



*Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP*  
*Faculdade de Engenharia Química – FEQ*  
*Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos – LDPC*  
*Área de Concentração Sistemas de Processos Químicos e Informática*

**Influência do Tratamento Aplicado ao Suporte sobre o  
Desempenho de Catalisadores de Ru/C para a Hidrogenação  
Parcial do Benzeno em Fase Líquida**

**Autora:** Cristiane Zanutelo

**Orientador:** Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho

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

*Campinas - São Paulo*

*Março de 2009*

---

---

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

Z17i Zanutelo, Cristiane  
Influência do tratamento aplicado ao suporte sobre o  
desempenho de catalisadores de Ru/C para a  
hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida /  
Cristiane Zanutelo. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Antonio José Gomez Cobo, Wagner  
Alves Carvalho.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Benzeno. 3. Rutênio. 4. Carvão  
Ativado. I. Gomez Cobo, Antonio José. II. Carvalho,  
Wagner Alves. III. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Influence of the treatment applied to the support on the  
performance of Ru/C catalysts for the partial  
hydrogenation of benzene in liquid phase

Palavras-chave em Inglês: Hydrogenation, Benzene, Ruthenium, Activated  
Charcoal

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Ricardo Vieira, Daniela Zanchet, Antonio Carlos Luz  
Lisbôa

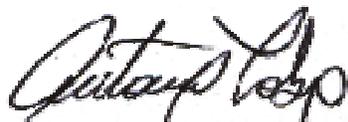
Data da defesa: 20/03/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

---

---

Dissertação de Mestrado defendida por Cristiane Zanutelo e aprovada, em 20 de março de 2009, pela banca constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo



---

Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho



---

Dr. Ricardo Vieira



---

Dra. Daniela Zanchet



---

Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa

---

---

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química “Influência do Tratamento Aplicado ao Suporte sobre o Desempenho de Catalisadores de Ru/C para a Hidrogenação Parcial do Benzeno em Fase Líquida”, defendida por Cristiane Zanutelo e aprovada em 20 de março de 2009.



---

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo  
Orientador

---

---

Aos meus pais, por tudo o que eles me proporcionaram com a sua compreensão, amor, carinho e paciência durante toda minha vida e a 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 professor Dr. Antonio José Gomez Cobo, pela orientação, confiança e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho por sua co-orientação, ajuda, confiança, amizade e incentivo desde os tempos de graduação.

Aos membros da banca: Dr. Ricardo Vieira, Dra. Daniela Zanchet e ao Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa.

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

À Química do Laboratório, Mara pela ajuda e amizade.

À Rita e ao Prof. Richard Landers do Instituto de Física (IFGW) da UNICAMP, pelas análises de XPS dos suportes e catalisadores.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Cestari da Faculdade de Química da Universidade Federal de Sergipe pelas análises de Calorimetria de Imersão dos suportes preparados.

A todos os funcionários da FEQ.

À Capes, pelo auxílio em forma de bolsa.

À PUC-Campinas e ao Prof. Dr. Dalmo Mandelli pela disposição do laboratório e ajuda para a realização de inúmeras análises.

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

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

---

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,  
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”.

(Chico Xavier)

## Resumo

A hidrogenação parcial do benzeno é uma reação química de interesse industrial, uma vez que o cicloexeno obtido pode ser empregado para a produção de diversos produtos. Além disso, ainda encontra uma importante aplicação na proteção ambiental, face às severas restrições à presença de compostos aromáticos nos combustíveis.

O presente trabalho tem o objetivo de estudar a influência do tratamento aplicado ao suporte no desempenho de catalisadores de Ru sobre carvão ativado, destinados à reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. Para tanto, um carvão ativado comercial foi submetido a diferentes tratamentos físicos e/ou químicos. Os sólidos obtidos foram empregados como suporte na preparação de catalisadores 5 % Ru/C. Os catalisadores foram preparados através de impregnação à seco, partindo-se de uma solução aquosa do precursor  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Após impregnação, alguns catalisadores foram submetidos a uma redução direta sob  $\text{H}_2$ , à temperatura de 423 K, com o intuito de avaliar os efeitos de tal tratamento de ativação.

Os suportes preparados foram caracterizados através da adsorção de  $\text{N}_2$  (método de B.E.T.), titulação de Boehm, titulação potenciométrica e da determinação da entalpia de imersão em água. A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foi utilizada para estudar a superfície de suportes e catalisadores, enquanto que a microscopia eletrônica de varredura possibilitou determinar a composição química e observar a morfologia dos catalisadores. O desempenho dos catalisadores de Ru/C foi avaliado na reação de hidrogenação do benzeno em fase líquida, empregando-se um reator Parr do tipo “slurry”. A reação foi conduzida sob pressão total de 5,0 MPa de  $\text{H}_2$ , à temperatura de 373 K e com a presença de água no meio reacional.

Os resultados obtidos indicam que o desempenho catalítico do sistema Ru/C é influenciado por determinados grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado. Os grupos carbonila diminuem a atividade e a seletividade da reação, enquanto que um aumento dos grupos carboxílicos conduz a catalisadores mais ativos e a maiores rendimentos em cicloexeno.

**Palavras Chave:** Hidrogenação, Benzeno, Rutênio e Carvão Ativado.

## Abstract

The partial hydrogenation of benzene is a chemical reaction of industrial interest, as the cyclohexene obtained may be used to production of several products. Moreover, it also finds important application in the ambient protection, face to the severe restrictions to the aromatical composite presence in fuels.

The aim of the present work is to study the influence of the treatment applicated the support on the performance of Ru catalysts on activated charcoal, to the benzene partial hydrogenation reaction in liquid phase. Therefore, commercial activated charcoal was submitted by means of different physical and/or chemical treatments. The solids obtained were used as support to the preparation of 5 wt.% Ru/C catalysts. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method, through an aqueous solution of the precursor  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . After impregnation, some catalysts were submitted a direct reduction in  $\text{H}_2$  atmosphere at the temperature of 423 K, in order to evaluate the effects of such treatment of activation.

The supports prepared were characterized by  $\text{N}_2$  adsorption (B.E.T. method), Boehm's titration, potentiometric titration and determination of the enthalpy of immersion in water techniques. The X-ray photoelectron spectroscopy technique was used to study the surface of supports and catalysts, whereas the electronic scanning microscopy allowed to determine the chemical composition and observe the morphology of the catalysts. The performance of the Ru/C catalysts was evaluated in the benzene hydrogenation reaction, using a Parr reactor of type "slurry". The reaction was conducted under total pressure of 5,0 MPa of  $\text{H}_2$  at a temperature of 373 K, with the presence of water in reactional medium.

The results obtained indicate that the catalytic performance of the system Ru/C is influenced for determined functional groups present on the surface of activated charcoal. The carbonyl groups decrease the activity and selectivity of the reaction, while an increase of the carboxylic groups leads to more active catalysts and the highest yield of cyclohexene.

**Keywords:** Hydrogenation, Benzene, Ruthenium and Activated Charcoal.

---

## Sumário

<b>Resumo</b>	iv
<b>Abstract</b>	v
<b>Lista de Figuras</b>	ix
<b>Lista de Tabelas</b>	xii
<b>Introdução</b>	1
<b>Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica</b>	5
1.1- Características da Reação de Hidrogenação do Benzeno	5
1.2 - Importância Industrial da Hidrogenação Parcial do Benzeno	6
1.2.1 - A obtenção do Nylon	7
1.2.2 - Hidrogenação de Aromáticos	10
1.3 - Histórico da Hidrogenação Parcial do Benzeno	14
1.4 - Os Catalisadores para a Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno	20
1.4.1 - A Influência da Natureza e da Morfologia do Suporte	22
1.4.2 - A Influência da Natureza do Sal Precursor de Rutênio	24
1.4.3 - Efeitos dos Tratamentos Térmicos	25
1.5 - Os Catalisadores Suportados em Carvão Ativado	29
1.5.1 - O Carvão Ativado	29
1.5.2 - Tratamentos de Oxidação para o Carvão Ativado	35
1.5.3 - Catalisadores Suportados em Carvão Ativado	39
1.5.4 - Catalisadores de Rutênio Suportados em Carvão Ativado para a Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno	42
<b>Capítulo 2 - Técnicas Experimentais</b>	46
2.1 - Os Sólidos Empregados para a Preparação dos Suportes	46

---

2.2 - Tratamentos dos Carvões Ativados Empregados como Suportes	47
2.3 - Preparação dos Catalisadores de Rutênio	48
2.4 - Caracterização dos Sólidos	51
2.4.1 - Técnica de adsorção de N <sub>2</sub> através do método de B.E.T.	52
2.4.2 - Titulação de Boehm	54
2.4.3 - Titulação potenciométrica	57
2.4.4 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	59
2.4.5 - Calorimetria de Imersão	61
2.4.6 - Microscopia Eletrônica de varredura com microsonda para análise Espectrométrica de Raios X	65
2.5 - Testes Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno	67
2.5.1 - Condições de Reação da Hidrogenação Parcial do Benzeno	68
2.5.2 - Determinação da Taxa Inicial de Reação	71
2.5.3 - Cálculo da Seletividade e do Rendimento em Cicloexeno	74
<b>Capítulo 3 - Resultados e Discussões</b>	<b>79</b>
3.1 - Caracterização dos Suportes	79
3.1.1 - Características Texturais dos Suportes	79
3.1.2 - Distribuição dos Grupos Funcionais de Superfície	82
3.1.3 - Afinidade de prótons e Ponto de Carga Zero	86
3.1.4 - Entalpias de Imersão em Água	90
3.1.5 - Composição Superficial dos Carvões Ativados	93
3.2 - Caracterização dos Catalisadores	100
3.2.1 - Estudo da Morfologia	100
3.2.2 - Composição Química Elementar	103

3.2.3 - Estudo da Composição Superficial dos Catalisadores	105
3.3 - Desempenhos Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno	111
3.3.1 - Desempenhos dos Catalisadores de Referência	113
3.3.2 - Influência da Redução do Catalisador	114
3.3.3 - Influência do Tratamento do Suporte de Carvão Ativado	116
3.4 - Influência dos Grupos Funcionais no Desempenho dos Catalisadores de Ru/C	125
3.4.1 - Influência dos Grupos Funcionais na Atividade Catalítica	126
3.4.2 - Relação entre os Grupos Funcionais e o Rendimento Máximo em Cicloexeno	129
<b>Conclusões e Sugestões</b>	133
<b>Referências Bibliográficas</b>	137
<b>Anexos</b>	151

**Lista de Figuras**

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1.1	Aspectos termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno	5
1.2	Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII	6
1.3	Rota para a produção do nylon através da reação de oxidação catalítica do cicloexano	7
1.4	Rota para a produção do nylon através da hidrogenação catalítica do fenol	8
1.5	Rota para a produção do nylon através da reação de hidrogenação catalítica parcial do benzeno	9
1.6	Rota para a produção do ácido adípico através da oxidação direta do cicloexeno	10
1.7	Influência da calcinação sobre o desempenho do catalisador de Ru/CeO <sub>2</sub> na reação de hidrogenação parcial do benzeno	28
1.8	Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada	31
1.9	Esquema da estrutura de um carvão ativado	33
1.10	Estruturas dos grupos funcionais presentes em carvões ativados: a – ácidos carboxílicos, b – anidridos carboxílicos, c – lactonas, d – fenóis, e – grupos carbonila e f – quinonas	36
1.11	Seletividade de cicloexeno: (Δ) sem água e (O) com água	43
1.12	Atividade catalítica ao longo da reação de hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru na presença de metanol no meio reacional	45

2.1	Adição de prótons para a formação de estruturas $\gamma$ -pironas	55
2.2	Esquema da instalação experimental para um calorímetro de imersão	64
2.3	Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos	68
2.4	Cronograma característico da análise cromatográfica dos produtos obtidos na reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida	71
2.5	Esquema reacional proposto para a reação de hidrogenação do benzeno	71
2.6	Determinação da taxa inicial de reação a partir do consumo de $H_2$	77
3.1	Mecanismo simplificado de uma reação de nitração	85
3.2	Curvas de afinidade de prótons para os carvões ativados	87
3.3	Representação esquemática dos grupos superficiais considerados nas análises de XPS	94
3.4	Espectros de XPS para C 1s e O 1s no carvão ativado C(OR)	96
3.5	Espectros de XPS para C 1s, O 1s e N 1s para o carvão C(HN90)	97
3.6	Micrografia e espectro de EDX para o catalisador Ru/C(OR)NR	101
3.7	Micrografia e espectro de EDX do catalisador Ru/C(OR)R150	101
3.8	Micrografia e espectro de EDX para o catalisador Ru/C(DE)	102
3.9	Micrografia e espectro de EDX para o catalisador Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NR	102
3.10	Espectros de XPS do Cl 2p nos catalisadores de Ru/C	106
3.11	Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores de referência	113
3.12	Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores Ru/C e Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> reduzidos e não reduzidos	114

3.13	Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores Ru/C(N2/300) e Ru/C(HN90) reduzidos e não reduzidos	115
3.14	Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores de Ru/C preparados a partir dos suportes tratados com HNO <sub>3</sub> e N <sub>2</sub>	117
3.15	Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores de Ru/C tratados com HNO <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e KOH	119
3.16	Relação entre a atividade na reação de desidrogenação do etilbenzeno e a quantidade de grupos carbonila/quinona	126
3.17	Relação entre os grupos funcionais carboxílicos e a atividade catalítica inicial	127
3.18	Relação entre os grupos funcionais carbonílicos e a atividade catalítica inicial	128
3.19	Relação entre os grupos funcionais carboxílicos e o rendimento máximo de cicloexeno	130
3.20	Relação entre os grupos funcionais lactonas e o rendimento máximo de cicloexeno	131
3.21	Relação entre os grupos funcionais carbonílicos e o rendimento máximo de cicloexeno	132

**Lista de Tabelas**

<b>Tabela</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1.1	Catalisadores e aditivos empregados na hidrogenação parcial do benzeno	16
1.2	Efeito da natureza dos sais precursores sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para uma conversão de 10% do benzeno	25
1.3	Composição química de catalisadores Ru/CeO <sub>2</sub> submetidos a diferentes tratamentos de ativação	27
2.1	Tratamentos de ativação para a obtenção dos suportes	48
2.2	Nomenclatura dos catalisadores preparados e seus respectivos tratamentos	51
2.3	Condições da Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno	69
2.4	Condições das Análises Cromatográficas	70
3.1	Área superficial específica (S <sub>g</sub> ) e volume de poros (V <sub>p</sub> ) para os carvões ativados	80
3.2	Distribuição dos Grupos funcionais de superfície para os carvões ativados	82
3.3	Ponto de carga zero (PZC) para os suportes de carvão ativado	89
3.4	Entalpias de imersão em água (-ΔH <sub>i</sub> ) para os carvões ativados	91
3.5	Energias de ligação padrão correspondentes a diferentes grupos funcionais de superfície	95
3.6	Distribuição do carbono na superfície dos carvões ativados	98
3.7	Distribuição do oxigênio na superfície dos carvões ativados	98
3.8	Distribuição do nitrogênio na superfície dos carvões ativados	99

3.9	Composição química elementar para os catalisadores de Ru/C e Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	104
3.10	Energia de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes nos catalisadores Ru/C	108
3.11	Energia de ligação para elementos presentes nos catalisadores de Ru/C	108
3.12	Razões atômicas globais (EDX) e de superfície (XPS) para os catalisadores de Ru/C	110
3.13	Desempenhos dos catalisadores de Ru/C e Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120
3.14	Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/C e Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	123
3.15	Concentração de grupos funcionais nos carvões ativados preparados e a atividade inicial (V <sub>o</sub> ) dos catalisadores Ru/C	127
3.16	Relação entre a concentração de grupos funcionais nos carvões ativados e o rendimento máximo em cicloexeno (R <sub>máx</sub> )	129

## Introdução

A hidrogenação parcial do benzeno é uma reação química que encontra aplicações no setor produtivo e na proteção ambiental. O cicloexeno obtido pode ser utilizado industrialmente para a síntese de diversos compostos, tais como o nylon. Além disso, devido às severas restrições quanto à presença de compostos aromáticos tóxicos em combustíveis derivados do petróleo, essa reação representa um tratamento alternativo promissor, sem perda expressiva de octanagem (DIETZSCH *et al.*, 2000).

A reação de hidrogenação do benzeno é uma reação química sucessiva (benzeno-cicloexeno-cicloexano) exotérmica, termodinamicamente favorável à produção de cicloexano. Para obter maior seletividade em cicloexeno é necessário utilizar uma estratégia cinética, com o uso de catalisadores e meios reacionais adequados.

Diversos catalisadores têm sido empregados na hidrogenação do benzeno, podendo-se destacar a utilização desde metais nobres, tais como rutênio, ródio e platina, até cobalto e níquel. Os catalisadores que apresentam os melhores resultados são à base de rutênio, tanto em termos de atividade, quanto de seletividade, especialmente quando empregados em meio reacional trifásico na presença de água (RYLANDER, 1985).

Os tipos de suportes variam desde os mais comuns, como as sílicas e aluminas, até as zeólitas, hidróxidos e óxidos de metais de terras raras e carvões. A seletividade do catalisador parece ser influenciada pela natureza do suporte e pela interação deste com o metal, sendo que os óxidos mais hidrofílicos levam aos melhores resultados.

Os metais a serem depositados no suporte de um catalisador podem ser encontrados sob diversas formas químicas. A natureza dos sais precursores da fase ativa pode influenciar a atividade e seletividade catalítica. Catalisadores obtidos a partir de  $\text{RuCl}_3$  são mais seletivos do que os preparados com  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  ou  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ , para a reação de hidrogenação parcial do benzeno (MILONE *et al.*, 1996). Promotores e aditivos podem ainda ser adicionados aos catalisadores, com o intuito de melhorar o desempenho catalítico.

Em geral, um meio reacional trifásico é utilizado para a hidrogenação parcial do benzeno, sendo composto por uma fase gasosa (hidrogênio), uma fase líquida contendo

substâncias orgânicas (benzeno e produtos da reação) e água, bem como uma fase sólida (catalisador). Com a adição de água ao meio reacional, o grau de complexidade do sistema aumenta, pois se tem duas fases líquidas (orgânica e inorgânica) e a transferência de massa é fortemente afetada, uma vez que o benzeno e o hidrogênio têm que atravessar a camada de água que envolve o catalisador, para então reagirem sobre seus sítios ativos. No caso da presença de água no meio reacional, a mesma é necessária para obter uma elevada seletividade em cicloexeno. As partículas do catalisador precisam estar envolvidas por uma camada de água para evitar a adsorção do cicloexeno formado e sua posterior hidrogenação a cicloexano.

