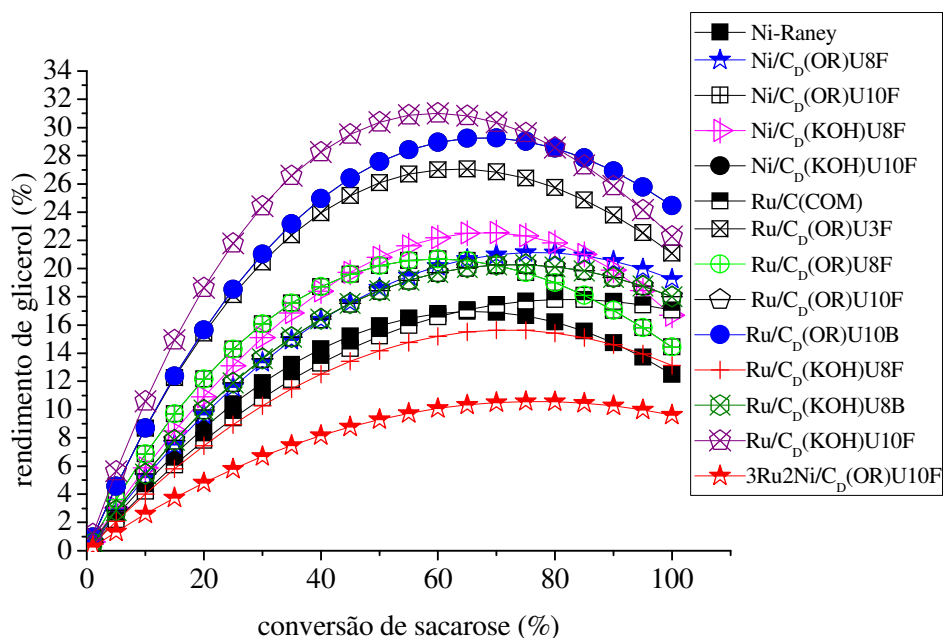


Figura A3.2 – Rendimento de glicerol com catalisadores comerciais e preparados por impregnação úmida do suporte C_D (reduzidos em fase líquida).

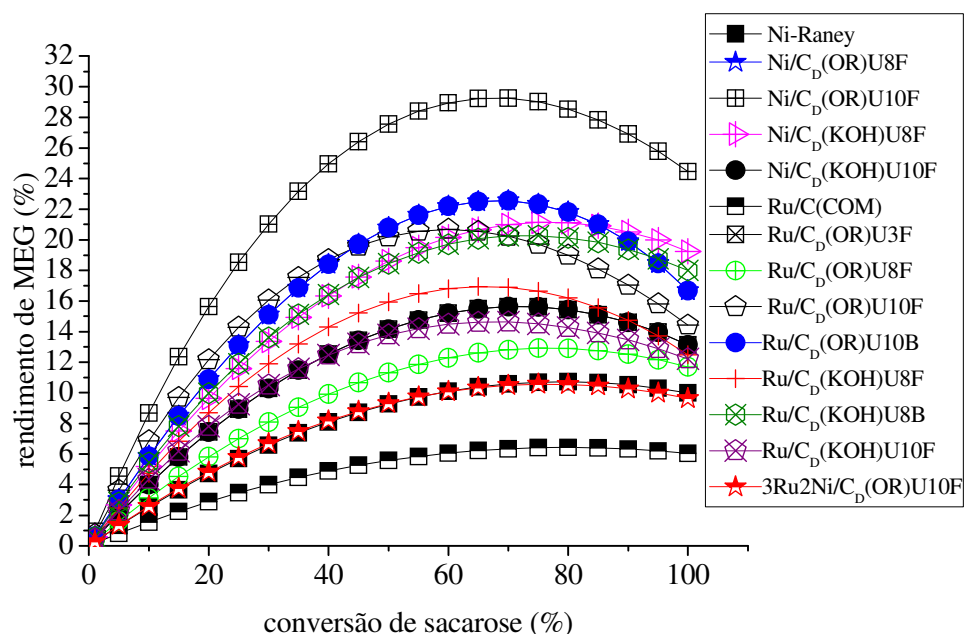


Figura A3.3 – Rendimento de etilenoglicol com catalisadores comerciais e preparados por impregnação úmida do suporte C_D (reduzidos em fase líquida).

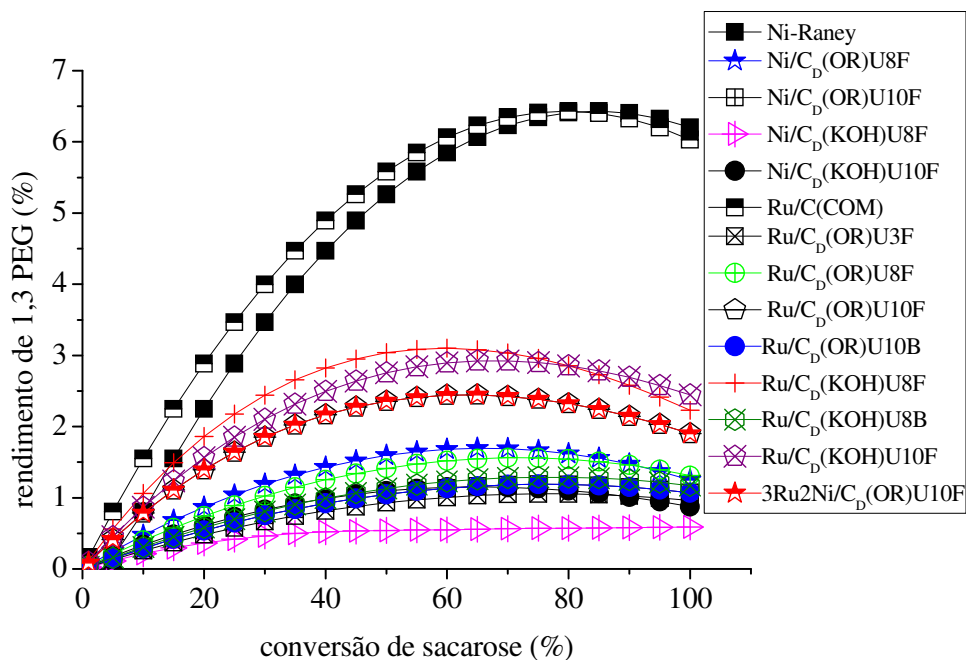


Figura A3.4 – Rendimento de 1,3 propanodiol com catalisadores comerciais e preparados por impregnação úmida do suporte C_D (reduzidos em fase líquida).

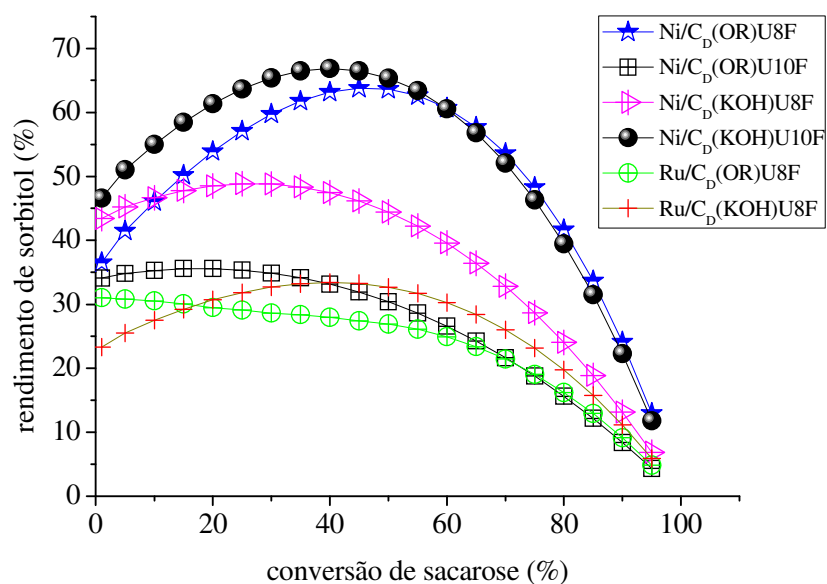


Figura A3.5 – Efeito do tratamento do suporte com KOH sobre o rendimento de sorbitol para os catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

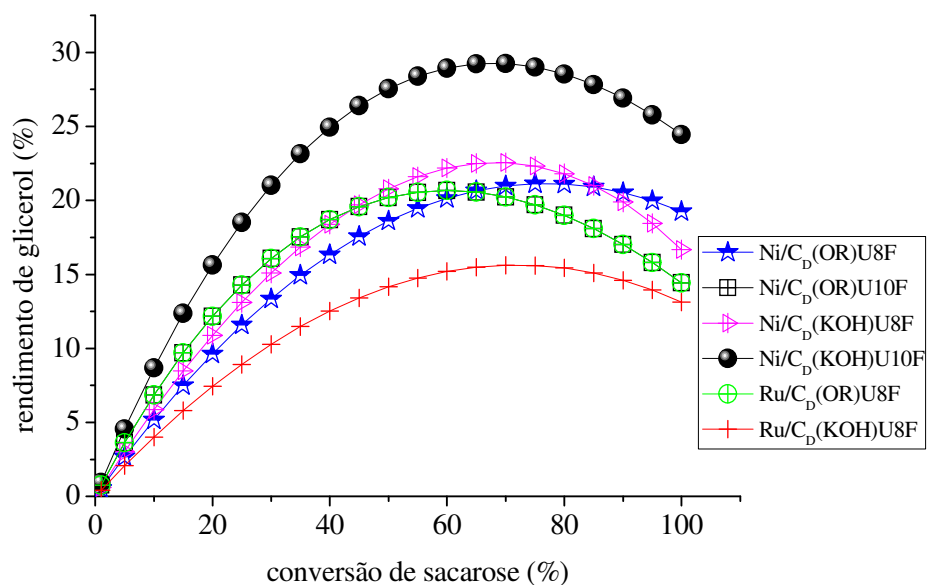


Figura A3.6 - Efeito do tratamento do suporte com KOH sobre o rendimento de glicerol para os catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

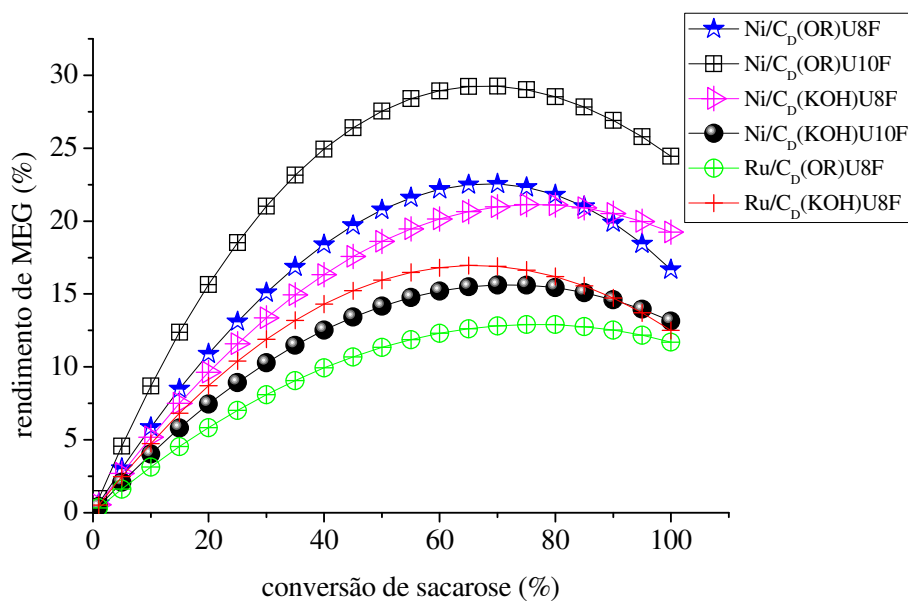


Figura A3.7 – Efeito do tratamento do suporte com KOH sobre o rendimento de etilenoglicol para os catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

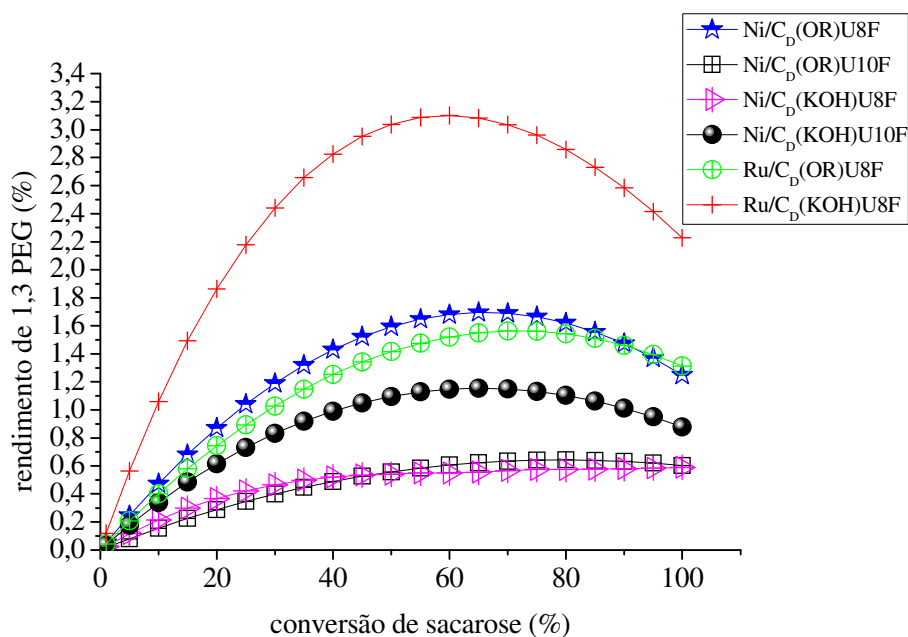


Figura A3.8 – Efeito do tratamento do suporte com KOH sobre o rendimento de 1,3 propanodiol para os catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