No âmbito da hidrogenação parcial do benzeno, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC), da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP iniciou, em 1992, pesquisas através de uma colaboração com o Centro de Pesquisa da Rhodia em Paulínia – SP. Num trabalho inicial, MERTZWEILLER et al. (1993 e 1994) realizaram um estudo preliminar sobre a influência dos suportes alumina e carvão, do tipo de solvente e das condições de reação na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio, em meio reacional trifásico. Em 1996, CARVALHO estudou a influência do aditivo Zn em catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posteriormente, MOURA (1998) desenvolveu um estudo sobre a influência dos suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que o catalisador Ru/TiO<sub>2</sub>, reduzido a 473 K apresentou um desempenho melhor que o do sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado nas mesmas condições. A seguir, SILVA (2000) verificou em seus estudos a influência de aditivos Fe, Sn e Zn nos catalisadores Ru/TiO<sub>2</sub> e Ru/SiO<sub>2</sub>.

Estudos recentes realizados por MOURA (2004) revelaram que catalisadores à base de rutênio suportado em CeO<sub>2</sub> apresentam desempenhos interessantes, quando empregado em meio reacional trifásico com a presença de água e de TiCl<sub>3</sub>. Analisou também que o rutênio suportado em CeO<sub>2</sub> conduz a rendimentos maiores em cicloexeno do que no caso de Ru suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> ou La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Paralelamente, ZONETTI (2003) investigou a influência das etapas de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho catalítico do sistema Ru/CeO<sub>2</sub>. A seguir, NAVARRO (2004) estudou a influência da adição de Ti ao catalisador Ru/CeO<sub>2</sub>, bem como ao meio reacional trifásico, empregando as

mesmas condições reacionais que MOURA (2004). Um estudo realizado por SILVA (2007) relatou a influência do cloro nos catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub>, sob diferentes tratamentos térmicos de redução. Em 2008, RODRIGUES avaliou a influência da natureza e da morfologia dos suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no desempenho de catalisadores de Ru, e constatou que os maiores rendimentos em cicloexeno são obtidos com catalisadores de menor diâmetro de partícula e área específica, independente da natureza do suporte empregado.

Catalisadores suportados em carvão ativado têm sido empregados em reações de hidrogenação do benzeno (JEN *et al.*, 2007), notadamente no caso do paládio (Pd), tendo-se como produto somente cicloexano. Entretanto, estudos a respeito de catalisadores de Ru/C são pouco citados na literatura, sendo voltados principalmente para a síntese de amônia (ZHU *et al.*, 2007), decomposição catalítica da amônia (LI *et al.*, 2007) e hidrogenólise de glicerol (MIYAZAWA *et al.*, 2007). O carvão ativado é considerado um material inerte, se comparado com outros suportes catalíticos, mas a formação de sítios ativos constituídos pela presença de heteroátomos (O, N e H) pode ser responsável pela acidez e 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 de ter efeito sobre a interação precursor-suporte durante a etapa de preparação do catalisador. Recentemente, catalisadores de rutênio suportados em carvões ativados tratados com HNO<sub>3</sub> e N<sub>2</sub> foram estudados, objetivando hidrogenar o benzeno em fase líquida (AKSOYLU *et al.*, 2000).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a influência do tratamento do suporte no desempenho de catalisadores de Ru/C, destinados à hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida com a presença de água.

Carvões ativados, preparados a partir de diferentes tratamentos físico-químicos, foram caracterizados através das técnicas de adsorção de N<sub>2</sub> (método B.E.T.), titulação de Boehm, titulação potenciométrica, entalpia de imersão em água e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. No caso dos catalisadores, estes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com microsonda para análise

espectrométrica de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. O desempenho dos catalisadores foi avaliado na reação de hidrogenação do benzeno, empregando-se um reator Parr do tipo “slurry”. A reação foi conduzida à pressão de hidrogênio de 5,0 MPa e a temperatura de 373 K, em um meio reacional trifásico contendo água.

A seguir, o Capítulo 1 mostra uma breve revisão bibliográfica sobre o assunto, de modo a ressaltar os aspectos importantes da reação de hidrogenação parcial do benzeno, assim como o efeito da modificação do suporte carvão ativado na preparação de catalisadores de Ru empregados para essa reação.

No Capítulo 2, apresenta-se uma descrição detalhada dos métodos experimentais empregados para a realização do estudo, notadamente no que se refere às técnicas de caracterização físico-químicas dos suportes e dos catalisadores Ru/C preparados e às condições reacionais adotadas para a reação de hidrogenação do benzeno.

O Capítulo 3 reúne o conjunto de resultados experimentais obtidos no presente trabalho, os quais são interpretados e avaliados à luz dos conhecimentos disponíveis na literatura especializada.

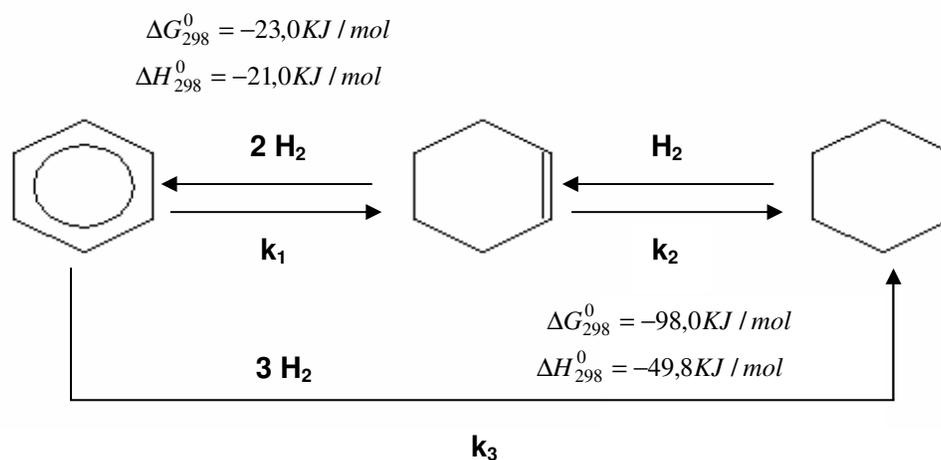
Por fim, apresentam-se as principais conclusões deste estudo e propõem-se algumas sugestões para a realização de trabalhos futuros, com vistas ao esclarecimento de questões relativas ao assunto da pesquisa realizada.

## Capítulo 1

### Revisão Bibliográfica

#### 1.1 – Características da Reação de Hidrogenação do Benzeno

A reação de hidrogenação do benzeno possui a característica de ocorrer em etapas sucessivas e exotérmicas, sendo amplamente favorável à produção de cicloexano, como pode ser constatado pelos valores de entalpia e energia livre de Gibbs de reação apresentados na Figura 1.1 [JOHNSON e NOWACK (1975)]. Contudo, pesquisas recentes têm levado a rendimentos em cicloexeno significativos, apesar de não poder evitar a formação de cicloexano em grandes quantidades. Para a obtenção de maiores seletividades no produto intermediário é necessária a aplicação de uma estratégia cinética para o problema, com a utilização de catalisadores e meios reacionais adequados.

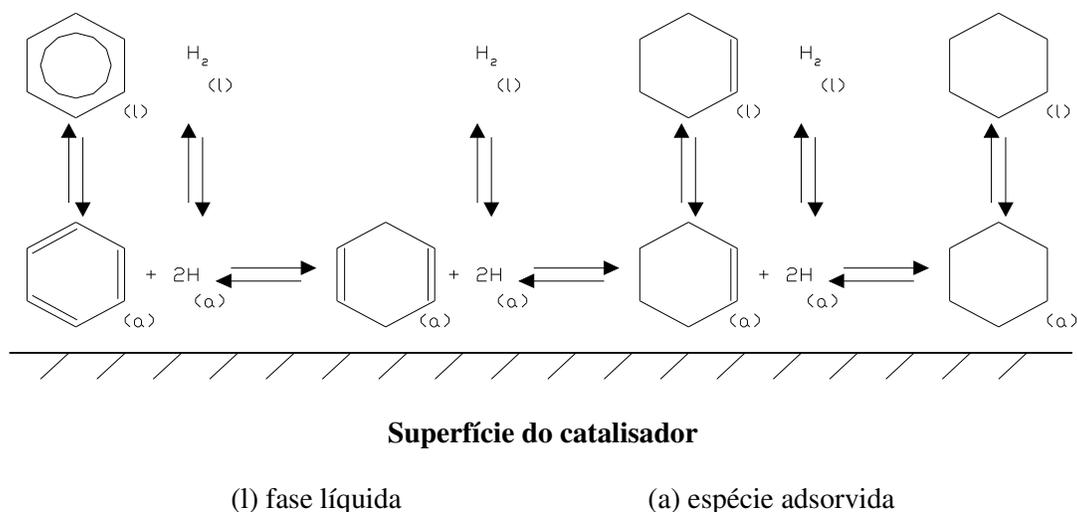


**Figura 1.1** – Aspectos termodinâmicos da reação de hidrogenação do benzeno (JOHNSON e NOWACK, 1975).

O mecanismo mais aceito para o sistema reacional da hidrogenação catalítica do benzeno (Figura 1.2) é baseado no mecanismo de Horiuti-Polanyi para hidrogenações catalíticas, no qual as espécies adsorvidas na superfície podem reagir ou sofrer dessorção para o meio. Tal mecanismo permite uma melhor visualização dos

aspectos cinéticos envolvidos na busca de maiores rendimentos em cicloexeno e a respeito das limitações termodinâmicas. Nessas condições, pode-se considerar que uma seletividade em cicloexeno mais elevada somente pode ser esperada quando o intermediário estiver fracamente ligado à superfície do catalisador, ocorrendo sua dessorção antes de sua hidrogenação a cicloexano.

De acordo com este mecanismo, o cicloexeno é o primeiro produto de reação com efetiva chance de dessorver para a fase fluída, uma vez que o cicloexadieno não é um produto estável na superfície do catalisador, com taxa de hidrogenação muito superior à sua taxa de dessorção.



**Figura 1.2** – Representação esquemática do mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação do benzeno sobre metais do grupo VIII. (STRUIJK *et al.*, 1992).

## 1.2 – Importância Industrial da Hidrogenação Parcial do Benzeno

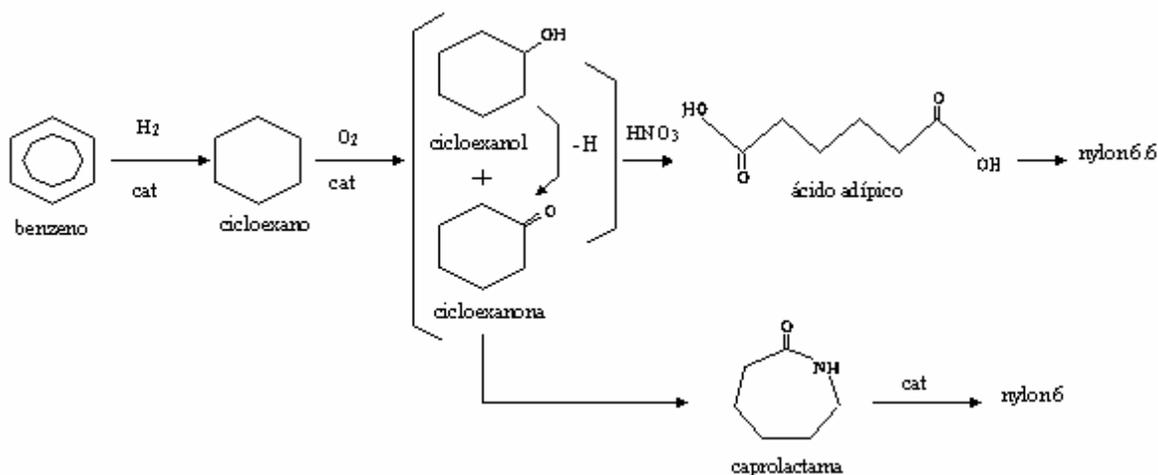
A hidrogenação parcial do benzeno, para obtenção de cicloexeno, é uma reação química de grande interesse científico e industrial [ODENBRAND *et al.*, (1981), STRUIJK *et al.*, (1992), HRONEC *et al.*, (1996) e RONCHIN *et al.*, (2001)].

O cicloexeno, com sua dupla ligação de alta reatividade, pode ser usado como intermediário na produção de uma série de compostos, destacando-se o cicloexanol e

a cicloexanona, intermediários na rota de fabricação de poliamidas, como o nylon, além de seus derivados serem estruturas valiosas para a síntese de diversos compostos em química fina [SETOYAMA *et al.*, (1995), RICHARD *et al.*, (1995), ASHIDA *et al.*, (1999) e ROCHIN *et al.*, (1999)]. Além disto, esta reação é uma aplicação alternativa interessante para o benzeno, visto que severas restrições ambientais, impostas pela legislação, têm limitado a presença de aromáticos em combustíveis (DIETZSCH *et al.*, 2000).

### 1.2.1 - A obtenção do Nylon

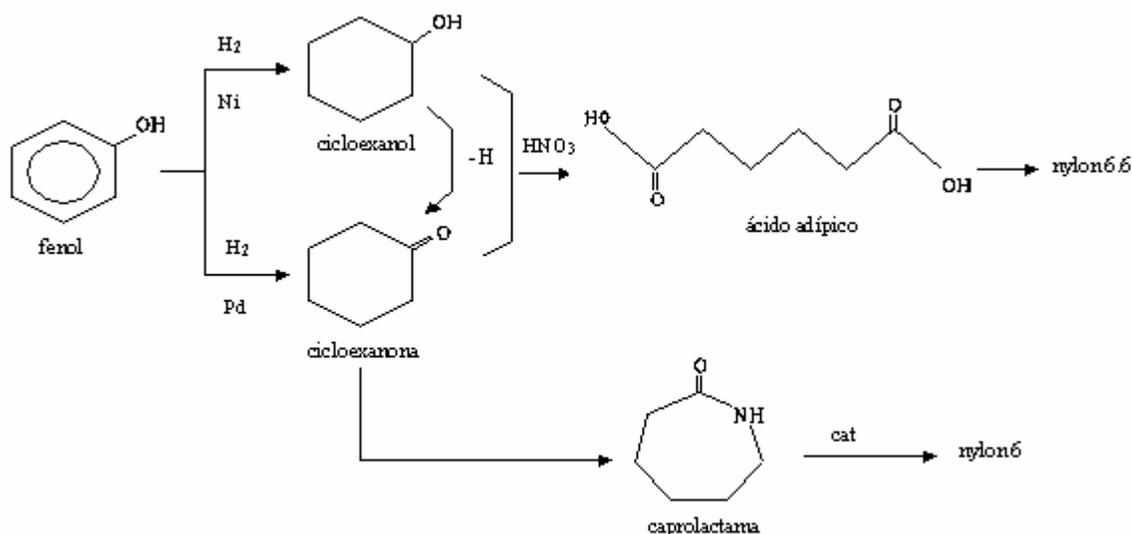
O processo mais difundido industrialmente para a produção do nylon, parte da hidrogenação total do benzeno (Figura 1.3). O cicloexano obtido sofre uma oxidação catalítica, produzindo uma mistura de cicloexanol e cicloexanona, com rendimento entre 65 e 90 %, mas para baixas conversões, da ordem de 5 a 12 %. A partir deste ponto, o processo pode seguir duas rotas com finalidades distintas: (i) a mistura pode ser utilizada em uma oxidação com ácido nítrico para a produção do ácido adípico, matéria prima básica para a obtenção do nylon 6; (ii) a mistura é desidrogenada com um catalisador de óxido de zinco, para obter cicloexanona pura, necessária para a produção da caprolactama, estrutura básica para a obtenção do nylon 6 (CHIN e LEE, 1988 apud CARVALHO, 1996).



**Figura 1.3** – Rota para a produção do nylon através da reação de oxidação catalítica do cicloexano (CARVALHO, 1996).

O primeiro processo de produção de nylon 6 e também do nylon 6.6 foi a partir da hidrogenação do fenol (Figura 1.4), pelo qual se obtém diretamente a cicloexanona em proporções desejadas, por meio da utilização de catalisadores adequados. Nesse caso, tipicamente, são empregados catalisadores à base de Ni, contendo Co, Cu ou Mn, suportados em alumina ou ainda em ácido silícico, para a produção de cicloexanol, obtendo-se rendimentos de até 98 %. A hidrogenação do fenol a cicloexanona pode ser realizada em fase vapor com uma grande variedade de metais nobres, como Pd, Pt, Ir, Ru, Rb e Os, levando a rendimentos de 95 para 100 % de conversão.

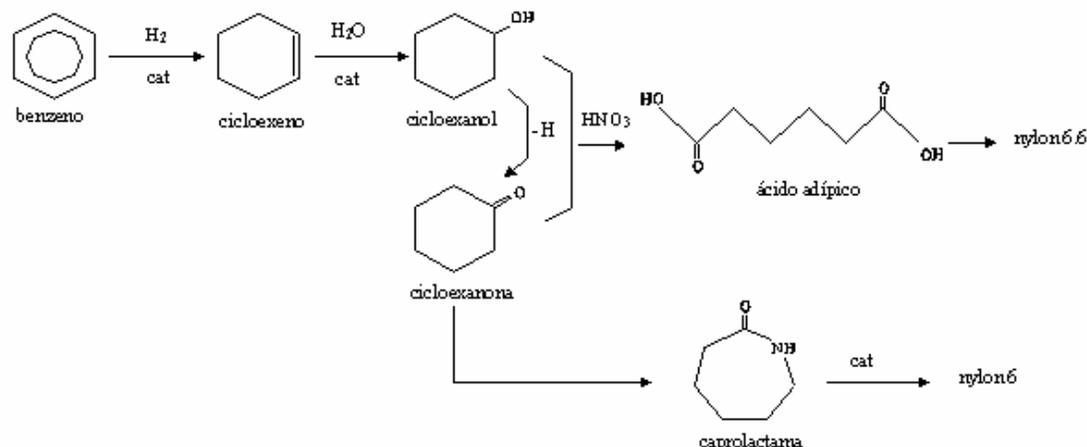
A grande vantagem dessa rota industrial é a obtenção direta da cicloexanona, em proporções desejadas, caso se queira produzir a caprolactama para produção de nylon 6. No entanto, uma das principais desvantagens deste processo é o maior custo do fenol frente ao benzeno.