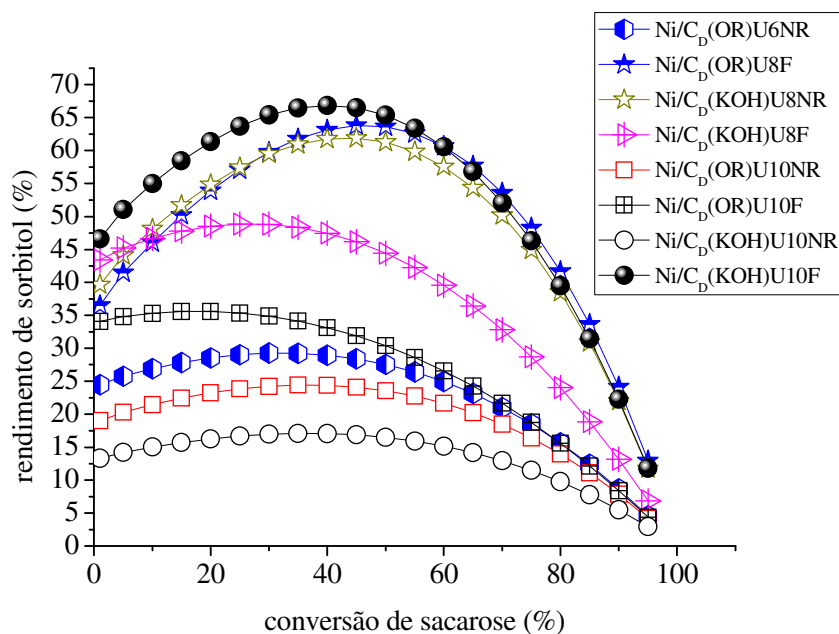


Figura A3.9 – Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de sorbitol para os catalisadores de Ni/C_D preparados por impregnação úmida.

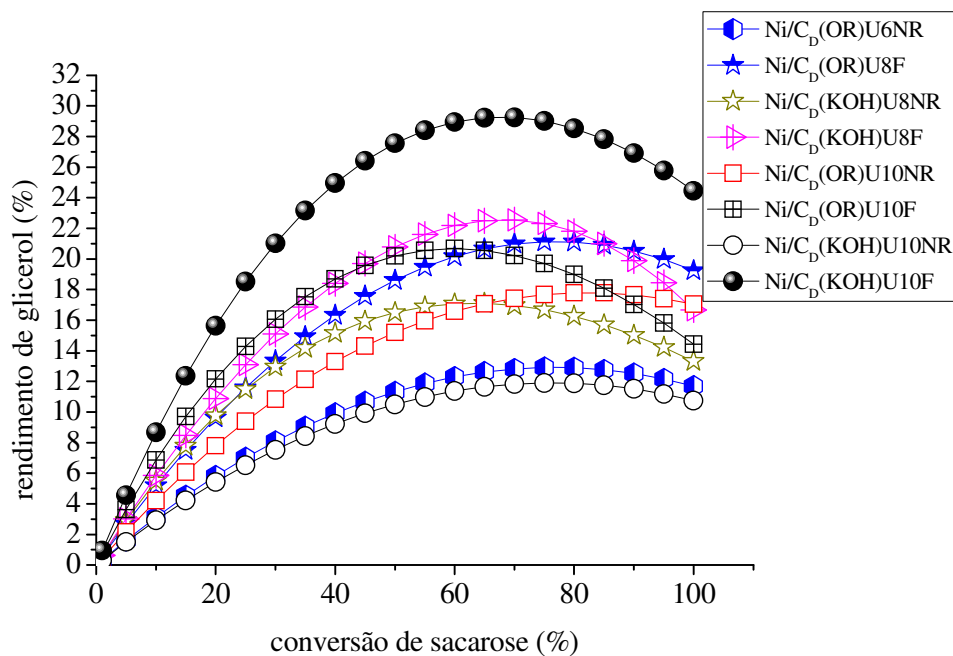


Figura A3.10 – Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de glicerol para os catalisadores de Ni/C_D preparados por impregnação úmida.

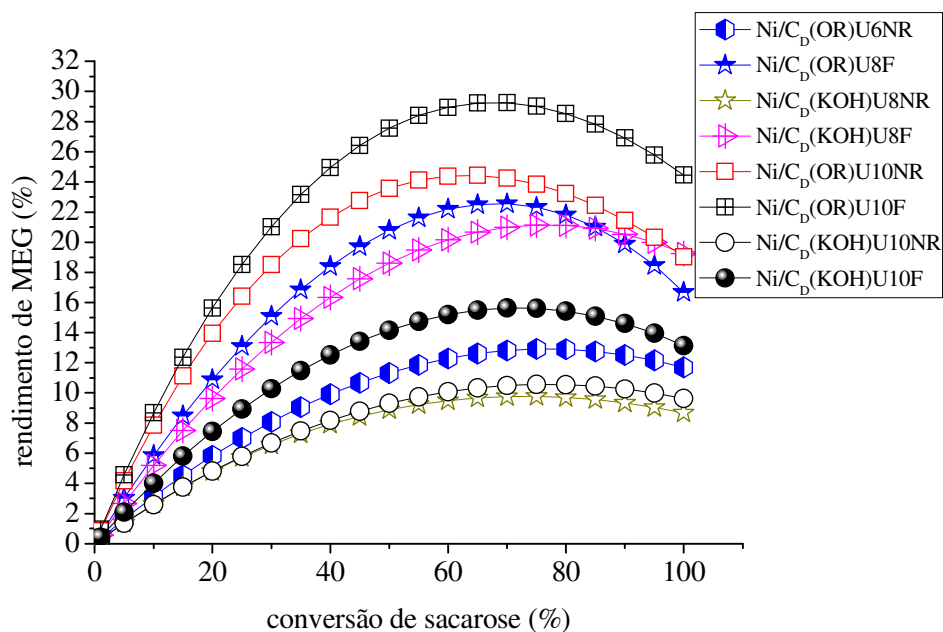


Figura A3.11 – Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de etilenoglicol para os catalisadores de Ni/C_D preparados por impregnação úmida.

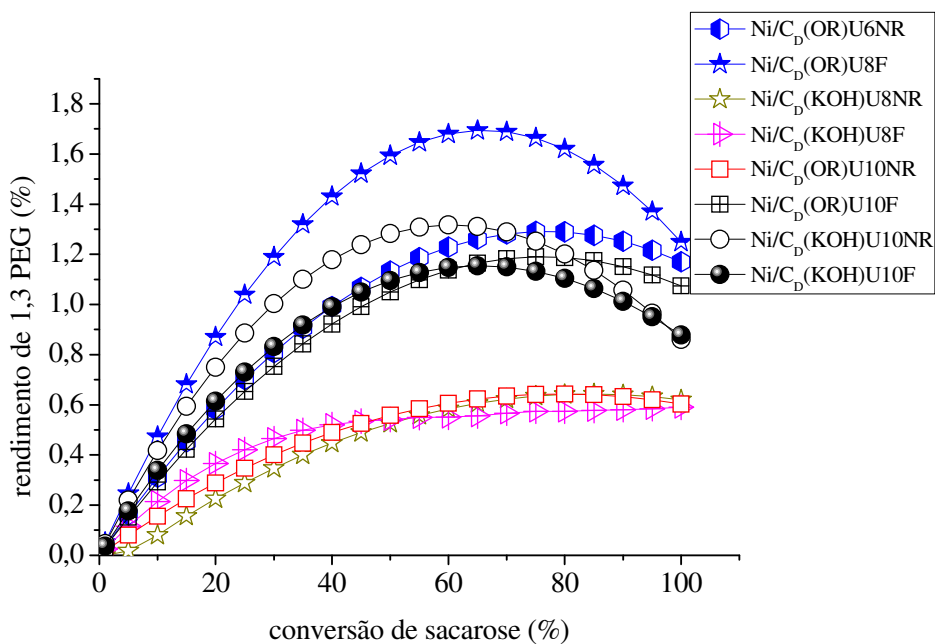


Figura A3.12 – Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de 1,3 propanodiol para os catalisadores de Ni/C_D preparados por impregnação úmida.

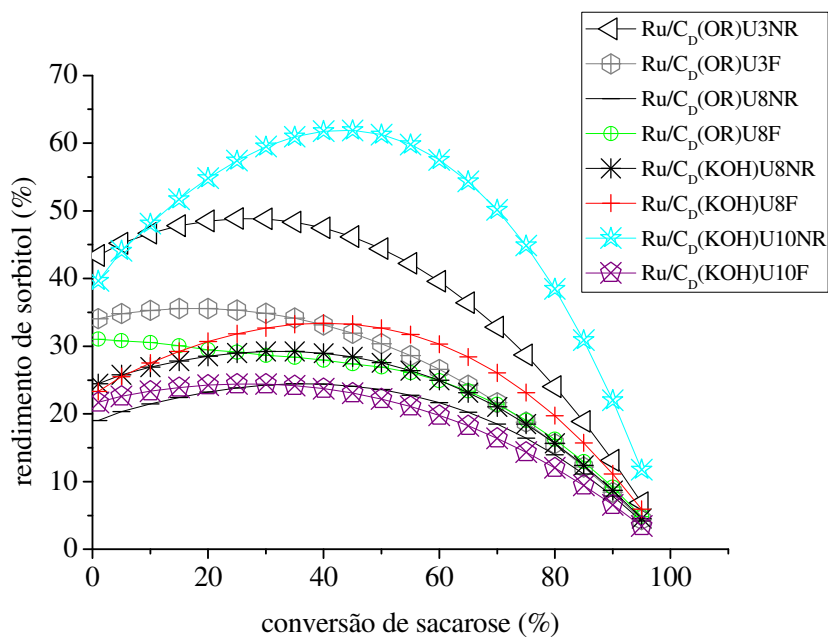


Figura A3.13 – Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de sorbitol para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

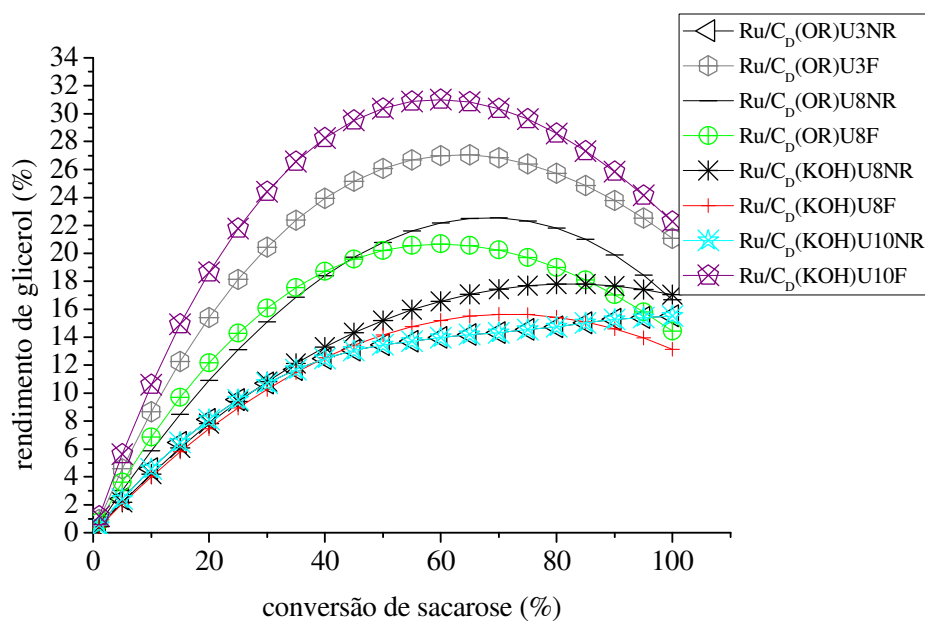


Figura A3.14 – Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de glicerol para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

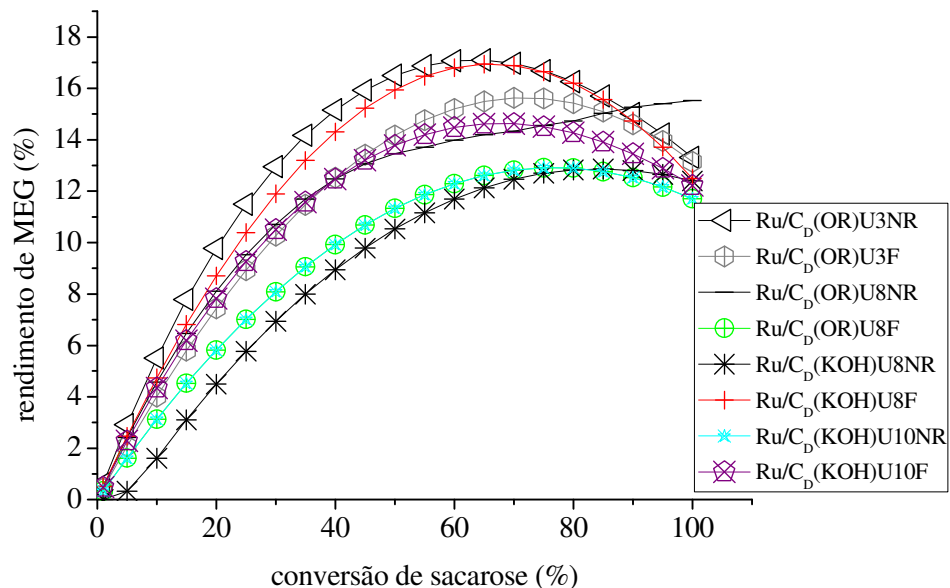


Figura A3.15 – Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de etilenoglicol para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