**Figura 1.4** – Rota para a produção do nylon através da hidrogenação catalítica do fenol (CARVALHO, 1996).

Já o processo por meio da hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno (Figura 1.5) não é muito utilizado industrialmente, mas reúne vantagens dos dois processos descritos anteriormente: matéria-prima mais barata e produção de cicloexanona em proporções desejadas. Nele, o cicloexanol é obtido facilmente pela hidratação catalítica do

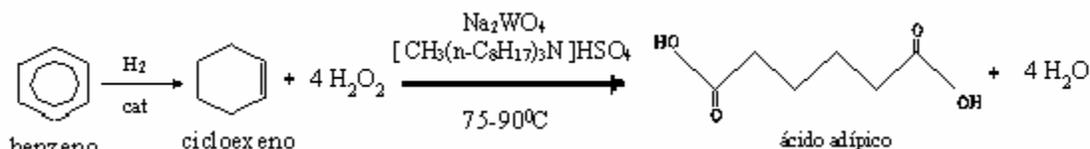
cicloexeno. Em seguida, tem-se uma desidrogenação a cicloexanona (para a produção do nylon 6) ou uma oxidação com o ácido nítrico (para a produção do nylon 6.6). No entanto, uma grande desvantagem desse processo, com relação aos anteriores, é a formação de misturas de benzeno, cicloexano e cicloexeno, cuja separação é difícil e de custo elevado. Cabe ressaltar que o ácido adípico é um produto químico importante utilizado na fabricação do nylon 6.6, que está presente em fibras de carpete, tapeçaria, reforço de pneus, partes de automóvel, etc. Sua produção mundial gira em torno de 2,2 milhões de toneladas ao ano e utiliza em geral, ácido nítrico como agente oxidante, em uma de suas etapas. Esse processo industrial é responsável pelo lançamento na atmosfera de 5 a 8 % de todo o  $N_2O$  antropogênico, considerado um dos principais contribuintes para o efeito estufa e também para a destruição da camada de ozônio.



**Figura 1.5** – Rota para a produção do nylon através da reação de hidrogenação catalítica parcial do benzeno (CARVALHO, 1996).

Portanto, pesquisadores da Universidade de Nagoya, Japão, desenvolveram uma rota alternativa para a produção de ácido adípico, a partir da hidrogenação parcial do benzeno, seguida pela oxidação direta do cicloexeno obtido (Figura 1.6). Essa rota emprega condições de catálise de transferência de fase (CTF) e água oxigenada 30 % concentrada, como agente oxidante (SATO *et al.*, 1998). Essa reação orgânica bifásica utiliza uma concentração de 30 % de  $H_2O_2$  em presença de pequena quantidade de  $Na_2WO_4$  e  $[CH_3(n-C_8H_{17})_3N]HSO_4$  como catalisador de transferência de fase (CTF), e é capaz de aumentar a

epoxidação de olefinas, sob condições livres de solventes orgânicos e haletos. Tal processo apresenta alto rendimento (aproximadamente 90 % de ácido adípico), não gera resíduos tóxicos e utiliza condições mais brandas de temperatura. Os pesquisadores garantem que é um processo seguro, menos corrosivo, devido ao emprego da  $H_2O_2$  menos nocivo que o  $HNO_3$  utilizado no processo de produção convencional, podendo ser empregado em larga escala sem maiores problemas operacionais.



**Figura 1.6** – Rota para a produção do ácido adípico através da oxidação direta do cicloexeno (SATO *et al.*, 1998).

### 1.2.2 - Hidrogenação de Aromáticos

A crescente importância que o meio ambiente e a saúde da população vêm conquistando atinge diretamente a qualidade dos combustíveis automotivos e os projetos de novos motores. Há uma preferência para se usarem fontes de energia menos poluidoras, e as especificações dos combustíveis, derivados do petróleo, estão se tornando cada vez mais restritivas objetivando minimizar as emissões pelos gases de descarga dos veículos automotivos (DAUZACKER *et al.*, 2002).

A hidrogenação do benzeno a cicloexano é de significativa importância na indústria de petróleo e para a proteção ambiental. O processo de hidrogenação do benzeno tem sido utilizado comercialmente para a produção de cicloexano, que é um dos intermediários na síntese do Nylon 6 e Nylon 6.6, citados anteriormente. Recentemente, a hidrogenação do benzeno tem atraído muita atenção devido à redução do conteúdo de aromáticos nos derivados de petróleo, especialmente a gasolina e o diesel. Resultados de cinética e termodinâmica de reação mostram que os poliaromáticos são mais facilmente reduzidos do que o benzeno sob condições moderadas. Assim, o desenvolvimento de

catalisadores ativos para a hidrogenação do benzeno é de prática e fundamental importância (LU *et al.*, 2008). Um amplo entendimento das variáveis do processo, do tipo de catalisador e da interação destas variáveis no equilíbrio químico e termodinâmico de diferentes tipos de compostos aromáticos presentes na alimentação, são necessárias para controlar o conteúdo de aromáticos no óleo diesel.

Há muitas décadas, o foco principal para a melhoria da qualidade de combustíveis como o óleo diesel concentrava-se na redução drástica do teor de enxofre permitido, mas atualmente, outras propriedades associadas às emissões e desempenho, também estão se tornando mais restritivas (DAUZACKER *et al.*, 2002).

O teor de aromáticos no óleo diesel leva à queda da qualidade do combustível e contribui para a formação de emissões indesejadas de gases exaustores. Devido aos riscos à saúde estarem associados a essas emissões, a implantação de regulamentações ambientais passou a reger a composição dos combustíveis, levando a limitação de aromáticos (STANISLAUS e COOPER, 1994).

Na especificação européia atual, além do valor mínimo para o número de cetano, há uma limitação dos teores dos compostos diaromáticos e triaromáticos. As novas especificações para o óleo diesel apresentam um limite máximo de enxofre e de aromáticos de 0,05 %, enquanto que o número mínimo de cetanos assume um valor de 40. Entretanto, mesmo com uma tendência mais restritiva com relação às especificações dos combustíveis, o Brasil ainda tem especificações menos rígidas que as internacionais com relação às questões ambientais, não influenciando muito nas condições de refino ou na operação em plantas antigas. Contudo, a melhoria da qualidade dos combustíveis e do meio ambiente já é uma realidade e estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de viabilizar o uso de novos produtos na matriz energética brasileira, com uma participação do gás natural e de hidrogênio, dentre outros produtos. No Brasil, apenas o número de cetano é especificado, não havendo limitação direta da concentração de aromáticos (DAUZACKER *et al.*, 2002).

O número de cetano do diesel pode ser aumentado em cerca de 1 a 4 unidades, quando os aromáticos policíclicos do diesel forem convertidos a alcanos policíclicos através do hidrotratamento convencional. Este número de cetano aumentará somente se os anéis aromáticos policíclicos transformarem-se em hidrocarbonetos

monocíclicos e alcanos (LI *et al.*, 2005). Por definição, o número de cetano mede a qualidade de ignição de um combustível para máquina diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga. Fisicamente, o número de cetano se relaciona diretamente com o retardo de ignição de combustível no motor de modo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição.

Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto número de cetano, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano. Devido a isso, na determinação dessa característica o desempenho do diesel é comparado com o desempenho do n-hexadecano, produto parafínico comercializado como cetano, o qual é atribuído um número de cetano igual a 100. A um produto aromático (alfa metil-naftaleno) é atribuído um número de cetano igual a zero. A determinação do número de cetano requer o uso de um motor de teste padrão (motor CFR) operando sob condições também padronizadas.

Com relação à gasolina, tem-se o número de octano que é uma medida de sua qualidade antidetonante ou capacidade de resistir à detonação. O número de octano da gasolina é determinado a partir da curva de calibração relacionando-se a taxa de compressão do motor padrão ao número de octano da amostra conhecida. Esta curva é obtida pelo levantamento de uma série de experimentos em misturas iso-octano e n-heptano. Isto é, o iso-octano puro tem número de octano 100 e o n-heptano puro tem octanagem zero. Uma gasolina com octanagem 92 significa que sua performance é compatível com a de uma mistura contendo 92 % de iso-octano e 8 % de n-heptano (ASSIS *et al.*, 2005). A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, a maioria contendo entre 4 e 12 átomos de carbono, ligados através de ligações simples (hidrocarbonetos saturados) ou duplas (hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos). A quebra da ligação dupla dos hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos a partir de reações de hidrogenação permitem à obtenção de melhores combustíveis, pois estas reações propiciam uma melhora na octanagem da gasolina e um aumento de sua qualidade no mercado.

A estrutura química dos hidrocarbonetos do combustível tem enorme influência na tendência a detonação. As parafinas de cadeia linear têm menor resistência à detonação do que as de cadeia ramificada, as olefinas e os hidrocarbonetos cíclicos. Os

naftênicos (cíclicos saturados) têm maior tendência à detonação do que os aromáticos (cíclicos insaturados). Para conseguir compostos com índice de octanagem mais alto, recorre-se, por exemplo, à reforma catalítica, que incluem as reações de isomerização, alquilação e polimerização. Dependendo do tipo de catalisador e das condições operacionais, as reações de desidrogenação dos naftênicos gerando aromáticos e o hidrocraqueamento das parafinas mais pesadas obtendo parafinas mais leves, levam a obtenção de gasolina com maior resistência à detonação.

A demanda social por combustíveis limpos em busca de um desenvolvimento sustentável, põe em cheque a indústria de refino nacional. Especificações muito rígidas, com respeito ao enxofre, benzeno, aromáticos, olefinas leves e outros estão sendo adotados, havendo necessidade de adequação da planta de refino, requerendo pesados investimentos não só na melhoria de processos como também na construção de novas refinarias para acompanhar a demanda do mercado.

No Brasil, o óleo diesel é utilizado em grande escala nos transportes coletivos e de cargas, contribuindo para a poluição atmosférica. Um dos principais fatores para reduzir a poluição envolve a qualidade do combustível, assim o processo de hidrodesaromatização (HDA) tornou-se fundamental para que o produto final tenha qualidade de ignição e nível de emissões exigido pelas especificações. No processo de HDA também ocorrem outras reações de hidrotratamento, tais como: HO-saturação de olefinas, HDS (hidrodessulfurização) e HDN (hidrodenitrogenação) que são cineticamente muito mais favorecidas, de modo que, naturalmente, alcancem conversões muito elevadas (DAUZACKER *et al.*, 2002).

O processo de HDA pode ser dividido em dois processos: o moderado e o profundo. No primeiro caso, são utilizados catalisadores a base de Ni-Mo, Co-Mo e Ni-W na forma sulfetada, suportados em  $\phi$ -alumina. Já o HDA profundo, quando a concentração de aromáticos no produto pode ficar abaixo de 5 %, usualmente é realizado com catalisadores à base de metais nobres (Pt e Pd), que são suportados em zeólita, alumina ou sílica-alumina. Estes catalisadores são bem mais ativos do que os primeiros podendo operar em temperaturas entre 323 e 373 K mais baixas. Isso, por sua vez, permite a utilização de pressões parciais de hidrogênio também menores. O grande inconveniente dessa opção é

que esses catalisadores são sensíveis ao envenenamento por enxofre e nitrogênio, exigindo um HDT prévio da carga em níveis elevados de pressão, o que limita o seu uso a concentrações entre 5 e 10 % de aromáticos no produto final (DAUZACKER *et al.*, 2002).

DAUZACKER *et al.* (2002) estudaram o processo de HDA moderado, embora em algumas condições operacionais de seus testes a concentração de aromáticos totais nos produtos tenha ficado em torno de 8,0 %. Este processo utilizou temperaturas superiores a 573 K e pressões parciais de hidrogênio superiores a 3 MPa. A maioria dos estudos sobre as reações de HDA foi realizada com compostos modelo e propõe equações da taxa de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood para representar o comportamento cinético dessas reações. Os trabalhos que já foram realizados anteriormente com aromáticos consideravam os compostos aromáticos num único conjunto, denominado aromáticos totais, não se considerando as reações reversas de desidrogenação que ocorrem em temperaturas mais elevadas. Observou-se experimentalmente que a concentração de aromáticos nos produtos inicialmente diminui com o aumento da temperatura de operação, mas, a partir de certa temperatura, adquire uma tendência oposta, passando a aumentar com a temperatura. Isso ocorre porque as reações de HDA são reversíveis e exotérmicas, estando sujeitas às restrições termodinâmicas. A tendência das reações reversas pode ser compensada, quando possível, com o aumento da pressão parcial de hidrogênio.

Em uma unidade de hidrotreatamento de uma refinaria, tem-se a ocorrência somente da hidrogenação parcial de aromáticos e naftênicos, enquanto que o ideal seria a hidrogenação total de aromáticos, pois o ganho do número de cetano seria bem alto, porém com a tecnologia disponível atualmente, as refinarias precisam contentar-se com a hidrogenação parcial de aromáticos, mesmo com um ganho menor de número de cetano.

### **1.3 – Histórico da Hidrogenação Parcial do Benzeno**

Embora existam referências ao estudo da hidrogenação do benzeno desde o início do século XX, o cicloexeno obtido a partir da reação de hidrogenação parcial do benzeno somente foi detectado em 1957 por ANDERSON, como intermediário da reação

conduzida na fase gasosa sobre um filme de níquel.

Em 1963, HARTOG e colaboradores usaram rutênio puro como catalisador da hidrogenação do benzeno em fase líquida, e obtiveram um rendimento em cicloexeno em torno de 2 % à temperatura e pressão ambientes. Porém, em 1972, um grande avanço foi obtido por DRINKARD da empresa Du Pont de Nemours, que empregou cloreto de rutênio como precursor do catalisador. Além disso, descobriu-se que soluções alcalinas contendo zinco e outros aditivos podiam aumentar significativamente o rendimento em cicloexeno para cerca de 30 %.

Em seguida, JOHNSON e NOWACK (1975) descobriram o efeito importante de íons metálicos, presentes nas paredes do reator, e sugeriram a utilização de catalisadores bimetálicos à base de rutênio, com a presença de água no meio reacional. Mais tarde surgiu um número considerável de patentes de companhias químicas baseadas no modo de operação original da Du Pont de Nemours. Paralelamente, diversos pesquisadores acadêmicos, em particular, ODEBRAND et al. (1980), estudaram o efeito das condições da reação sobre a seletividade em cicloexeno.

Diversas companhias químicas japonesas empregaram catalisadores de rutênio: MITSUBISHI, 1975; TORAY, 1977; ASAH, 1987; SUMIMOTO, 1986 e MITSUI, 1989. Em particular, a companhia Asahi patenteou um sistema catalítico aditivado com um composto de zinco e compostos de outros metais, utilizados na presença de água no meio reacional. Tal sistema apresentou rendimentos em cicloexeno da ordem de 50 % para uma conversão de benzeno de 60 %.

Em agosto de 1990, a referida companhia construiu a primeira unidade industrial para a produção de cicloexanol, empregando a rota de produção de cicloexeno a partir da hidrogenação do benzeno, seguida de sua hidratação a cicloexanol sobre uma zeólita (FUKUOKA e NAGAHARA, 1991). Em outubro de 2002, a unidade construída na cidade de Mizushima expandiu sua produção de 50.000 t/ano para 150.000 t/ano.

A Tabela 1.1 reúne, em ordem cronológica, algumas publicações e patentes relevantes sobre estudos referentes à hidrogenação parcial do benzeno, ressaltando-se a evolução do rendimento máximo em cicloexeno relatados pelos autores.

**Tabela 1.1** – Catalisadores e aditivos empregados na hidrogenação parcial do benzeno.

Composição do Catalisador	Aditivo / Solvente	R <sub>máx</sub> / X <sub>máx</sub> (%)	Referência
Ru puro	5- 50% álcool alifático	2,2 / NI	HARTOG, 1963
Ru, Pd ou Rh	NaOH, ZnCl <sub>2</sub> e TiCl <sub>3</sub>	32 / 50	DU PONT, 1972
Ru-M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> M = Co, Cr, Ni, Fe ou Mn	Fe, Co ou Ni	19 / 65	PHILLIPS, 1975
Ru/SiO <sub>2</sub>	cloretos de Na, K, Mg, Ca, Ba, Mn, Fe ou Zn	23 / 60	MITSUBISHI, 1975
Ru, Pd, Ir, Pt/ suporte	AgNO <sub>3</sub> , Cu, CoPO <sub>4</sub> ou Mg	24 / 51	TORAY, 1975-1977
Ru	NaOH, FeCl <sub>3</sub> , TiCl <sub>3</sub> , Fe, Ni ou Cr	19 / 80	ODEBRAND, 1980-1983
Ru-M/SiO <sub>2</sub> M= Cu, Co	Nenhum	31 / 83	NIWA, 1984
Ru, Ru-Zn, Ru-Fe	ZnSO <sub>4</sub> , Zn(OH) <sub>2</sub> e ZrO <sub>2</sub>	48 / 60	ASAHI, 1985-1986
Ru-XY/BaSO <sub>4</sub> X = Co, Fe Y = Cu, Ag	CoSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub> ou ZnSO <sub>4</sub>	40 / 76	SUMIMOTO, 1985-1987
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	18 / 39	ELEMESOV, 1988
Ru-Zn	ZnSO <sub>4</sub> , Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	30 / 40	MITSUMI, 1987 e 1989
Ru-Zn-La(OH) <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> e ZnSO <sub>4</sub>	60 / 90	NAGAHARA <i>et al.</i> , 1997
Ru-B	ZnSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	31 / NI	LIU <i>et al.</i> , 1999
Ru/M; M = ZrO <sub>2</sub> , Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e TiO <sub>2</sub>	ZnSO <sub>4</sub> , KOH, NaOH, CsOH, Ca(OH) <sub>2</sub> ou Sr(OH) <sub>2</sub>	41/ NI	ROCHIN E TONIOLO, 2001
Ru/SiO <sub>2</sub>	etilenoglicol	19 / 60	SPINACÉ E VAZ, 2003
RuB/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O	40 / 77	WANG <i>et al.</i> , 2004
Ru-Zn/m-ZrO <sub>2</sub>	ZnSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O	44 / 75	WANG <i>et al.</i> , 2004
Ru-La-B/ZrO <sub>2</sub>	ZnSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O	50 / 85	LIU <i>et al.</i> , 2007
Ru/SBA-15	ZnSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O e etilamina	50,8 / NI	BU <i>et al.</i> , 2008

R<sub>máx</sub>= rendimento máximo de cicloexeno X<sub>máx</sub> = conversão de benzeno para R<sub>máx</sub> NI = não informado

Pela Tabela 1.1 verifica-se que o rendimento máximo em cicloexeno da ordem de 60 % foi obtido com o uso de um catalisador de rutênio mássico, promovido com Zn e uma base, em meio reacional aditivado com  $ZrO_2$  e  $ZnSO_4$  (NAGAHARA *et al.*, 1997).

Nos últimos anos, inúmeros trabalhos vêm sendo publicados sobre a reação de hidrogenação parcial do benzeno. Recentemente, algumas ligas amorfas têm atraído muito a atenção de pesquisadores devido a sua alta seletividade e atividade em muitas reações de hidrogenação de aromáticos e por seu processo de preparação ser favorável ao meio ambiente. Dessa forma, LIU *et al.* (2007) desenvolveram catalisadores de Ru-B suportados em ligas amorfas, e empregaram os mesmos para a reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. Os catalisadores de Ru-La-B/ $ZrO_2$  apresentaram alta atividade e seletividade para o cicloexeno. Considerando o caráter de metaestabilidade termodinâmica das ligas amorfas, estes pesquisadores depositaram as ligas amorfas em  $ZrO_2$  (zircônia) e adicionaram lantânio como promotor, visando melhorar sua estabilidade térmica e propriedades catalíticas.