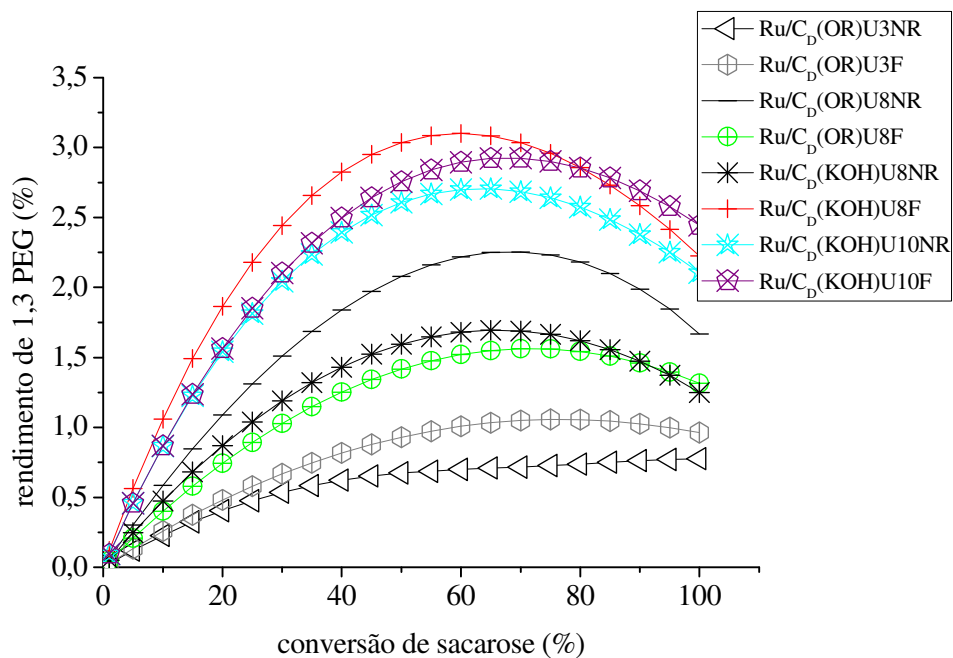


Figura A3.16 – Efeito do pH de impregnação sobre o rendimento de 1,3 propanodiol para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

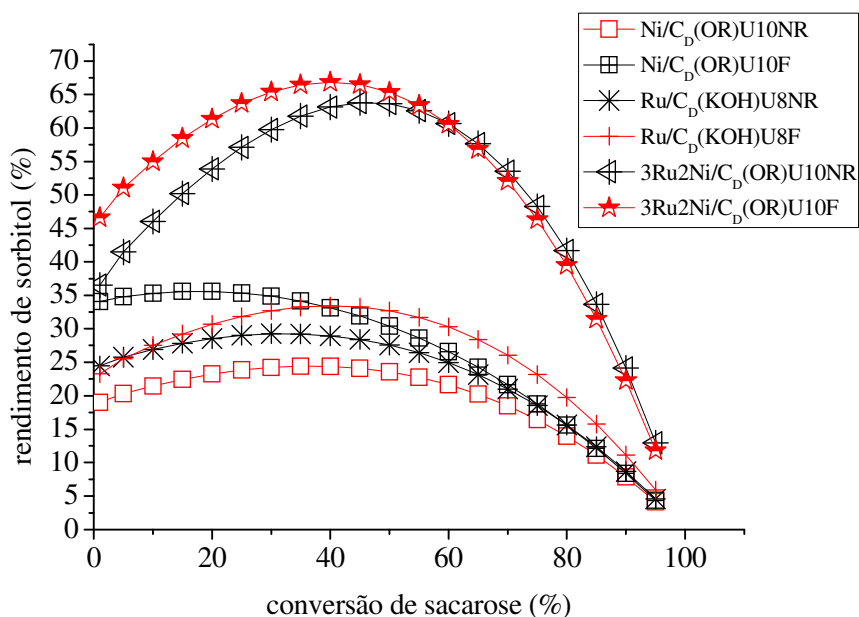


Figura A3.17 – Efeito da redução sobre o rendimento de sorbitol para catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

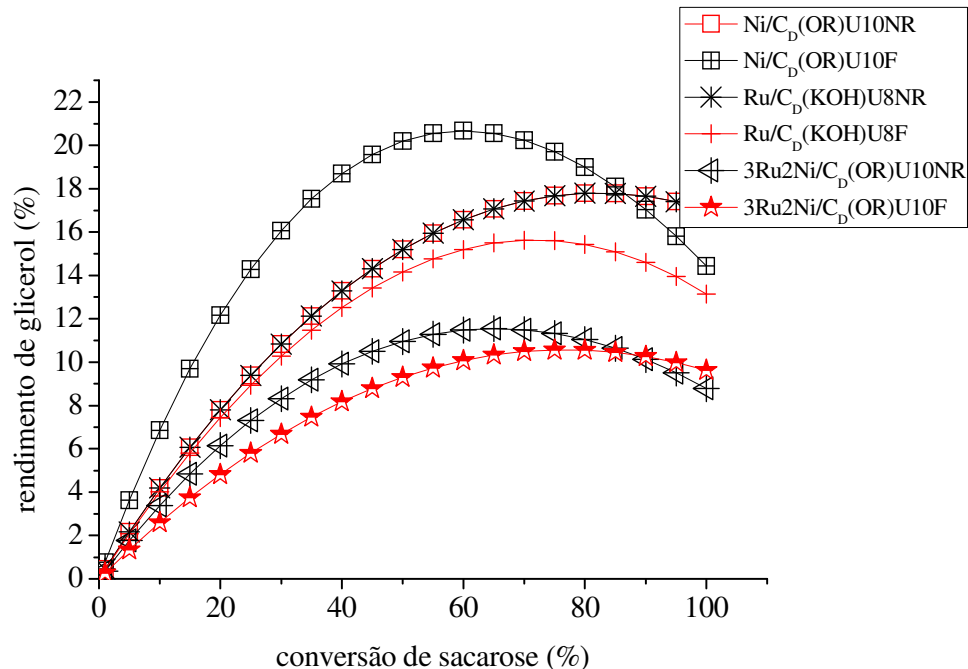


Figura A3.18 – Efeito da redução sobre o rendimento de glicerol para catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