Os testes catalíticos foram realizados em uma autoclave de 1L. Empregou-se na realização dos testes 280 mL de água, 19,6 g de sulfato de zinco hexahidratado ( $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ) e 4 g de catalisador. Assim, a autoclave foi fechada e preenchida com hidrogênio ( $H_2$ ) por aproximadamente quatro vezes para retirada total do ar. Inicialmente, a taxa de agitação foi de 600 rpm e a pressão de  $H_2$  3,0 MPa. Quando a temperatura atingiu 413 K, 140 mL de benzeno foram adicionados a autoclave. Em seguida, a taxa de agitação foi elevada para 1000 rpm e a pressão para 5,0 MPa, iniciando-se assim a reação. Os resultados encontrados após as análises cromatográficas apontam uma alta conversão de benzeno e um rendimento de cerca de 50 % com relação ao cicloexeno e uma seletividade inicial de 85 % (LIU *et al.*, 2007).

O catalisador de rutênio suportado em zircônia ( $ZrO_2$ ) é ainda o mais eficiente entre todos os catalisadores para a hidrogenação seletiva do benzeno devido a excelente hidrofiliabilidade da zircônia. Alguns catalisadores bimetálicos suportados em zircônia como RuZn/ $ZrO_2$ , RuZnB/ $ZrO_2$ , RuFeB/ $ZrO_2$ , RuLaB/ $ZrO_2$ , tem demonstrado alta eficiência para conversão de benzeno para cicloexeno. Contudo, a quantidade de rutênio

neste tipo de catalisador suportado é muito alta e a estabilidade do catalisador não é favorável para sua aplicação na indústria. Uma forma de favorecer o uso do rutênio é suportá-lo em  $\varphi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> devido a suas excelentes propriedades, sendo que diversos pesquisadores têm investigado este sistema (FAN *et al.*, 2007).

Os trabalhos a respeito da reação de hidrogenação parcial do benzeno continuam atraindo adeptos. BU *et al.* (2008) estudaram um novo método de preparação para o catalisador de rutênio suportado, a partir de peneiras moleculares. Os autores demonstraram que a produção de cicloexeno proveniente do catalisador Ru/SBA-15, preparado a partir da utilização de dois solventes para a impregnação do rutênio sobre o suporte, duplicou seu valor com relação ao método de impregnação via úmida usado convencionalmente. Como uma continuação deste trabalho, os mesmos autores investigaram o efeito dos promotores de Sn, Fe e Ba nos catalisadores preparados de Ru/SBA-15, concluindo que o Ba foi o melhor promotor adicionado aos catalisadores. Para a preparação do catalisador foram utilizados RuCl<sub>3</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dissolvidos em cicloexano, contendo SBA-15 (peneira molecular). O cicloexano evapora após uma agitação vigorosa e temperatura ambiente, restando somente um sólido contendo a peneira molecular SBA-15 impregnada com Ru e Ba. Testes catalíticos foram realizados utilizando-se 1,0 g de catalisador, 50 mL de benzeno, 100 mL de água, temperatura de reação de 423 K, pressão de 4,0 MPa, taxa de agitação de 1000 rpm, e uma determinada quantidade de ZnSO<sub>4</sub> também foi adicionada ao meio reacional. Uma produção de 50,8 % de cicloexeno foi obtida após a otimização da proporção molar Ba/Ru de 0,5, sendo que uma certa quantidade de cicloexano também foi obtida. Esta melhor performance do catalisador de Ru/SBA-15 0,5 foi atribuída ao tamanho dos cristais de rutênio, aproximadamente 5,6 nm ajustado pelo BaO, que possui uma grande quantidade de sítios ativos favoráveis à produção de cicloexeno.

O efeito de aditivos orgânicos no meio reacional também tem sido muito avaliado no caso da reação de hidrogenação parcial do benzeno. FAN *et al.* (2007) estudaram o efeito das aminas na hidrogenação parcial do benzeno sob catalisadores de RuCoB/ $\varphi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados mostraram que a adição de aminas hidrofílicas aumenta a seletividade a cicloexeno. Um elevado rendimento em cicloexeno foi obtido, cerca de 34,8

% na presença de etilamina. Segundo estes autores, a pré-adsorção das aminas na superfície do rutênio poderia aumentar a seletividade para cicloexeno. Assim propuseram que a formação de uma ligação entre o cicloexeno e a molécula de amina enfraquece os elétrons  $\pi$  da molécula de cicloexeno ligada ao orbital  $d$  do rutênio, causando a rápida dessorção de  $H_2$  ligado ao cicloexeno na superfície do metal, melhorando a seletividade para o cicloexeno. Devido à interação entre os aditivos orgânicos e o rutênio, e a transferência de elétrons do N ou do O para o orbital  $d$  do rutênio, o que provavelmente ocorre, o rutênio torna-se um centro rico em elétrons, o que facilita a dessorção do cicloexeno. Dessa maneira, um elevado rendimento em cicloexeno foi observado para o catalisador  $RuCoB/\varphi-Al_2O_3$  na reação de hidrogenação parcial do benzeno na presença de  $ZnSO_4$  e do aditivo orgânico.

Em 1992, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP iniciou suas pesquisas sobre a hidrogenação parcial do benzeno, em colaboração com o Centro de Pesquisa da Rhodia de Paulínia-SP. Assim, MERTZWEILLER et al. (1993 e 1994) realizaram um estudo preliminar sobre a influência dos suportes alumina e carvão, do tipo de solvente (metilcicloexano, octanol e isopropanol) e das condições de reação na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio, conduzida em meio reacional trifásico. Posteriormente, CARVALHO (1996) desenvolveu um estudo sobre a influência da presença de zinco em catalisadores  $Ru/Al_2O_3$ , no qual constatou que a presença do aditivo, num teor otimizado, pode elevar o rendimento em cicloexeno. Por sua vez, MOURA (1998) estudou a influência dos suportes titânia e alumina. Os resultados mostraram que o catalisador  $Ru/TiO_2$ , reduzido a 473 K, apresentou um desempenho melhor que o do sistema  $Ru/Al_2O_3$  preparado nas mesmas condições. Em seu trabalho sobre a influência dos aditivos Fe, Sn e Zn em catalisadores de  $Ru/TiO_2$  e  $Ru/SiO_2$ , SILVA (2000) observou um melhor desempenho do catalisador suportado em titânia e aditivado com Zn. ZONETTI (2003) investigou a influência das etapas de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho catalítico do sistema  $Ru/CeO_2$ , e concluiu que a etapa de calcinação é prejudicial ao desempenho do catalisador. A seguir, MOURA (2004) estudou a influência da adição de Ti, Eu, Sm e Yb sobre as propriedades físico-químicas de catalisadores à base de rutênio suportados em  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $TiO_2$  e  $La_2O_3$ , bem como sobre o meio reacional trifásico de hidrogenação parcial do benzeno. Os maiores rendimentos em cicloexeno foram

obtidos com o catalisador aditivado com Ti e suportado em céria, com a presença de  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional. Paralelamente, NAVARRO (2004) estudou a influência da adição de Ti ao catalisador  $\text{Ru/CeO}_2$ , bem como ao meio reacional trifásico, empregando as mesmas condições que MOURA (2004). Na reação de hidrogenação parcial do benzeno, o sistema  $\text{Ru1\%Ti/CeO}_2$  levou aos maiores rendimentos em cicloexeno para qualquer que seja o volume de solução de  $\text{TiCl}_3$  adicionado ao meio reacional. Para todos os catalisadores estudados os resultados evidenciaram a existência de uma quantidade ótima do aditivo  $\text{TiCl}_3$  no meio reacional. Nesse trabalho o rendimento máximo em cicloexeno foi o maior valor obtido no LDPC, até então, em torno de 24 % para uma conversão de benzeno de 50 %. Em 2007, SILVA analisou o efeito do cloro em catalisadores de  $\text{Ru/CeO}_2$  destinados à hidrogenação parcial do benzeno. Os resultados da caracterização revelaram que o cloro, oriundo do precursor clorado, não foi eliminado do catalisador  $\text{Ru/CeO}_2$ , mesmo após os sucessivos tratamentos de redução. A utilização de aditivos ao meio reacional também foi testada, soluções aquosas de  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  e  $\text{HCl}$  foram usadas. Como resultado final, obteve-se que os catalisadores  $\text{Ru/CeO}_2$  aditivados com  $\text{TiCl}_3$  mostraram os melhores rendimentos em cicloexeno quando empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. RODRIGUES (2008) estudou a influência da natureza e da morfologia do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no desempenho de catalisadores de Ru, e constatou que o diâmetro médio de partícula e a área específica de tais sólidos têm uma influência marcante sobre as propriedades físicas e químicas destes catalisadores destinados a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.

#### **1.4 – Os Catalisadores para a Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno**

Os catalisadores são materiais que modificam a velocidade de uma reação química sem serem consumidos no processo. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente por uma diminuição da energia de ativação, com conseqüente aumento da velocidade. Praticamente, a reação de hidrogenação do benzeno não ocorre na ausência

de catalisador. No equilíbrio termodinâmico, pode ser esperado apenas 0,1 % de rendimento para o produto desejado na hidrogenação parcial do benzeno, no caso, o cicloexeno. Para a obtenção de maiores seletividades no produto intermediário 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 para essa reação.

Todos os metais classicamente empregados como catalisadores de hidrogenação conseguem hidrogenar o benzeno, sendo que as suas atividades para esta reação seguem a ordem Rh>Ru>>Pt>>Pd>Ni>Co (RYLANDER, 1985 apud MOURA, 1998). No entanto, o rutênio se revelou como sendo o metal que conduz aos melhores resultados de seletividade e rendimento para a produção de cicloexeno. Conforme STRUIJK et al. (1992) o rutênio pode ser utilizado na forma de metal puro, como liga ou suportado. Os sais modificadores adicionados ao meio reacional provavelmente causam um envenenamento parcial, e ao mesmo tempo modificam a estrutura do catalisador, resultando assim em uma melhora na seletividade e no rendimento em cicloexeno. A presença de água no meio reacional é uma condição essencial para a obtenção de cicloexeno. A reação tem sido desenvolvida em temperaturas moderadas, na faixa de 400 a 500 K e pressão de hidrogênio na faixa de 1,0 – 10 MPa.

Metais como o rutênio e cobre foram utilizados como catalisadores e promotores, respectivamente, na hidrogenação catalítica do benzeno em cicloexeno, por MIZUKAMI et al. (1993), sendo a água também, condição necessária para a reação, como aditivo ao meio reacional ou solvente. A temperatura ótima da reação foi de 443 – 463 K e pressão de 5,9 – 7,8 MPa. Os catalisadores foram preparados via impregnação a seco e pelo método sol-gel. Os pesquisadores observaram que os catalisadores suportados apenas produziam efetivamente cicloexeno na presença de hidróxido de sódio, sulfato de ferro ou sulfato de cobalto no meio reacional, e que o catalisador precisava ser envenenado por aditivos corrosivos para formar o cicloexeno. No entanto, isso não ocorreu para sólidos preparados pelo método sol-gel, ativados com hidrogênio antes mesmo da calcinação. Foi atribuído o desempenho do catalisador a menor capacidade de adsorção de hidrogênio, o que diminui a taxa de hidrogenação direta do cicloexano, bem como a adsorção de

cicloexeno.

#### 1.4.1 – A Influência da Natureza e da Morfologia do Suporte

Os resultados mais expressivos, tomando-se como parâmetro o rendimento em cicloexeno, foram obtidos através dos catalisadores mássicos de rutênio (SOEDE *et al.*, 1993). No entanto, o uso de catalisadores suportados é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado do rutênio, uma redução na quantidade a ser utilizada é economicamente vantajosa. Além disso, a possibilidade do uso de suportes permite selecioná-los de modo que suas características favoreçam a obtenção do produto de interesse. Um exemplo é a hidrogenação parcial do benzeno em meio reacional trifásico com presença de água. Nesse caso, o suporte, com caráter hidrofílico, pode ser importante para conseguir melhores desempenhos catalíticos, por razões expostas adiante.

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 de rutênio podem ser modificadas quando esse metal é incorporado a diferentes suportes. Tais modificações podem ser atribuídas à interação entre o metal e o suporte [BOSSI *et al.*, (1979), PRESTRIDGE *et al.*, (1977) e TAUSTER *et al.*, (1978) apud JINXIANG *et al.*, (1988)].

A preparação de catalisadores constitui etapa extremamente importante devido aos efeitos que exerce sobre as propriedades finais do material, basicamente dispersão, resistência à sinterização e interações metal-suporte. Esses efeitos dependem não só da natureza do suporte, do precursor metálico e do teor de metal, mas também do método de impregnação usado. No caso específico dos suportes tem-se ressaltado a importância de avaliar algumas características intrínsecas nos diversos materiais quando da escolha do mais adequado a desempenhar tal papel. Pode-se lembrar, dentre várias, a área superficial, a porosidade e a resistência mecânica e química, nas condições de operação.

Diversos são os materiais inorgânicos que, atendendo a essas exigências, podem ser usados na preparação de catalisadores. Contudo, dentre toda a gama disponível, na prática somente três têm sido utilizados industrialmente, nomeadamente a sílica, a alumina e o carvão (REINOSO, 1998). Embora muitos artigos sobre hidrogenação parcial do benzeno relatem que a hidrogenação é catalisada puramente pelo metal, a acidez presente no suporte tem demonstrado uma significativa influência na atividade dos catalisadores de metal suportados para a hidrogenação de moléculas aromáticas (SIMON *et al.*, 2002).

A taxa de hidrogenação do benzeno, segundo estudos, aumenta com o aumento da concentração de sítios ácidos, que geralmente pode ser explicada pela deficiência eletrônica do metal. No entanto, pesquisadores têm explicado um aumento na atividade de reações de hidrogenação de aromáticos utilizando-se catalisadores de platina e paládio suportados em materiais ácidos comparados a catalisadores suportados em materiais inertes devido à presença de sítios de hidrogenação adicionais na região interfacial ácido-metal, que contribui para uma taxa de hidrogenação total do benzeno (SIMON *et al.*, 2002).

GASPAR *et al.* (2004) empregaram catalisadores de rutênio suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $220 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) na hidrogenação parcial do benzeno. Os suportes foram previamente calcinados a 873 K e, após a impregnação, os catalisadores foram calcinados a 773 K por 4 h. As reações foram conduzidas num reator Parr, à temperatura de 423 K, pressão de hidrogênio de 5,0 MPa e utilizando 100 mL de benzeno. A maior seletividade em cicloexeno foi obtida com o catalisador Ru/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

No entanto, o suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  possui uma menor área específica, o que pode influenciar a dessorção do cicloexeno formado. Um trabalho semelhante foi realizado no LDPC (UNICAMP) por RODRIGUES (2008) estudando a influência da natureza e da morfologia do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no desempenho de catalisadores de Ru. O autor constatou que o diâmetro médio de partícula e a área específica de tais sólidos têm uma influência marcante sobre as propriedades físicas e químicas destes catalisadores destinados a hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. Os maiores rendimentos em cicloexeno foram obtidos com os catalisadores de menor diâmetro de partícula e menor área superficial específica, independente da natureza do suporte empregado ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

### 1.4.2 – A Influência da Natureza do Sal Precursor de Rutênio

As propriedades de catalisadores metálicos geralmente dependem do método de preparação, da natureza do sal precursor e da maneira como este é depositado sobre o suporte, bem como das condições de calcinação e redução.

O sal precursor, mesmo após as etapas de calcinação e ativação, pode deixar contaminantes sobre o catalisador, os quais poderão influenciar o desempenho catalítico do sólido. Em particular, o cloreto, remanescente de precursores clorados, pode influenciar a dispersão metálica e a quantidade de hidrogênio adsorvido (NUNES *et al.*, 1990).

De uma forma geral, catalisadores preparados a partir de precursores clorados se apresentam mais seletivos, com relação aos precursores não clorados, no caso da reação de hidrogenação parcial do benzeno. MILONE *et al.* (1996) estudaram três diferentes sais precursores de Ru no preparo de catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexeno. Os autores observaram que a seletividade em cicloexeno depende do precursor usado na preparação do catalisador (Tabela 1.2). Os catalisadores preparados a partir de RuCl<sub>3</sub> (cloreto de rutênio III) são mais seletivos do que os catalisadores preparados através de Ru(acac)<sub>3</sub> (acetilacetonato de rutênio III) ou Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (trinitrato de nitrosila e rutênio III). Assim, o melhor desempenho catalítico pode ser devido à presença de cloro residual na superfície do catalisador.

Não se sabe precisamente qual é o papel do cloro remanescente nos catalisadores de rutênio, mas aparentemente espécies Cl<sup>-</sup> são retidas na interface suporte-rutênio ou na própria partícula metálica de Ru.

Diversas hipóteses têm sido citadas para explicar o efeito positivo da presença de cloro no aumento da seletividade, relacionadas a seguir:

✓ A presença de cloro residual pode modificar o estado eletrônico dos sítios ativos de rutênio, favorecendo a formação de espécies Ru<sup>(δ+)</sup>, o que evitaria a hidrogenação direta de benzeno a cicloexano.

✓ Os íons de cloro podem ocupar os sítios de rutênio com mais alta energia, restando sítios onde a dessorção de cicloexeno seria mais fácil.

✓ Os íons de cloro podem aumentar a hidrofiliabilidade do catalisador, por interação com o hidrogênio da água, o que favorece a formação da camada de água sobre o catalisador e, conseqüentemente, pode melhorar a produção de cicloexeno.

**Tabela 1.2** – Efeito da natureza dos sais precursores sobre o desempenho de catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para uma conversão de 10 % do benzeno (MILONE *et al.*, 1996).

Precursor	Fração mássica de Ru (%)	Seletividade em C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (%)
RuCl <sub>3</sub>	0,5	16
RuCl <sub>3</sub>	1	15
RuCl <sub>3</sub>	2	16
RuCl <sub>3</sub>	4	17
RuCl <sub>3</sub>	10	18
Ru(acac) <sub>3</sub>	1	10
Ru(acac) <sub>3</sub>	2,5	8
Ru(acac) <sub>3</sub>	4	11
Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1	6
Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,5	6
Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4	7
Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	8

### 1.4.3 – Efeitos dos Tratamentos Térmicos

O desempenho dos catalisadores depende do método de preparação, notadamente da disposição experimental dos tratamentos térmicos de ativação do precursor catalítico após a impregnação do agente ativo, na forma de sais metálicos ou de complexos. Os catalisadores suportados já possuem uma porosidade proveniente do suporte, mas

geralmente estes materiais não apresentam os sítios ativos. Para isto, é necessário que os sólidos sejam submetidos a tratamentos térmicos (ativação), que são, fundamentalmente, dois: calcinação e/ou redução.

A ativação do catalisador, através da redução dos precursores, é freqüentemente uma etapa anterior à reação e leva o sólido à sua forma ativa. O processo de redução do catalisador constitui em uma delicada etapa. No caso de carvões ativados, a existência de uma grande variedade de grupos funcionais leva a uma dificuldade na previsão dos efeitos que os processos de redução causam à superfície. A redução com hidrogênio em temperaturas elevadas compromete os complexos oxigenados menos estáveis e dá margem ao surgimento de reações secundárias. Uma outra possibilidade seria a redução a temperatura ambiente por meio de compostos doadores de hidrogênio em soluções aquosas, mas este é um processo pouco estudado (FRAGA, 2000).

O procedimento de ativação tem um forte efeito na atividade de catalisadores de Ru preparados a partir de precursores clorados (KOOPMAN *et al.*, 1981). Catalisadores de Ru/SiO<sub>2</sub>, obtidos a partir da redução direta, apresentaram um aumento na atividade, para a reação de hidrogenação do benzeno em fase líquida, com o aumento da temperatura de redução (663 K a 963 K). Entretanto, para catalisadores de Ru/SiO<sub>2</sub>, preparados a partir de uma calcinação a 673 K, seguida de redução a diferentes temperaturas (573 K a 973 K), a atividade mostrou-se independente da temperatura de redução empregada. Resultados de adsorção e dessorção de H<sub>2</sub>, associados a estudos de difração de raios X, indicam que não só a dispersão do metal, mas também a área da superfície ativa do metal aumentam com a temperatura de redução, para os catalisadores Ru/SiO<sub>2</sub> obtidos a partir da redução direta. Esse comportamento foi explicado com base numa provável remoção progressiva de impurezas da superfície dos catalisadores, provavelmente o cloro.

ZONETTI (2003) estudou a influência das condições de ativação (calcinação e redução) sobre o desempenho de catalisadores de rutênio suportados em óxido de cério, empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno. Os catalisadores foram calcinados sob ar, à temperatura de 473 K ou 673 K, e/ou reduzidos a 523 K, 773 K e 1023 K sob H<sub>2</sub>. Os resultados da análise química realizada através de EDX (Tabela 1.3)

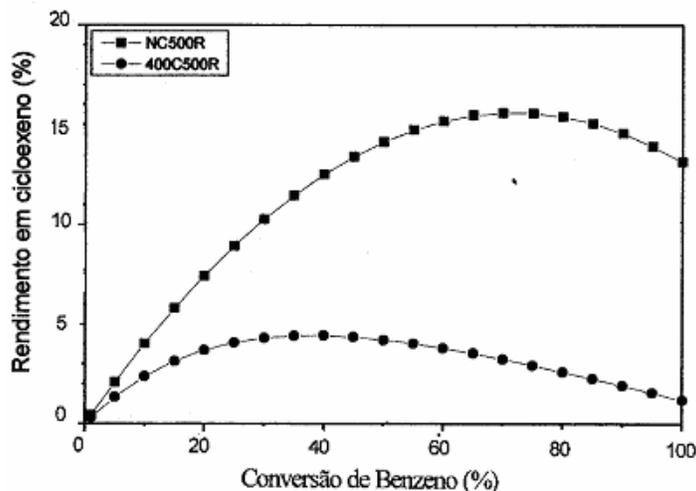
revelam que a fração mássica de cloro no catalisador diminui significativamente quando os sólidos são submetidos a tratamentos de ativação. A reação de hidrogenação do benzeno, em fase líquida, foi conduzida à temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 5 MPa, com 200 mg de massa de catalisador, com uma taxa de agitação de 1.500 rpm. A autora concluiu que a etapa de calcinação, seguida ou não de redução é fortemente prejudicial ao desempenho catalítico do sistema Ru/CeO<sub>2</sub> (Figura 1.7- catalisador 400C500R).

Por sua vez, a redução direta entre temperaturas de 573 K e 773 K conduzem a catalisadores mais ativos, bem como a maiores rendimentos em cicloexeno, ao longo de toda reação (Figura 1.7 - catalisador NC500R). A influência do cloro sobre o comportamento de redução foi estudada em catalisadores de Ru suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> (JINXIANG *et al.*, 1988). Os catalisadores foram preparados por impregnação a seco dos suportes, a partir de uma solução aquosa de RuCl<sub>3</sub>, sendo posteriormente calcinados a 753 K durante 4 h. Para estudar o potencial de redutibilidade, os catalisadores preparados foram submetidos a repetidos ciclos de redução-oxidação-redução, com um aumento progressivo da temperatura de oxidação a cada ciclo (473 K a 753 K). Resultados de análise térmica diferencial mostraram que as áreas dos picos, durante a fase de redução, aumentam com a temperatura de oxidação. Segundo os autores, os repetidos ciclos de oxidação e redução podem ter eliminado parte do cloro residual dos catalisadores, tornando-os mais suscetíveis à redução.

**Tabela 1.3** – Composição química de catalisadores Ru/CeO<sub>2</sub> submetidos a diferentes tratamentos de ativação (ZONETTI, 2003).

Sólido	Frações Mássicas (%)			
	O	Ce	Cl	Ru
NCNR	13	81	2,6	3,5
NCR500	16	78	1,0	5,5
C400NR	19	74	0,7	6,0

NCNR = sólido não calcinado e não reduzido; NCR500 = sólido não calcinado e reduzido a 773 K;  
C400NR = sólido calcinado a 673K e não reduzido



**Figura 1.7** – Influência da calcinação sobre o desempenho do catalisador de Ru/CeO<sub>2</sub> na reação de hidrogenação parcial do benzeno (ZONETTI, 2003).

MAZZIERI et al. (2002) estudaram o efeito do tempo de redução sobre as propriedades do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). O catalisador foi preparado por impregnação a seco com uma solução ácida de RuCl<sub>3</sub>, de forma a obter uma fração mássica de 5 % de Ru. A seguir, o catalisador foi submetido à redução direta sob H<sub>2</sub> a 673 K por diferentes períodos de tempo (3 e 6 h). Resultados de TPR (Redução a Temperatura Programada) e XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X) mostraram que, mesmo após 6 h de redução o rutênio não foi totalmente reduzido, enquanto que o cloro não foi completamente eliminado.

As propriedades físico-químicas, bem como a seletividade na hidrogenação parcial do benzeno, foram estudadas para catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MAZZIERI *et al.*, 2003). Os sólidos foram preparados com o precursor RuCl<sub>3</sub> e submetidos a diferentes procedimentos de ativação, envolvendo as etapas seguintes: calcinação a 773 K, redução a 673 K e lavagem com solução aquosa de 10 % de NH<sub>4</sub>OH.

Resultados de TPR, XPS, FTIR (Espectrometria de Infravermelho) e quimissorção de H<sub>2</sub> revelaram que não há diferença significativa no teor de cloro residual quando os catalisadores calcinados são submetidos ou não à etapa de redução. Porém, quando os catalisadores calcinados são lavados com a solução de NH<sub>4</sub>OH, sendo

posteriormente reduzidos, há uma redução significativa no teor de cloro com relação aos catalisadores submetidos à calcinação seguida de redução. Testes reacionais mostraram que um alto teor de cloro no catalisador propicia uma maior seletividade em cicloexeno e uma baixa atividade catalítica.

## 1.5 – Os Catalisadores Suportados em Carvão Ativado

### 1.5.1 - O Carvão Ativado

Os carvões microporosos pertencem a uma classe de materiais importante, conhecida como carvão ativado, sendo de larga aplicação através de sua reconhecida produção mundial de aproximadamente 400.000 t/ano. O carvão ativado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte catalítico. Na área de tratamento de efluentes é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (REINOSO *et al.*, 1998) e de metais pesados (BUENO e CARVALHO, 2007).

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram 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 e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades. A característica incomparável do carvão é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (REINOSO *et al.*, 1998).

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor, pode ser transformado em carvão ativado, por exemplo: cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo. Atualmente são utilizados como agentes precursores os caroços e cascas de oliva, cereja,

damasco, pêssego, azeitonas e ossos de animais. 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.

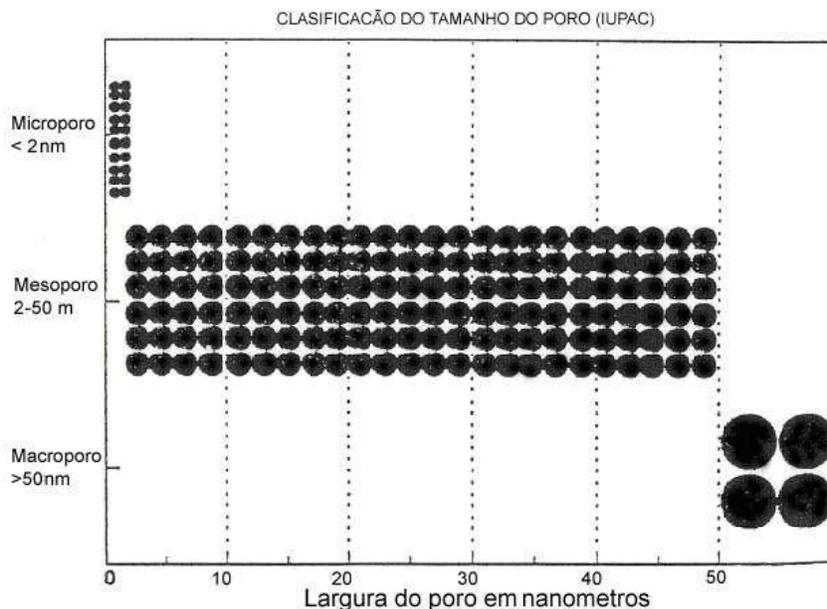
No Brasil, predominantemente, empregam-se madeiras, carvão betuminoso e sub-betuminoso, ossos e cascas de coco. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 773 a 1073 K, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 1073 a 1173 K (BANSAL *et al.*, 1988).

Os carvões ativados podem ser preparados, ou manufaturados, por uma variedade de métodos. Estes poderiam ou não envolver ácidos sintéticos, bases e outras substâncias num fluxo de gases ativantes tais como vapor ( $H_2O$ ), nitrogênio ( $N_2$ ) ou dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Seu rendimento e qualidade podem ser melhorados pela remoção da umidade. Microondas podem ser usadas para a pirólise da fonte de carvão. Por exemplo, o lignito e turfa são processados através de uma carbonização a baixas temperaturas, seguida do tratamento com vapor ou hidróxido de potássio. O carvão pode ser convertido em resinas de troca catiônicas por sulfonação, ou por nitratação e redução. Alguns processos tratam materiais carbonosos com ácido fosfórico e/ou cloreto de zinco, resultando numa mistura carbonácea a elevada temperatura, seguida pela remoção dos agentes ativantes através da lavagem com água (BANSAL *et al.*, 1988).

O carvão ativado pode ser adquirido em pó ou granulado. Com o uso do carvão em pó é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, enquanto no uso do carvão ativado granular, têm-se colunas (filtros), que tratam a água superficial, nas Estações de Tratamento.

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. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como pode ser demonstrado na Figura 1.8.

- Macroporos: maior que 50 nm
- Mesoporos: entre 2 e 50 nm
- Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm
- Microporos primários: menor que 0,8 nm



**Figura 1.8** - Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982.

Além disso, deve-se chamar a atenção para pequena parte da produção mundial de carvão destinada à produção de catalisadores (RADOVIC *et al.*, 1997 apud FRAGA, 2000).

O uso do carvão ativado, ou melhor, dizendo os materiais à base de carbono como suporte vem aumentando continuamente devido ao reconhecimento de algumas de suas características, tanto do ponto de vista físico quanto químico.

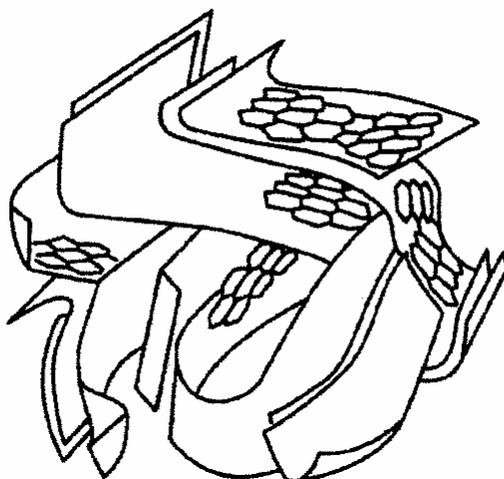
Atualmente se aceita que a estrutura dos carvões ativados é constituída pelo empilhamento aleatório de camadas planas de átomos de carbono em arranjos hexagonais, ou planos basais, sendo abundante a existência de átomos de carbono insaturados.

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). O esquema corretamente utilizado para ilustrar a estrutura dos carvões é apresentado na Figura 1.9.

Essa heterogeneidade estrutural dos carvões 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 fazem-se igualmente presentes. É possível, entretanto, controlar as propriedades físicas, como área superficial e porosidade, de acordo com a matéria-prima e o método de preparação empregado, e de modificar as propriedades químicas superficiais através de diferentes tratamentos; essas 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). As propriedades texturais dos carvões ativados se fundamentam em duas características importantes que são: tamanho de poro e a área superficial. Uma metodologia para determinar a área superficial específica é a descrita por Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), determinada pela medida da isoterma de adsorção por moléculas de gás de nitrogênio. A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsorvidade.

O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão como, por exemplo, a oxidação, desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorbato (BANSAL *et al.*, 1988).



**Figura 1.9** - Esquema da estrutura de um carvão ativado (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 sobre sua superfície (CASTILLA, 2004). O oxigênio reage com o carbono para formar um complexo físico-químico,  $C_xO_y$ , de composição variável. A decomposição deste complexo origina uma mistura  $CO$  e  $CO_2$ . De acordo com a temperatura na qual o carvão é exposto ao oxigênio, são formadas superfícies ácidas e/ou básicas.

A superfície ácida é formada quando uma solução oxidante é colocada em contato com o carvão em temperaturas em torno de 573 a 673 K; esta superfície caracteriza o carvão denominado L. As superfícies ácidas são caracterizadas pela presença de grupos funcionais como: grupos carboxílicos, grupo fenólicos, grupo carbonila, grupo anidrido carboxílico, grupo ciclo peróxido. Por outro lado, a superfície básica é formada em atmosfera inerte em temperaturas acima de 973 K, e esta superfície caracteriza o carvão denominado H. A superfície básica é caracterizada pela presença de um grupo funcional denominado quinona, o qual está ilustrado na Figura 1.10.

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) para atrair íons livres em solução ou suspensão.

O tratamento do carvão com uma base 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). A oxidação da superfície envolve a quimissorção da atmosfera de oxigênio do carvão; e uma reação desta superfície oxidada é que reage quimicamente com outras substâncias que também são oxidadas.

Segundo CASTILLA *et al.* (2000) o comportamento eletrocinético do carvão ativado em solução é uma das propriedades mais importantes na caracterização deste material. Partindo-se do princípio de que os carvões ativados têm caráter anfótero devido aos vários grupos funcionais na sua superfície e a presença de elétrons, é sempre importante avaliar seu ponto isoelétrico (PIE).

O ponto isoelétrico (PIE) 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 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 (PIE) é aquele para o qual o potencial zeta é determinado como zero.

TSAI *et al.* (2005) que trabalharam com diatomita, encontraram o ponto isoelétrico para um pH igual a 1,5 e para valores maiores que 1,5, os quais apresentaram cargas negativas. Eles acreditam que esse comportamento é devido à presença de grupos hidroxilas em sua superfície.

STRELKO *et al.* (2002) estudaram carvões ativados tratados e não tratados com ácido nítrico 20 % (v/v) e determinaram diferentes pontos isoelétricos para estes carvões. O carvão não tratado com ácido nítrico apresentou o ponto isoelétrico para um pH igual a 5,8 e o tratado com ácido um pH igual a 1,3. Os autores avaliaram que o tratamento com ácido nítrico promove um aumento significativo da negatividade superficial do carvão em comparação ao carvão não tratado. O valor do ponto isoelétrico é atribuído a uma

elevada constante de dissociação dos grupos funcionais superficiais, a distribuição superficial destes grupos funcionais e a capacidade de doar elétrons da matriz carbônica.

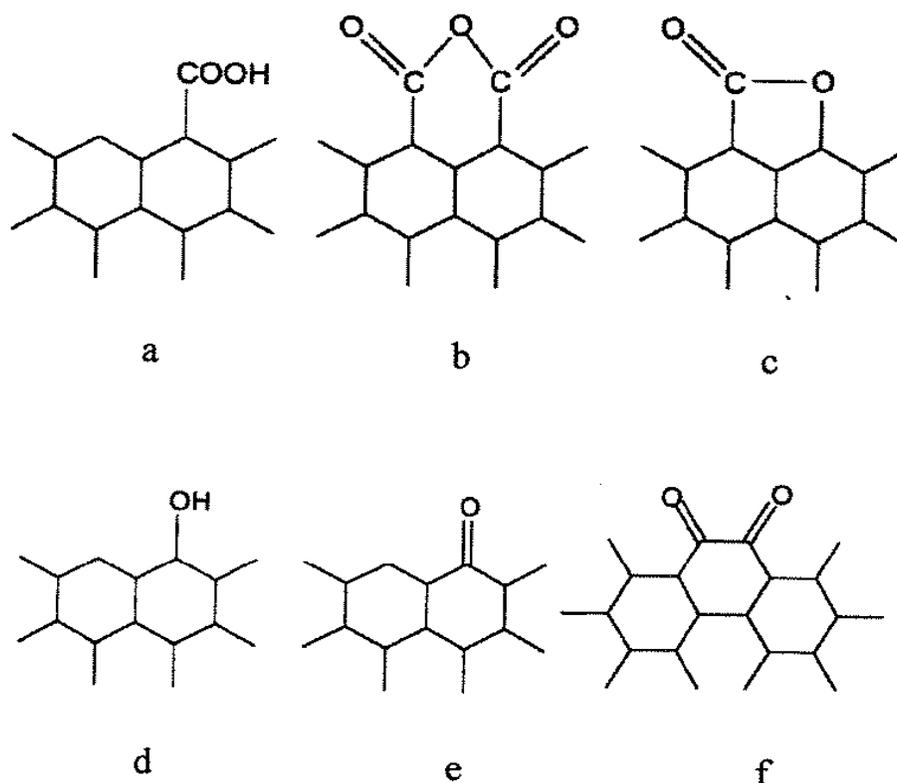
### 1.5.2 - Tratamentos de Oxidação para o Carvão Ativado

Além das características físicas do carvão escolhido como suporte, tem-se também a preocupação de avaliar a quantidade e natureza das estruturas químicas superficiais, os chamados grupos funcionais ou complexos oxigenados superficiais. A natureza desses complexos influencia particularmente algumas propriedades do carvão, tais como a sua molhabilidade, o comportamento de adsorção, as propriedades catalíticas, entre outras (FRAGA, 2000).