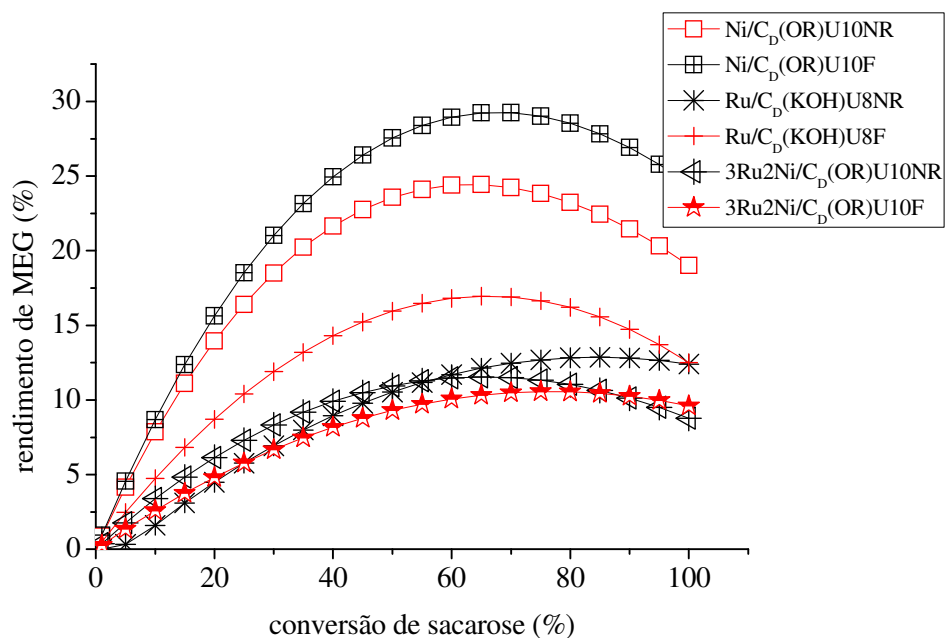


Figura A3.19 – Efeito da redução sobre o rendimento de etilenoglicol para catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

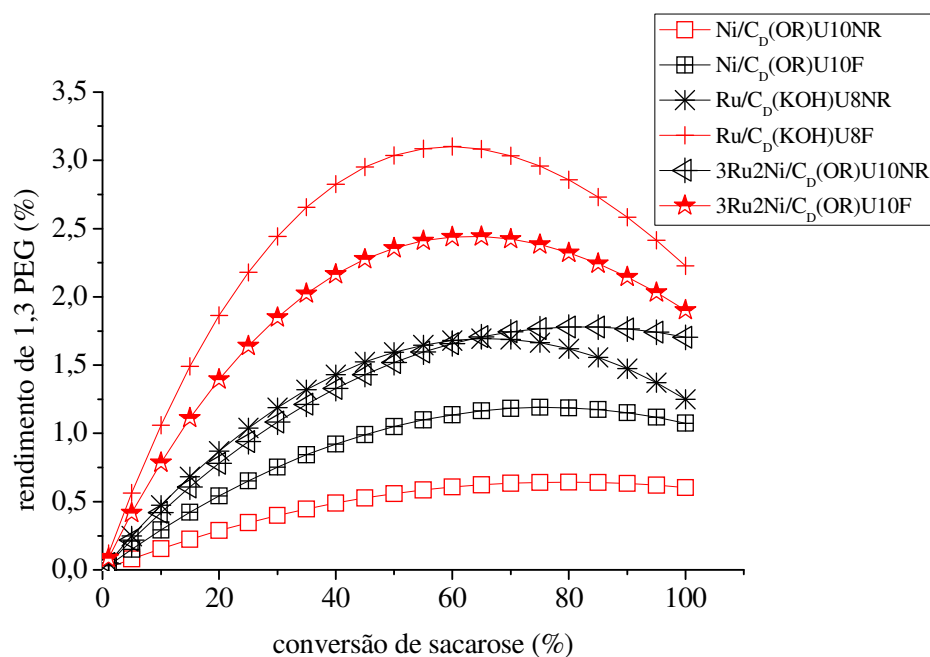


Figura A3.20 – Efeito da redução sobre o rendimento de 1,3 propanodiol para catalisadores de Ni/C_D e Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

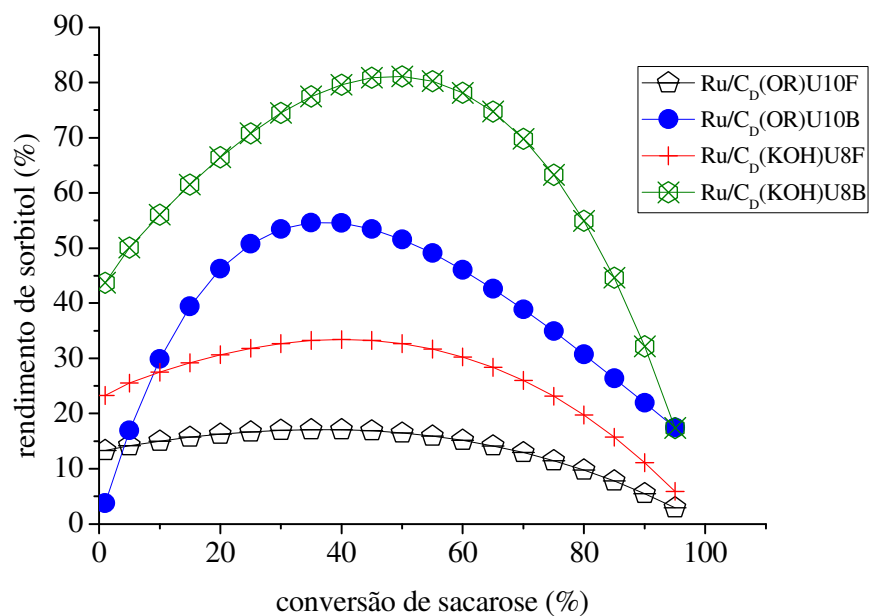


Figura A3.21 – Efeito do agente redutor sobre o rendimento de sorbitol para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

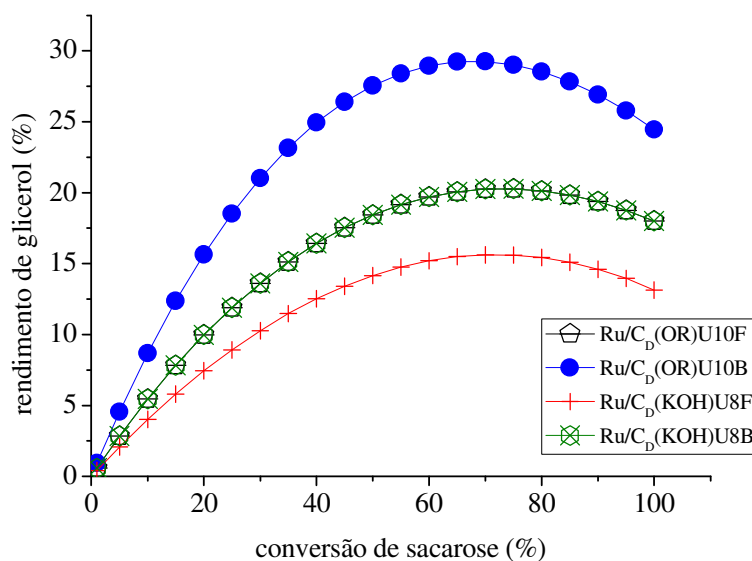


Figura A3.22 – Efeito do agente redutor sobre o rendimento de glicerol para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