As características químicas superficiais 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 o cloro, nitrogênio e enxofre (MATSON *et al.*, 1969 apud FRAGA, 2000). Esses heteroátomos provêm da matéria-prima usada na preparação e tornam-se partes integrantes da estrutura química como resultado da carbonização. Podem também ser ligados quimicamente à superfície durante a ativação ou tratamentos térmicos específicos posteriores (BANSAL *et al.*, 1988).

De todos os grupos funcionais possíveis, os mais importantes são compostos por carbono e oxigênio. 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 como ozônio, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc. A sua formação também pode ocorrer através do uso de soluções oxidantes como ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, entre outras (BANSAL *et al.*, 1988).

A natureza precisa 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 ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos, lactonas, hidroxilas, carbonilas e quinonas (Figura 1.10).



**Figura 1.10** – Estruturas dos grupos funcionais presentes em carvões ativados (BOEHM, 1994): a – grupos carboxílicos, b – anidridos carboxílicos, c – lactonas, d – fenóis, e – grupos carbonila e f – quinonas.

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

Nem todos os agentes oxidantes produzem os mesmos complexos superficiais de oxigênio. CASTILLA et al. (2000) trataram três carvões ativados com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Uma elevada quantidade de oxigênio total foi atingida com o uso de  $\text{HNO}_3$ , e uma baixa quantidade com  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Todos os agentes oxidantes produziram ligações simples C-O, lactonas, carboxilas, quinonas ou bases conjugadas carboxila-carbonato e cromeno em todos os carvões utilizados. Observou-se também uma

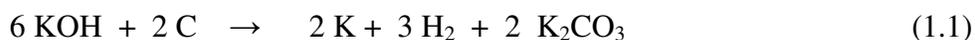
elevada acidez total (principalmente da carboxila), para o  $\text{HNO}_3$ , e uma baixa basicidade depois da oxidação com  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Uma grande força ácida foi obtida pela oxidação com  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  como demonstrado pelas medidas de pH e atividade catalítica na reação de desidratação do metanol. Os autores consideraram que este efeito é devido à fixação dos grupos carboxila próximo aos outros grupos funcionais devido a efeitos de indução negativos e de ressonância, as superfícies ácidas aumentam com relação às superfícies dos carvões não ativados.

Muitos carvões ativados são produzidos por processos térmicos (gaseificação em altas temperaturas com a presença de  $\text{CO}_2$ , por exemplo), resultando em produtos que usualmente contêm uma baixa quantidade de grupos superficiais oxigenados, muitas vezes originados pela quimissorção de  $\text{O}_2$  presente no ar atmosférico. Existem inúmeras maneiras de aumentar a quantidade de oxigênio na superfície do carvão ativado além de sua exposição ao ar atmosférico, o uso de soluções de ácido nítrico, peróxido de hidrogênio dentre outras, não modificando a estrutura porosa do carvão.

Depois do processo de oxidação, o oxigênio liga-se a cadeia carbônica do carvão, formando estruturas com diferentes estabilidades químicas e térmicas. O tratamento térmico do carvão oxidado sob uma atmosfera inerte causa a decomposição seletiva dos grupos oxigenados, permitindo a determinação da quantidade e da natureza destes grupos superficiais oxigenados.

Segundo análises de TPD (dessorção a temperatura programada) a oxidação com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) proporciona a criação de uma variedade de estruturas contendo oxigênio com grande estabilidade térmica. Em baixas temperaturas (473 a 773 K) há a predominância dos grupos  $\text{CO}_2$  denominados de baixa temperatura, principalmente devido a presença de grupos carboxílicos. Na faixa de temperatura de 873-1073 K uma quantidade significativa de grupos  $\text{CO}_2 + \text{CO}$  (grupos anidridos, chamados também de grupos de alta temperatura de  $\text{CO}_2$ ), que interagem com os grupos CO de outras estruturas como os grupos fenólicos, lactonas e outros que saem na faixa de temperatura de 1273 K. A integração das áreas sob os picos correspondentes permite a determinação das quantidades de  $\text{CO}_2$  e CO desorvidas a partir da decomposição dos grupos funcionais do carvão ativado.

O desenvolvimento da porosidade em materiais contendo carbono por meio da ativação química depende de vários fatores inter-relacionados: conteúdo de heteroátomos, microestruturas do precursor de carbono e das condições experimentais. Segundo CASTELLÓ et al. (2007) a utilização de KOH na ativação de carvões ativados desenvolve carvões microporosos com alta área superficial e uma estreita distribuição do tamanho de poros. A reação estequiométrica envolvida entre o hidróxido de potássio (KOH) e o carvão ativado durante o processo de ativação química pode ser constatada pela equação (1.1).



De acordo com esta reação, a quantidade de H<sub>2</sub> gerada é proporcional à quantidade de KOH que reagiu. Dessa maneira, uma grande quantia de KOH gera uma alta concentração de H<sub>2</sub> no meio reacional, o que pode afetar as propriedades físicas do material carbônico. Por exemplo, a interação do H<sub>2</sub> nascente formado pode promover a dessorção dos grupos funcionais oxigenados do carvão.

Este fato foi relatado por MEIJER et al. (1991) que demonstraram que o hidrogênio como um agente redutor forte é capaz de reduzir o grupo funcional oxigenado, cataliticamente ativo. De uma maneira geral, o H<sub>2</sub> presente no sistema devido ao processo de ativação tem demonstrado desestabilizar os grupos carboxílicos da superfície do carvão ativado, facilitando sua dessorção e promovendo assim sua quimissorção para dentro dos sítios ativos. Uma maior ênfase é dada ao suporte tratado com KOH pelo fato de possuir propriedades e um comportamento totalmente diferente dos demais carvões preparados a partir de soluções ácidas e tratamento térmico.

Relatando sobre os carvões tratados com HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ácido nítrico e peróxido de hidrogênio), AHUMADA et al. (2002) após a realização de testes de TPD (dessorção a temperatura programada) avaliaram que a oxidação com HNO<sub>3</sub> produziu uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados em comparação a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 1.5.3 - Catalisadores Suportados em Carvão Ativado

Muitos catalisadores comerciais consistem de metais (platina e paládio) suportados em um sólido poroso, às vezes carvão. Altas áreas superficiais e uma porosidade bem desenvolvida são essenciais para grandes dispersões de metal necessárias para uma elevada atividade catalítica.

Embora o carvão ativado seja considerado um material inerte em comparação com outros suportes catalíticos como a alumina e a sílica, sua interface tem uma quantidade considerável de sítios ativos, provenientes de valências insaturadas das bordas do carvão ativado e dos defeitos existentes nas camadas gráficas. O aumento destes sítios ativos promove tanto o aumento da porosidade quanto da área superficial.

Na maioria dos casos os pesquisadores acreditam que as propriedades catalíticas são uma função da porosidade e da área superficial, porque a microporosidade é responsável pela alta área superficial do carvão ativado podendo atuar como barreira física para as partículas de metal depositadas, facilitando assim a dispersão e prevenindo a sinterização.

Mas existem muitos exemplos demonstrando que nem a dispersão e nem a atividade catalítica são funções da porosidade e da área superficial dos carvões ativados. REINOSO et al. (1990) estudaram o relacionamento entre a porosidade do suporte carvão ativado e a atividade catalítica, usando vários tipos de carvões ativados aumentando-se a porosidade e a área superficial, para preparar os catalisadores de Fe/C, usando dois diferentes precursores metálicos: nitrato de ferro e ferro pentacarbonila, sendo o primeiro dissolvido em água e o segundo em n-pentano. Os resultados indicaram que houve um aumento na dispersão do ferro para os íons nitrato, enquanto uma dispersão inalterada foi encontrada para a carbonila. Foi notado então, nos últimos anos que a importância do papel da natureza química da superfície do carvão é primordial para o entendimento do comportamento dos suportes de carvão ativado.

Diversos autores têm investigado a influência da presença de grupos funcionais oxigenados em catalisadores suportados em carvão.

PRADO-BURGUETE et al. (1991) examinaram o efeito dos grupos superficiais oxigenados na dispersão e sinterização dos catalisadores de Pt/C. Um carvão ativado com alta área superficial foi selecionado, e sofreu um tratamento térmico com aquecimento sob H<sub>2</sub> a 1123 K para a redução dos grupos superficiais oxigenados, e em seguida um tratamento de oxidação com solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dessa maneira, vários suportes com a mesma porosidade, mas com diferentes proporções de grupos superficiais oxigenados foram avaliados. Estes autores concluíram que os grupos ácidos introduzidos pelo tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diminuíram a hidrofobicidade do carvão, tornando a superfície mais acessível à solução aquosa contendo o metal precursor durante a impregnação. A dispersão da platina aumenta com o aumento da quantidade de grupos superficiais oxigenados, indicando que estes grupos são de grande relevância para a preparação de um bom catalisador. Contudo, a presença de grupos oxigenados menos ácidos aumenta a interação do metal precursor ou das partículas com o suporte, diminuindo assim a probabilidade a sinterização dos catalisadores de Pt/C. Os grupos superficiais oxigenados mais estáveis são mais efetivos para a ancoragem das partículas de platina.

AKSOYLU et al. (2000) estudaram os efeitos da modificação do suporte em carvões ativados. Os tratamentos oxidantes utilizados foram: lavagem com ácido clorídrico, oxidação com ar sintético e com ácido nítrico concentrado. Os resultados indicaram uma drástica mudança nas propriedades físicas e químicas do carvão ativado. Foi observado um aumento na área superficial (B.E.T.) no carvão ativado modificado com ar sintético enquanto a modificação com ácido nítrico levou a uma redução da área. No caso do carvão ativado modificado com ar sintético, ocorreu um aumento de 60 % na área superficial de mesoporos, o que indica uma grande mudança textural na superfície do carvão em estudo. A estes suportes modificados foram impregnados metais, no caso, a Pt (platina) com fração mássica de 1 % e Sn (estanho). Os catalisadores preparados foram testados posteriormente na hidrogenação do benzeno, resultando em um aumento da atividade catalítica.

RADOVIC et al. (1997) realizaram um extenso trabalho para entender o comportamento anfótero da superfície do carvão ativado e o uso desta superfície para otimizar a preparação de catalisadores de Mo/C e Pd/C. No estudo dos catalisadores de Pd/C, eles concluíram que uma dispersão máxima é favorecida quando a superfície do

carvão ativado está quimicamente acessível aos íons metálicos, o que ocorre quando existe uma atração eletrostática entre a superfície de carga positiva (abaixo do  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ ) e os precursores catalíticos aniônicos, ou entre a superfície de carga negativa (acima do  $\text{pH}_{\text{IEP}}$ ) e os precursores catalíticos catiônicos.

Segundo estes autores, os grupos superficiais oxigenados não são somente centros condicionadores do comportamento catalítico dos catalisadores suportados em carvão ativado. Quando um carvão ativado de alta área superficial é submetido a um tratamento térmico em uma atmosfera inerte com temperaturas entre 1873 a 2473 K, não existe somente uma diminuição na área superficial, mas também um aumento da ordenação cristalina, que é associada com a elevação da basicidade do carvão. A basicidade superficial do carvão é explicada em termos dos sítios ( $\pi$ ) do plano basal do carvão, que interagem com a água, resultando na equação:



Dessa maneira, pode-se estabelecer que possíveis interações eletrostáticas ocorridas entre os sítios superficiais do carvão e os cátions ou ânions do metal, dispersão máxima dos catalisadores e resistência a sinterização podem ser obtidas por:

1. A oxidação do carvão pode levar a superfícies de carvão mais ácidas e com carga negativas de pH, resultando em uma repulsão eletrostática dos ânions  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , e favorecendo a atração eletrostática dos cátions  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , maximizando então a dispersão do catalisador, quando estes componentes são usados como um tipo de precursor da platina.

2. O aumento da basicidade dos sítios  $\text{C}_\pi$  na superfície do plano basal do carvão livre de oxigênio. Existe um aumento da atração eletrostática com o ânion metálico ( $-\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{C}_\pi^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e uma diminuição da repulsão entre os elétrons ( $\text{COO}^-$ ,  $-\text{PtCl}_6^{2-}$ ), elevando assim a dispersão.

3. Os grupos  $\text{C}=\text{O}$  agem como centros de ancoragem impedindo a aglomeração e a difusão superficial das partículas dos catalisadores ao redor das camadas

grafíticas. Pôde-se observar, segundo estes autores, que a presença de grupos superficiais oxigenados é benéfica em muitos aspectos de preparação, dispersão e atividade dos catalisadores suportados em carvão ativado. Contudo, se considerarmos que uma das principais vantagens deste suporte com relação aos suportes convencionais como a alumina e a sílica, é a fácil redutibilidade do metal no suporte, a presença dos grupos oxigenados poderia ser comprometedora. No entanto, o carvão ativado é um suporte ideal para este tipo de estudo, pois em contraste com a alumina e a sílica, a interação carvão-fase ativa é fraca e o comportamento do catalisador é basicamente governado pela natureza química da fase ativa. Dessa maneira, o efeito da adição de outros metais ou promotores pode ser estudado sem o problema de efeitos indesejáveis com o suporte.

Porém, contrariando as afirmações de RADOVIC *et al.* (1997) os autores PEREIRA *et al.* (2000) relataram que a superfície química tem um papel decisivo nas propriedades catalíticas do carvão ativado. Os grupos funcionais carbonila, em especial, a quinona é um sítio ativo para a reação de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno para estireno, pois uma relação entre a atividade catalítica do catalisador e a concentração de cada sítio ativo foi estabelecida. Assim, tem-se que não somente o metal é responsável pela fase ativa do catalisador, mas sim uma interação entre a superfície do carvão ativado e o metal propriamente dito.

#### **1.5.4 - Catalisadores de Rutênio Suportados em Carvão Ativado para a Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno**

Estudos a respeito de catalisadores de Ru/C são pouco citados, e voltados principalmente para a síntese de amônia (ZHU *et al.*, 2007), decomposição catalítica da amônia (LI *et al.*, 2007) e hidrogenólise de glicerol (MIYAZAWA *et al.*, 2007). O carvão ativado é considerado um material inerte, se comparado com outros suportes catalíticos, mas a formação de sítios ativos constituídos pela presença de heteroátomos (O, N e H) pode ser responsável pela acidez e 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 hidroflicidade do catalisador e, conseqüentemente, o rendimento do

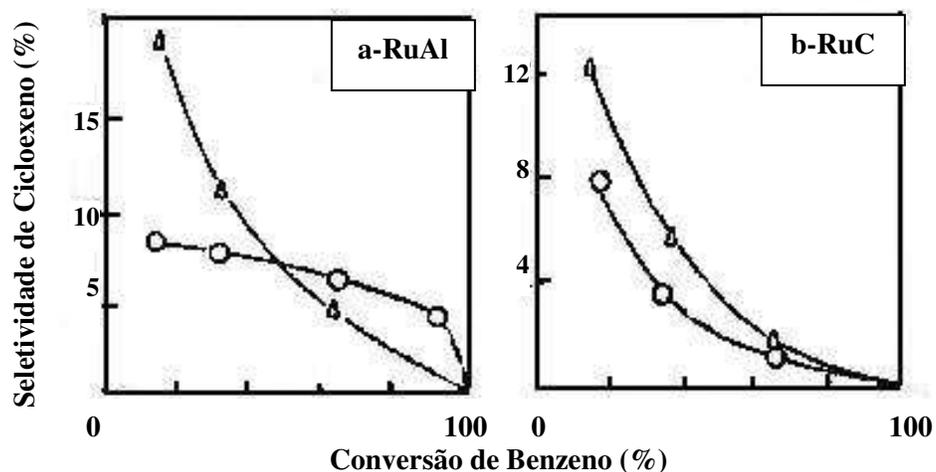
produto desejado, além de ter efeito sobre a interação precursor-suporte durante a etapa de preparação do catalisador. Recentemente, catalisadores de rutênio suportados em carvões ativados tratados com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{N}_2$  foram estudados, objetivando hidrogenar o benzeno em fase líquida (AKSOYLU *et al.*, 2000).

Há algum tempo, catalisadores de rutênio suportado em carvão ativado vem sendo utilizados para a reação de hidrogenação parcial do benzeno. Os resultados de algumas pesquisas realizadas com estes catalisadores podem ser observados a seguir.

Primeiramente, MERTZWEILLER *et al.* (1994) estudaram o papel da água na reação de hidrogenação parcial do benzeno, empregando catalisadores de Ru suportado em carvão ativado ou em alumina.

Os autores concluíram que na presença de água, a seletividade em cicloexeno para o catalisador suportado em carvão é diminuída para toda a faixa de conversão (Figura 1.11 b), enquanto que a do catalisador suportado em alumina é aumentada para conversões elevadas (Figura 1.11 a).

Estes resultados foram interpretados com base na diferença entre o caráter hidrofílico dos dois catalisadores. HRONEC *et al.* (1996) também atribuíram o bom desempenho de seu catalisador polimérico à hidrofilicidade apresentada pelo mesmo.



**Figura 1.11** – Seletividade de cicloexeno: (Δ) sem água e (O) com água (MERTZWEILLER *et al.*, 1994).

HRONEC et al. (1996) pesquisaram o efeito do suporte sobre a seletividade em cicloexeno na reação de hidrogenação do benzeno. Para isso, catalisadores de rutênio suportados em carvão e em polímeros aniônicos foram preparados. As condições reacionais empregadas no estudo foram as seguintes: temperatura de 373 K, pressão de hidrogênio de 1,5 MPa, 2 mL de benzeno, 0,75 mL de água e 200 mg de catalisador.

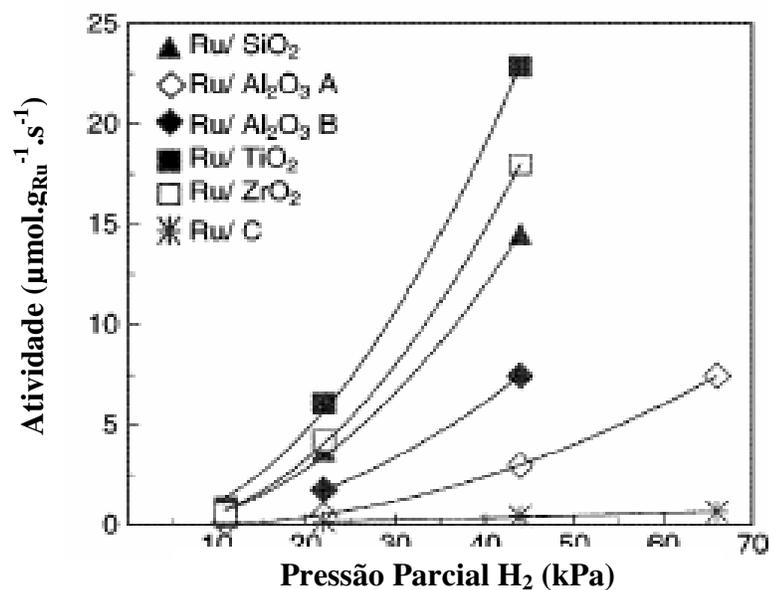
Os resultados mostraram uma maior seletividade em cicloexeno com os catalisadores suportados em resinas aniônicas, em relação aos catalisadores suportados em carvão. Tal efeito pode ser explicado com base na hidrofiliabilidade do suporte, o que garante uma boa acessibilidade das partículas dispersas do metal no interior do suporte polimérico hidrofílico.

DIETZSCH et al. (2000) empregaram catalisadores de rutênio suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e C, na hidrogenação parcial do benzeno. Os suportes foram previamente oxidados a 573 K por 1 h e após a impregnação os catalisadores foram reduzidos a 473 K durante 2 h. As reações foram conduzidas num reator de fluxo contínuo a temperatura de 353 K, pressão de hidrogênio de 0,11 a 0,88 MPa e com uma fração molar de metanol/benzeno de 1 para 5.

A maior seletividade em cicloexeno foi obtida com o catalisador  $\text{Ru}/\text{ZrO}_2$ . No entanto, o suporte  $\text{ZrO}_2$  possui uma menor área superficial, o que pode influenciar a dessorção do cicloexeno formado.

O catalisador  $\text{Ru}/\text{C}$  não foi conveniente para a reação de hidrogenação parcial do benzeno devido a sua baixa atividade e seletividade. A razão para este fato pode ser o bloqueio de transferência de massa entre os sítios ativos, pelo fato dos poros do carvão ativado serem extremamente pequenos.

A atividade catalítica dos diferentes catalisadores de rutênio pode ser verificada na Figura 1.12.



**Figura 1.12** – Atividade catalítica ao longo da reação de hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru na presença de metanol no meio reacional (DIETZSCH *et al.*, 2000).

Dessa forma devido a poucas investigações encontradas na literatura e das propriedades inerentes a este suporte, decidiu-se investigar a preparação, atividade catalítica e rendimento em cicloexeno para catalisadores de Ru suportado em carvão ativado preparados a partir de diferentes tratamentos de ativação, e que serão empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno em meio reacional trifásico na presença de água.

## Capítulo 2

### Técnicas Experimentais

O trabalho desenvolvido envolveu as etapas de preparação e caracterização do carvão ativado empregado como suporte, bem como a preparação e caracterização dos catalisadores de Rutênio empregados na hidrogenação parcial do benzeno. Os procedimentos e técnicas experimentais utilizados para tanto serão detalhadamente descritos a seguir.

#### 2.1 - Os Sólidos Empregados para a Preparação dos Suportes

O carvão comercial utilizado para a realização do presente estudo, designado Clarimex 061, foi fornecido pela Brascarbo Agroindustrial Ltda (Paraná, Brasil). Esse material tem origem vegetal, sendo proveniente de madeira, e ativado com ácido fosfórico a 673 K. Nesse carvão, realizaram-se diferentes tratamentos para sua oxidação.

O óxido de alumínio, um suporte muito estudado no LDPC (UNICAMP) foi utilizado como referência, com o intuito de verificar se as características particulares do suporte carvão ativado têm efeito sobre a morfologia e desempenho dos catalisadores de Ru suportados. Conforme afirmado pelo fabricante (Alfa Aesar), o óxido de alumínio empregado se encontra na forma de fase alfa, tendo 99,9 % de pureza, área superficial específica igual a  $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e diâmetro médio de partícula de  $1 \mu\text{m}$ . Este suporte foi submetido a análise de B.E.T, onde obteve-se um valor de  $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para a área específica e um diâmetro médio de partícula em torno de  $4 \mu\text{m}$ . Tais valores aproximam-se aos valores estipulados pelo fabricante Alfa Aesar. Assim sendo, ter-se-á provavelmente uma estrutura pouco porosa nos catalisadores de rutênio suportado em alumina, o que facilita o transporte de massa interno do cicloexeno formado e, conseqüentemente, evita-se uma possível adsorção do mesmo, que pode levar à sua hidrogenação para a indesejada formação de cicloexano.

## 2.2 - Tratamentos dos Carvões Ativados Empregados como Suportes

O tratamento de oxidação promove um aumento dos grupos funcionais na superfície do carvão, proporcionando uma maior adsorção das moléculas e a quimissorção dos metais, no caso, o rutênio, utilizado na preparação dos catalisadores.

O carvão comercial de partida nomeado C(OR), também foi utilizado para a preparação de catalisadores sem nenhum tratamento prévio.

O carvão C(N2/300) foi preparado através de um tratamento térmico a 573 K por 7 horas, sob fluxo de N<sub>2</sub> 250 mL/min, tendo-se uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

O carvão C(N2/400) foi preparado através de um tratamento térmico a 673 K por 7 horas, sob fluxo de N<sub>2</sub> 250 mL/min, tendo uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

O carvão C(HN25) foi preparado através do tratamento ácido com solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol.L<sup>-1</sup> e foi mantido em agitação por 3 horas a 298 K (XUE *et al.*, 2008). O carvão foi então lavado com H<sub>2</sub>O destilada até pH neutro e secado em estufa a 373 K.

O carvão C(HN90) foi preparado a partir de um tratamento ácido com solução de HNO<sub>3</sub> 20 % (v/v) e foi mantido em refluxo por 20 horas a 363 K (STRELKO *et al.*, 2002). O carvão foi então lavado com H<sub>2</sub>O destilada até pH neutro e secado em estufa a 373 K.

O carvão C(HN90-N2/300) foi primeiramente submetido a um tratamento ácido com solução de HNO<sub>3</sub> 20 % (v/v) e foi mantido em refluxo por 20 horas a 363 K, (STRELKO *et al.*, 2002). O carvão foi então lavado com H<sub>2</sub>O destilada até pH neutro e secado em estufa a 373 K. Em seguida foi submetido a um tratamento térmico a 573 K por 1 hora, sob fluxo de N<sub>2</sub> 250 mL/min, tendo uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

O carvão C(H2O2) foi preparado a partir do tratamento com solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 mol.L<sup>-1</sup> e foi mantido em agitação por 3 horas a 298 K (XUE *et al.*, 2008). O carvão foi então lavado com H<sub>2</sub>O destilada até pH neutro e secado em estufa a 373 K.

O carvão C(KOH) foi preparado a partir de um tratamento básico com solução de KOH concentrada. Uma quantidade de carvão foi misturada a esta solução (proporção 1:2) por cerca de 10 minutos a 298 K até a obtenção de uma mistura homogênea e pastosa, conforme AHMADPOUR et al. (1996). Em seguida o carvão foi secado a 383 K por 14 horas. O carvão resultante foi submetido a um tratamento térmico a 573 K por 1 hora, sob fluxo de N<sub>2</sub> 150 mL/min, tendo uma taxa de aquecimento de 10 K/min. O carvão foi então lavado com HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, com H<sub>2</sub>O quente, e finalmente com H<sub>2</sub>O destilada até pH neutro e secado em estufa a 373 K. A Tabela 2.1 reúne as informações sobre a nomenclatura de cada suporte e o tipo de tratamento de ativação empregado para a preparação de cada um.

**Tabela 2.1** - Tratamentos de ativação para a obtenção dos suportes.

Suporte	Tratamento
C(OR)	Carvão comercial (sem tratamento)
C(N2/300)	Aquecimento sob N <sub>2</sub> a 573 K por 7 horas
C(N2/400)	Aquecimento sob N <sub>2</sub> a 673 K por 7 horas
C(HN25)	Agitação com HNO <sub>3</sub> a 298 K por 3 horas
C(HN90)	Refluxo com HNO <sub>3</sub> a 363 K por 20 horas
C(HN90-N2/300)	Refluxo com HNO <sub>3</sub> a 363 K e aquecimento sob N <sub>2</sub> a 573 K por 1 hora
C(H2O2)	Agitação com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> a 298 K por 3 horas
C(KOH)	Contato com KOH e aquecimento sob N <sub>2</sub> a 573 K por 1 hora

### 2.3 - Preparação dos Catalisadores de Rutênio

Os catalisadores de rutênio suportados em carvão ativado (C) ou em óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram preparados pelo método de impregnação a seco, o qual consiste

em colocar uma solução contendo o precursor metálico em contato com o suporte de modo que, sob a ação de forças capilares, a solução possa penetrar nos poros do suporte.

O carvão ativado utilizado na preparação dos catalisadores, denominado Clarimex 061 foi fornecido pela empresa Brascarbo, o qual foi usado como material de partida para a preparação dos diferentes carvões ativados, os quais obtiveram características e áreas superficiais distintas. Este carvão de partida, denominado neste trabalho como C(OR), possui uma área específica de  $900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , a qual foi determinada em trabalhos anteriores (BUENO e CARVALHO, 2007). A área superficial, assim como a área e o volume de microporos e mesoporos dos demais suportes preparados a partir do carvão de partida serão demonstrados no Capítulo 3 de resultados e discussões.

Os tratamentos aplicados a esse carvão inferiram características distintas que serão explicadas no decorrer do trabalho; uma de suas principais diferenças é quanto a presença de grupos funcionais de superfície, como os grupos carboxílicos, lactonas, grupos fenólicos e carbonilas que influenciam de maneira distinta, conforme sua presença e quantidade, na eficiência do catalisador preparado.

Inicialmente o carvão apresenta-se com um caráter hidrofóbico (pouca afinidade pela água) e as modificações, realizadas nos suportes, visam aumentar a afinidade dos carvões pela água, obtendo carvões mais eficientes para a reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida, pois nesta reação a água tem um papel muito importante para a obtenção de melhores condições reacionais e de rendimento em cicloexeno, visto que a presença de água no meio reacional é fundamental para que o cicloexeno formado não se converta a cicloexano, o produto indesejável da reação.

As etapas da preparação de cada catalisador seguiram o seguinte roteiro comum: Em um primeiro momento, o suporte e o sal precursor de Ru, cloreto de rutênio III hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) da Aldrich Chemical Co 99 % p.a, sofreram secagem prévia a 393 K por 24 horas. Na etapa de impregnação, todos os sólidos foram preparados de forma a obter uma fração mássica nominal de rutênio igual a 5 %.

Para tal, 0,5740 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  foram diluídos em 9,25 mL de água deionizada e a solução aquosa resultante foi adicionada lentamente a 4,426 g do suporte, em uma única impregnação. Em todos os casos, após a impregnação do suporte, o material

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

Em seguida, os sólidos obtidos foram submetidos a uma secagem em estufa, por cerca de 24 horas, a 358 K. Após esta secagem, o sólido obtido na forma de um agregado, foi, então, triturado em gral de ágata, de modo a se apresentar novamente sob a forma de pó.

Um catalisador a base de carvão ativado comercial proveniente da empresa DEGUSSA (Ru H105 AR/W 5 % Ru), denominado neste trabalho, Ru/C(DE), com uma área específica de  $1120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e um diâmetro médio de partícula de  $23 \mu\text{m}$ , também foi utilizado como referência, com o intuito de analisar o efeito da preparação e da morfologia dos diferentes carvões modificados através dos tratamentos de oxidação.

Com o intuito de verificar o efeito do cloro residual sobre o desempenho catalítico, três catalisadores de Ru/C, entre eles Ru/C(OR), Ru/C(N2/300) e Ru/C(HN90); e o catalisador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram submetidos a tratamentos de redução a 423 K, na tentativa de eliminar gradativamente o teor de cloro nesses catalisadores. A descrição do procedimento utilizado será abordada a seguir.

Para tanto, uma massa do sólido de cerca de 1,50 g foi submetida ao tratamento térmico de redução direta a 423 K, a fim de obter o elemento ativo na forma metálica, capaz de realizar a sua função hidrogenante/desidrogenante, bem como eliminar parte do cloro oriundo do precursor RuCl<sub>3</sub>, empregado na preparação dos catalisadores.

A etapa de redução foi realizada sob fluxo constante de 40 mL/min de uma mistura contendo 2 % de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min desde a temperatura ambiente até 423 K, permanecendo o catalisador a essa temperatura de redução durante 180 minutos.

A Tabela 2.2 contém informações sobre a nomenclatura de cada catalisador preparado e o tipo de tratamento empregado para cada um deles.

**Tabela 2.2** - Nomenclatura dos catalisadores preparados e seus respectivos tratamentos.

Catalisador	Tratamento
Ru/C(OR)NR	Não reduzido
Ru/C(OR)R150	Redução direta a 423 K
Ru/C(N <sub>2</sub> /300)NR	Não reduzido
Ru/C(N <sub>2</sub> /300)R150	Redução direta a 423 K
Ru/C(N <sub>2</sub> /400)NR	Não reduzido
Ru/C(HN25)NR	Não reduzido
Ru/C(HN90)NR	Não reduzido
Ru/C(HN90)R150	Redução direta a 423 K
Ru/C(HN90-N <sub>2</sub> /300)NR	Não reduzido
Ru/C(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )NR	Não reduzido
Ru/C(KOH)NR	Não reduzido
Ru/C(DE)	Não reduzido
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NR	Não reduzido
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R150	Redução direta a 423 K

NR = não reduzido; R150 = reduzido 150 °C (423 K)

## 2.4 - Caracterização dos Sólidos

A caracterização tem um papel fundamental para conhecer melhor o catalisador, pois define as características físico-químicas do mesmo. Serão demonstradas a seguir as diferentes técnicas empregadas para a caracterização dos suportes, assim como dos catalisadores de rutênio empregados na reação de hidrogenação parcial do benzeno.

Para uma melhor visualização dos métodos empregados, estes serão divididos em diferentes técnicas que abordam a caracterização dos suportes de carvão ativado e dos catalisadores de rutênio suportados.

As técnicas de caracterização utilizadas no trabalho são descritas a seguir.

#### 2.4.1 - Técnica de adsorção de N<sub>2</sub> através do método de B.E.T.

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da fisissorção. A fisissorção (ou adsorção física) 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 utilizará a isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que emprega a seguinte equação para representar os dados experimentais.

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

em que:

$P_0$  = pressão de saturação do gás

$P$  = pressão do gás na temperatura em que ocorre o experimento

$V$  = volume de gás adsorvido a pressão  $P$

$V_m$  = volume de gás correspondente à monocamada

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

Experimentalmente, pode-se variar a pressão  $P$  e obter os correspondentes valores de  $V$ ; sendo assim possível plotar  $P/V(P_0-P)$  versus  $P$ , ou versus  $P/P_0$ , e obter a equação da reta  $y = ax - b$ , com constantes  $a$  e  $b$  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 superficial é obtida por:

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

em que:

$S_g$  = área superficial específica

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

Essa técnica se baseia em adicionar  $N_2$  a um tubo padrão e a outro de mesmo volume, contendo a amostra onde ambos os tubos são resfriados até a temperatura de nitrogênio líquido (77 K), até atingirem a mesma pressão desejada, num dado intervalo de tempo (tempo de equilíbrio). Para tal, sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve  $N_2$  e, com isso, é necessária a injeção de certa quantidade de  $N_2$ , até que a pressão relativa fique igual nos dois tubos, durante um intervalo de tempo de cerca de 10 segundos.

A adsorção de  $N_2$  (B.E.T.) foi empregada apenas nos suportes porque já foi verificado que a adição de uma fração mássica de 5 % de Ru nos suportes  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $La_2O_3$  e  $CeO_2$ , não provocou variação significativa na área superficial específica dos sólidos analisados (MOURA, 2004).

Geralmente, muitos trabalhos utilizam B.E.T. para determinar a área superficial específica dos catalisadores, ou seja, a área total (metal + suporte) e, eventualmente, uma distribuição do tamanho de poros. Neste trabalho, o método B.E.T. foi empregado para determinar a área superficial específica dos suportes de carvão ativado preparados.

Os suportes foram previamente secados a 393 K, durante 24 horas. A adsorção de N<sub>2</sub> foi feita a pressões relativas variando de 0,04 até 0,35; e a temperatura de 77 K, com a dessorção sendo realizada a 298 K (temperatura ambiente). Os suportes foram analisados em um aparelho ASAP 2010 Micromeritics, no Laboratório da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP - LUC.

A área superficial específica (Sg)<sub>B.E.T.</sub>, o volume de poros (Vp) e a área específica de microporos (Sg) de cada carvão foram determinados pela teoria de B.E.T e pelo método T-plot. A distribuição de mesoporos foi determinada pelo método B.J.H (Barret, Joyner e Halenda). O volume total do poro foi calculado de acordo com a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido a uma pressão relativa de 0,985.

#### 2.4.2 - Titulação de Boehm

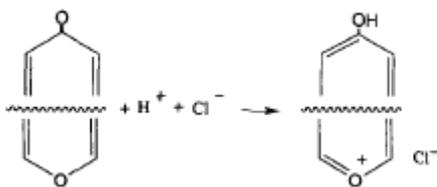
Para a determinação das características ácido-base utiliza-se uma metodologia baseada no uso de reações químicas orgânicas para a caracterização dos oxigênios quimissorvidos na superfície do carvão ativado, como grupos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos. Estes grupos superficiais oxigenados podem ser determinados pela titulação seletiva (titulação de Boehm), que tem sido usada por décadas e envolve a titulação de uma suspensão de carvão em água com bases de caráter forte. (BOEHM, 2001). Experimentalmente, o carvão é suspenso por várias horas com soluções de NaHCO<sub>3</sub> (grupos carboxílicos e anidridos), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (lactonas e anéis de lactol), NaOH (grupos fenólicos) e NaOEt (carbonilas). Mas, nem todo o oxigênio conhecido pode ser medido por esta técnica de titulação. Alguns átomos de oxigênio podem estar ligados a camadas gráficas (cadeia aromática) sendo assim não reativas, e os grupos carbonila podem não reagir com soluções alcalinas.

Alguns autores assumem uma relação linear entre as quantidades consumidas destas soluções 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 superficiais (que correspondem a um valor fixo de pK<sub>a</sub>), mas também de sua posição na cadeia de carbono.

Em nenhum caso essas relações mostram dificuldade na diferenciação dos grupos superficiais oxigenados por titulação seletiva.

BOEHM (1994) fez uma revisão sobre a superfície química do carvão ativado. Ele observou que o carvão pode apresentar valores de pH ácidos ou básicos em dispersões aquosas. Os carvões que contém dispersões ácidas apresentam uma grande quantidade de oxigênio. Carvões com grupos superficiais ácidos tem propriedades de troca catiônicas e os com baixo conteúdo de oxigênio, apresentam propriedades superficiais básicas e de troca aniônicas.