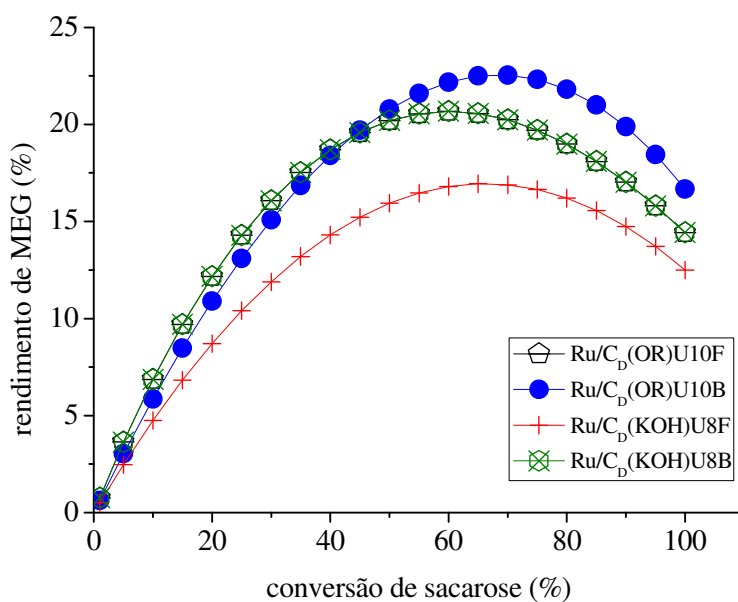


Figura A3.23 – Efeito do agente redutor sobre o rendimento de etilenoglicol para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

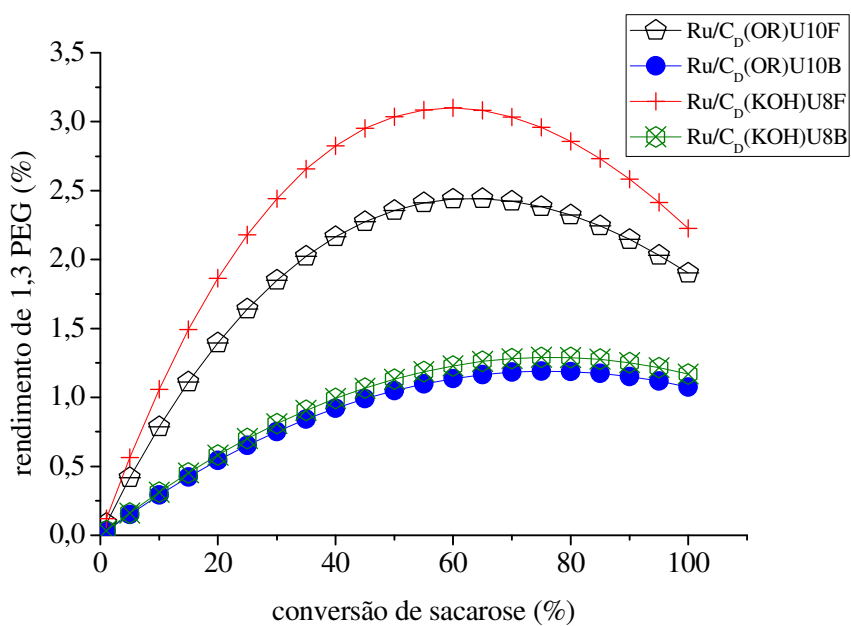


Figura A3.24 – Efeito do agente redutor sobre o rendimento de 1,3 propanodiol para os catalisadores de Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

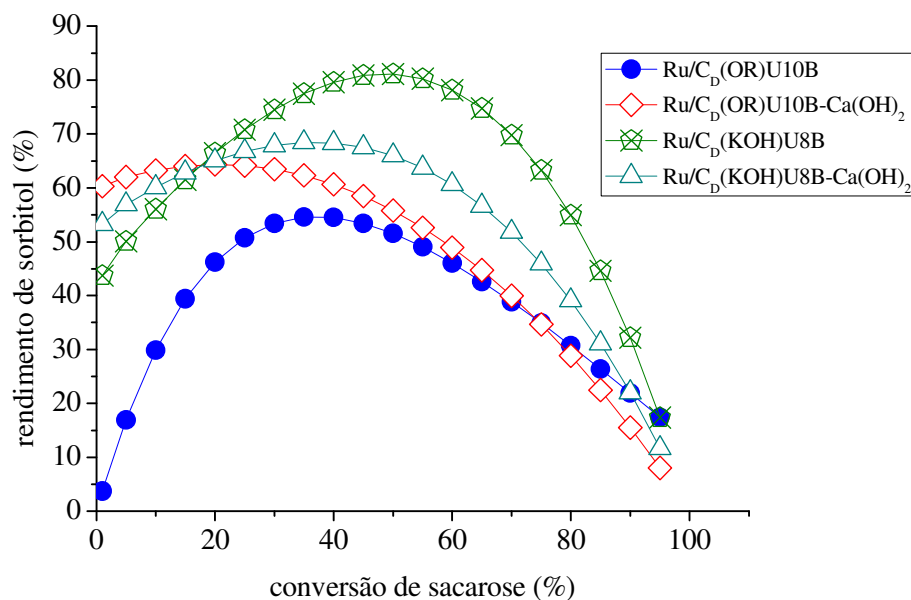


Figura A3.25 - Efeitos da adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional sobre o rendimento de sorbitol para catalisadores Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

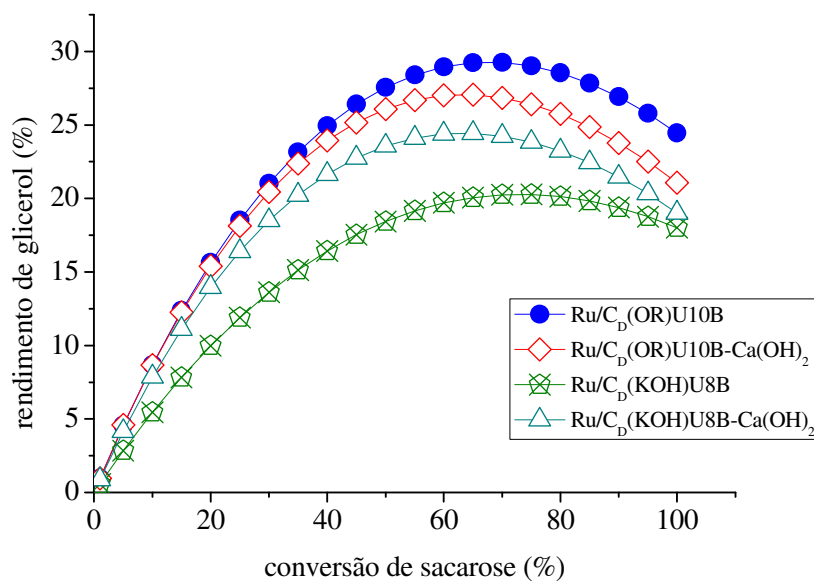


Figura A3.26 - Efeitos da adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional sobre o rendimento de glicerol para catalisadores Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

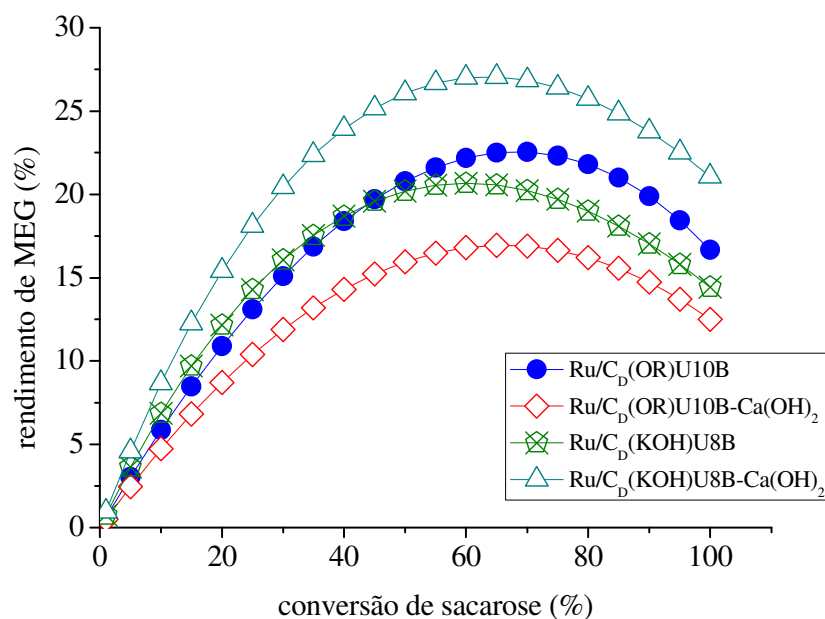


Figura A3.27 - Efeitos da adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional sobre o rendimento de etilenoglicol para catalisadores Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

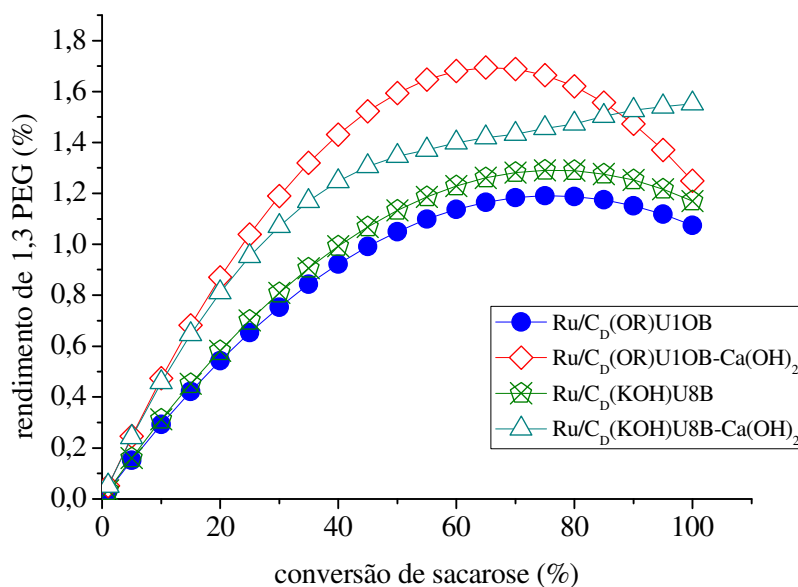


Figura A3.28 - Efeitos da adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional sobre o rendimento de 1,3 propanodiol para catalisadores Ru/C_D preparados por impregnação úmida.

Tabela A3.1 – Rendimentos máximos (R_{\max}) e conversões no R_{\max} para os catalisadores preparados por impregnação úmida do suporte C_D

Catalisador	R_{\max} (%)				X_{\max} (%)			
	SOR	GLI	MEG	1,3P	SOR	GLI	MEG	1,3P
Ni-Raney	2	17	11	6,5	75	65	75	85
Ni/ C_D (OR)U6NR	29	13	13	1,3	40	75	75	75
Ni/ C_D (OR)U8F	64	21	23	1,7	50	75	70	65
Ni/ C_D (OR)U10NR	24	18	24	0,6	40	80	65	80
Ni/ C_D (OR)U10F	36	21	29	1,2	20	60	70	75
Ni/ C_D (KOH)U8NR	62	17	10	0,7	45	65	75	80
Ni/ C_D (KOH)U8F	49	23	21	0,6	25	70	75	100
Ni/ C_D (KOH)U10NR	17	12	11	1,3	35	75	75	65
Ni/ C_D (KOH)U10F	67	29	16	1,2	40	70	60	65
Ru/C(COM)	13	18	13	6,0	80	80	60	80
Ru/ C_D (OR)U3NR	49	16	17	0,8	25	100	65	100
Ru/ C_D (OR)U3F	36	27	16	1,1	20	65	70	75
Ru/ C_D (OR)U8NR	24	23	16	2,3	35	70	100	70
Ru/ C_D (OR)U8F	31	21	13	1,6	10	60	75	70
Ru/ C_D (OR)U10F	17	20	21	2,5	35	75	60	65
Ru/ C_D (OR)U10B	55	29	23	1,2	35	70	70	75
Ru/ C_D (OR)U10B*	64	27	17	1,7	25	65	65	65

Ru/C _D (KOH)U8NR	29	18	13	1,6	30	80	85	60
Ru/C _D (KOH)U8F	33	16	18	3,1	40	70	65	65
Ru/C _D (KOH)U8B	78	20	21	1,3	50	75	60	75
Ru/C _D (KOH)U8B*	68	24	27	1,6	40	65	65	100
Ru/C _D (KOH)U10NR	62	16	13	2,7	45	100	80	65
Ru/C _D (KOH)U10F	24	31	15	3,0	25	60	70	70
3Ru2Ni/C _D (OR)U10NR	64	11	12	1,8	45	65	65	85
3Ru2Ni/C _D (OR)U10F	67	11	11	2,5	40	75	75	65

R_{max} = rendimento máximo; **X_{max}** = conversão de sacarose; **SOR** = sorbitol; **GLI** = glicerol; **MEG** = monoetilenoglicol; **1,3P** = 1,3 propanodiol (PEG); *adição de Ca(OH)₂ ao meio reacional.