Os grupos superficiais ácidos são bem definidos, mas esse não parece ser o caso dos grupos superficiais básicos. Quando um carvão é aquecido a 1273 K (sob vácuo ou atmosfera inerte), a maior parte de seus grupos superficiais é destruída. A partir do momento que o carvão resfriado a temperatura ambiente é exposto à secagem com O<sub>2</sub>, parte do oxigênio é quimissorvido. A superfície pode reagir então com HCl. O comportamento básico correspondente é atribuído pelo autor como uma estrutura  $\gamma$  pirona, como pode ser observado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** - Adição de prótons para a formação de estruturas  $\gamma$  - pironas (LAHAYE *et al.*, 1997).

BOEHM (1994) considerou que o sistema de elétrons  $\pi$  do plano basal do carvão ativado apresenta propriedades básicas. Em química orgânica, propriedades básicas e nucleófilas geralmente se coincidem, podendo assim considerar que os elétrons  $\pi$  dos carvões são mais nucleófilos do que básicos (de acordo com a teoria de Bronsted).

Diversos grupos funcionais oxigenados podem estar presentes na cadeia aromática do carvão ativado. Os mais comumente encontrados são os seguintes: os grupos carboxílicos que podem originar anidridos carboxílicos, se os mesmos estiverem localizados bem próximos na cadeia carbônica; muito próximos ao grupo hidroxila ou

mesmo aos carboxílicos, encontram-se os grupos carbonila que originam grupos lactona, ou formam lactóis. Grupos formados por uma única hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) nas bordas das cadeias aromáticas podem ser de caráter fenólico. A existência dos grupos carbonila é muito complicada, elas podem estar isoladas ou arranjadas como quinonas. Outros arranjos podem ser obtidos para as funções tipo quinona, dependendo da maneira como este se encontra ligado a cadeia carbônica aromática. Finalmente, o oxigênio pode simplesmente ser substituído nos átomos de carbono, como por exemplo, na forma de éteres, mas neste caso, pode ser muito difícil sua detecção.

Grupos funcionais individuais, como os grupos carboxílicos, apresentam sua constante de dissociação influenciada pelos grupos vizinhos a este e também pelo tamanho da camada grafítica. Ainda, as constantes ácidas dos grupos carboxílicos, lactonas ou grupos fenólicos, diferem-se sob várias ordens de magnitude, estabelecendo-se assim que vários grupos podem ser definidos por seu comportamento de neutralização.

A caracterização dos vários carvões preparados foi realizada empregando-se o método de titulação de Boehm, que consiste em manter amostras de carvão em contato com soluções aquosas de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaOEt}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  por 72 horas em temperatura ambiente. O método pode ser descrito da seguinte maneira: Pesou-se em 4 frascos de vidro de 100 mL, 800 mg de carvão seco, sendo adicionado respectivamente em cada frasco 20 mL de solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  das seguintes soluções:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaOEt}$ . Os frascos permaneceram sob agitação magnética por 72 horas em temperatura ambiente. Os sobrenadantes foram separados usando um filtro  $0,22 \mu\text{m}$  Milipore PTFE acoplado a uma seringa. Alíquotas de 5 mL da fase líquida de cada sistema foram então tituladas com  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , usando alaranjado de metila como indicador. O procedimento foi realizado para todos os carvões preparados (BOEHM, 1994). A partir destes dados, pode-se calcular o número de sítios relacionados ao conjunto de grupos orgânicos de caráter ácido ou básico.

As análises de diversos suportes de carvão ativado a partir da titulação de Boehm mostram que é geralmente aceito que o  $\text{NaHCO}_3$  neutraliza apenas grupos carboxílicos, em que o ( $\text{pK} < 6,37$ ), enquanto o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliza grupos carboxílicos e lactonas ( $\text{pK} < 10,25$ ). O  $\text{NaOH}$  neutraliza grupos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos

( $pK < 15,74$ ). O NaOEt ( $pK = 20,58$ ) deve promover a neutralização total, incluindo grupos carbonílicos e não-carbonílicos. O método de Boehm fornece informações qualitativas e quantitativas sobre a superfície do carvão. Entretanto, as informações sobre os grupos funcionais ácidos são limitadas a compostos tais como fenóis, lactonas e ácidos carboxílicos, ignorando outros grupos presentes, como por exemplo, quinonas, éteres, aldeídos, pironas, assim como outros grupos contendo nitrogênio, fósforo ou enxofre (SALAME *et al.*, 2001). Os resultados encontrados nesta análise serão abordados posteriormente no Capítulo 3.

### 2.4.3 - Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi realizada neste trabalho para a determinação do ponto de carga zero (PZC). O ponto de carga zero é definido como sendo o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra.

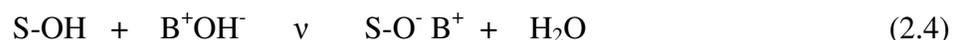
Uma vez que os carvões ativados possuem óxidos superficiais, quando em contato com a água, tendem a polarizar e apresentar conseqüentemente uma eletrização superficial. Entretanto, devido ao seu comportamento anfótero, a natureza e a importância dessa carga elétrica superficial será função do pH da solução em que se encontram.

No caso de meios ácidos, uma partícula carregada positivamente é envolvida por ânions compensadores para que atinja a neutralidade elétrica. Neste caso, o modelo de ionização superficial pode ser descrito da seguinte forma (FRAGA, 2000):



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

Em meios básicos o inverso ocorre. A partícula fica carregada negativamente e envolvida por cátions. O modelo de ionização superficial pode ser descrito como (FRAGA, 2000):



Onde S-OH e B<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> representam, respectivamente, um centro ativo superficial de adsorção com caráter ácido e uma base. A partícula aqui 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. Tal valor de pH corresponde ao ponto de carga zero (PZC). Deve-se, entretanto, chamar a atenção para o significado de meios ácidos ou básicos nesse caso. Soluções com valores de pH < PZC levam o sólido a apresentar um caráter básico mesmo que o pH daquela seja > 7. O inverso acontece para o fato do pH > PZC.

O valor de PZC é uma característica intrínseca do material e representa sua carga superficial global, só podendo ser alterado por algum tratamento, físico ou químico. No caso dos carvões, é um fator de grande importância a ser determinado, uma vez que controla os fenômenos de adsorção em fase aquosa, bem como seu comportamento catalítico quando usados como suportes de catalisadores (MARSH *et al.*, 1964).

O método de titulação potenciométrica aqui utilizado foi um método adaptado do proposto por STRELKO *et al.* (2002). Amostras de carvão ativado suspenso em 50 mL de solução de NaNO<sub>3</sub> 0,02 mol.L<sup>-1</sup> foram tituladas com uma solução de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. O procedimento foi realizado da seguinte maneira: 800 mg de carvão ativado foi pesado em um béquer de vidro de 100 mL. Neste béquer contendo o carvão ativado adicionou-se 50 mL de solução de NaNO<sub>3</sub> 0,02 mol.L<sup>-1</sup>, visando manter a força iônica do meio aquoso constante. Em seguida adicionou-se solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a solução contendo carvão até pH 9,0. O meio foi mantido sob agitação durante toda a titulação. A quantidade de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> adicionada ao meio foi medida com o auxílio de uma

pipeta graduada de 10 mL. O pH de equilíbrio foi medido após adições de alíquotas de 0,05 mL de solução de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> até pH 1,0. O valor do pH medido foi anotado após a adição de cada alíquota.

O NaNO<sub>3</sub> foi usado como eletrólito para manter a força iônica constante e elevada, facilitando conseqüentemente, a obtenção de valores de pH reprodutíveis. Esse eletrólito foi escolhido por representar íons monovalentes (Na<sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e por não serem especificamente adsorvidos (MARSH *et al.*, 1964).

Por titulação de uma amostra em pH inicial igual a 9,0 com solução de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a carga superficial  $Q$  (em mol de cargas por grama) do sólido pode ser calculada em função do pH de acordo com a seguinte equação:

$$Q = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} \quad (2.5)$$

em que  $C_A$  é a concentração de ácido forte adicionado,  $C_B$  é a concentração de base forte antes da titulação,  $[OH^-]$  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 (g.L<sup>-1</sup>).

Um pHmetro digital Analyser modelo 300M foi usado nas medidas de pH. O procedimento foi realizado para todos os carvões ativados relacionados neste trabalho. Os resultados encontrados nesta análise serão abordados posteriormente no Capítulo 3.

#### 2.4.4 - 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 H<sub>2</sub> e He, e a habilidade de determinar o estado químico dos elementos analisados. A técnica é utilizada em diversas áreas, tais como,

polímeros, adesão, corrosão, cristalização, semicondutores e catálise. Nesse último caso, a técnica XPS é muito utilizada para obter informações sobre a superfície dos sólidos.

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

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

$$E_k = h\nu - E_\beta - \phi_s \quad (2.6)$$

De acordo com o modelo de Bohr, os elétrons de um átomo existem em orbitais bem definidos de energia, característicos de cada elemento. Os elétrons oriundos desses níveis excitados pelos fótons de raios X irão constituir o espectro de XPS. Eles deixarão o átomo se a energia do fóton ( $h\nu$ ) for suficiente para removê-los de seu orbital, ou seja, se for suficiente para vencer sua energia de ligação ( $E_\beta$ ). Ainda para deixar uma amostra sólida, estes elétrons devem ter energias para vencer o potencial cristalino da amostra igualando a função trabalho do espectrômetro ( $\Phi_s$ ). Os elétrons que deixam a amostra, gerados no processo fotoelétrico sem sofrer perdas de energia, são chamados de fotoelétrons. Os principais componentes de um espectrômetro de fotoelétrons são a fonte de

radiação, o analisador em energia dos elétrons, o detector de elétrons, os sistemas de vácuo e as unidades de controle de aquisição de dados.

Neste trabalho os espectros de XPS dos suportes foram obtidos com o objetivo de se fazer uma análise química da superfície dos suportes de carvão ativado e identificar a natureza das espécies presentes, quantificando-se os elementos C, N e O, presentes de forma relativa. A caracterização dos sólidos, antes de seu emprego no meio reacional, pode fornecer informações importantes sobre a evolução dos catalisadores ao longo da reação. A análise dos catalisadores de Ru/C também foi realizada visando identificar a natureza das espécies cloradas presentes, quantificando-se de forma relativa os elementos Ru, O, N e Cl presentes. Os catalisadores Ru/C(OR)NR, Ru/C(OR)R150, Ru/C(HN25)NR e Ru/C(HN90)NR foram caracterizados por esta técnica.

As análises de XPS foram realizadas em um analisador esférico VSW HA-100 usando um ânodo de alumínio (Al  $K_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1486.6$  eV), onde foi incidido 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 <sup>7/2</sup>. A pressão empregada durante a análise foi inferior a  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Para correções das energias de ligação, a linha C 1s, de energia de ligação de 284.6 eV, foi usada como referência. Estas análises foram realizadas no Laboratório da Faculdade de Física (IFGW) da UNICAMP.

#### **2.4.5 - Calorimetria de Imersão**

A calorimetria de imersão é uma técnica usual que mostra informações sobre a natureza hidrofílica e hidrofóbica dos carbonos, bem como suas estruturas. A superfície do carbono pode ser considerada como uma combinação de planos basais e sítios polares nas camadas de carbono, formando microcristais de grafite. Os átomos de carbono combinam-se frequentemente com o oxigênio, formando grupos funcionais com diferentes propriedades ácido-base. A superfície do carbono também contém sítios básicos que são avaliados como sítios de Lewis livres em oxigênio, localizados em uma região rica em elétrons  $\pi$  dentro dos planos basais dos microcristais de grafite presentes na superfície. Os grupos funcionais ricos em oxigênio na superfície do carbono são postulados para agir

como centros de adsorção primária de água. Pode-se avaliar, segundo SZYMANSKI et al. (2002) que a entalpia de imersão em água aumenta com o aumento do total de oxigênio contido na superfície. Assim, assume-se que as moléculas de água interagem somente com o oxigênio superficial dos complexos.

No entanto, REINOSO et al. (1998), demonstraram que as moléculas de água podem também interagir com os sítios básicos de oxigênio livre de Lewis, localizados em regiões ricas em elétrons  $\pi$  dentro dos planos basais. Relataram também que a presença de outros heteroátomos na superfície do carbono, como nitrogênio e complexos de superfície, aumenta a adsorção de água especialmente em baixas pressões relativas.

A entalpia de imersão,  $\Delta H_i$ , é definida como a mudança de entalpia, em temperatura constante, que ocorre quando um sólido é imerso em um líquido que não dissolve este sólido e nem reage com o mesmo. A entalpia de imersão de um determinado sólido pode ser medida a partir de um estado inicial diferencial, que deve ser especificado. Um alto valor é obtido quando a interface sólido-líquido é formada durante as medidas. Em alguns casos, a superfície do sólido pode ser pré encoberta, totalmente ou parcialmente, por um filme líquido para as medidas de calor de umidade. A amostra é pré encoberta pelo vapor do líquido de imersão em diferentes pressões parciais, e esta amostra logo em seguida é imersa no líquido. Em baixas pressões parciais, o vapor adsorve em altos sítios de energia, e a entalpia de imersão será baixa se comparada com a obtida com o sólido em atmosfera inerte. A entalpia de imersão continua a diminuir até a completa cobertura da amostra (esta é melhorada pelo aumento da pressão parcial de vapor quando a amostra é tratada). Neste ponto, a entalpia de imersão obtida corresponde a formação de uma interface adsorvida entre o filme e o líquido. Quando o sólido está em atmosfera inerte sob vácuo, a entalpia de imersão depende principalmente dos seguintes parâmetros:

1. Extensão da superfície do sólido.

Para um dado sistema sólido-líquido, a entalpia de imersão aumenta com o aumento da área superficial do carbono estudado.

2. A natureza química do líquido e da superfície do sólido.

Interações específicas entre a superfície sólida e o líquido aumentam a entalpia de imersão.

### 3. Estrutura porosa do sólido.

Quando o líquido tem um tamanho molecular próximo das dimensões dos poros, existe um aumento na entalpia de imersão. No entanto, moléculas maiores que os poros não são capazes de acessar a superfície interna como as moléculas de menor tamanho. A forma das moléculas de adsorção assim como a forma dos poros são fatores importantes para a compreensão da entalpia de imersão.

Um dos primeiros relatos sobre calorimetria de imersão de um dado sistema sólido-líquido para a área superficial de um sólido foi acompanhado por HARKIS et al. (1942). Como uma primeira dedução, assumiu-se que, na ausência de efeitos de complicação como preenchimento dos microporos, a energia de imersão é diretamente proporcional à área superficial avaliada para o líquido.

$$\Delta H_{imm} = S(-h_{imm}) \quad (2.7)$$

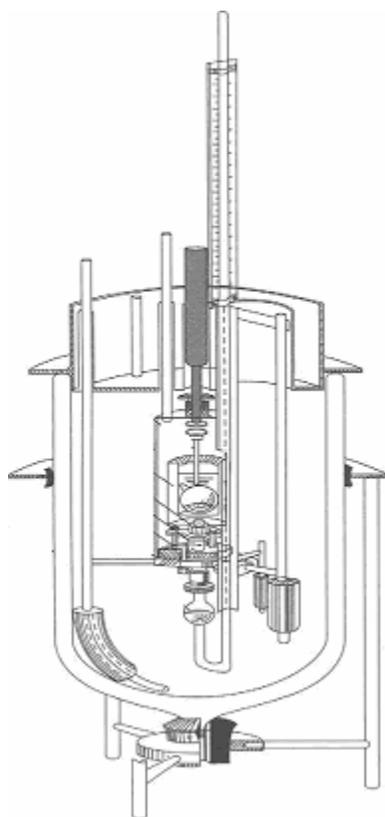
em que:

$S(-\Delta h_{imm})$  é a área de energia de imersão, característica de um sistema líquido-sólido.

Então, a área superficial de um sólido pode ser estimada a partir do calor de imersão em um dado líquido  $\Delta H_{imm}$  para o sistema sólido-líquido sem uma avaliação prévia. Conseqüentemente, é necessário o uso de materiais de referência com uma superfície química próxima da amostra em estudo. O procedimento para o experimento de calorimetria de imersão pode ser descrito da seguinte maneira:

Uma quantia de 100 mg da amostra foi colocada em um bulbo de vidro sob atmosfera inerte e uma pressão de  $1,3 \times 10^{-3}$  Pa ( $10^{-5}$  torr) por 4 horas a 523 K. Estando sob vácuo, o tubo foi selado e fixado em uma haste de vidro, localizada dentro do bloco calorimétrico. As células calorimétricas continham  $7 \text{ cm}^3$  do líquido de imersão; dessa forma, o sistema pôde alcançar um equilíbrio térmico. A haste de vidro atraiu as amostras

contidas no bulbo para o fundo do bloco, onde o sólido foi umidificado. Assim o bulbo foi envolvido pelo calor e as medidas foram realizadas em função do tempo. O calor envolvido foi medido como uma integral do sinal e as correções foram aplicadas para o bulbo e para a vaporização total do líquido para o preenchimento do espaço vazio do bulbo. O líquido utilizado para a análise foi à água. Experimentos em branco foram feitos com o bulbo cheio para constatar esta informação. O esquema de um calorímetro de imersão pode ser observado na Figura 2.2.



**Figura 2.2** - Esquema da instalação experimental para um calorímetro de imersão.

A calorimetria de imersão usando líquidos polares permite uma outra visão da caracterização das superfícies sólidas. Interações específicas entre as moléculas do líquido e os centros ativos da superfície do sólido têm um papel importante para a compreensão dos grupos funcionais presentes no carvão ativado. A comparação entre a entalpia de imersão de líquidos com diferentes polaridades proporcionam uma distinção entre as propriedades superficiais do sólido. Um exemplo foi estudado por STOECKLI et

al. (1998) medindo a entalpia de imersão de duas ilitas não porosas, com diferentes áreas superficiais em benzeno e água. A entalpia de imersão em benzeno foi igual em ambas as amostras, cerca de  $73 \text{ mJ.m}^{-2}$ , a área de entalpia de imersão em água foi muito diferente, 371 e  $782 \text{ mJ.m}^{-2}$ , respectivamente. Claramente pode-se observar que a composição superficial destas ilitas é muito diferente. Neste trabalho todos os suportes produzidos foram analisados através desta técnica na Faculdade de Química da Universidade Federal de Sergipe, e os resultados serão discutidos no Capítulo 3.

#### **2.4.6 - Microscopia Eletrônica de varredura com microsonda para análise Espectrométrica de Raios X**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que consiste em bombardear elétrons em direção a amostra para sua interação e geração de elétrons secundários ou elétrons retroespalhados em relação ao feixe primário, os quais geram um contraste quanto à topologia da superfície dos catalisadores, sobre as características das espécies metálicas em relação á sua dispersão, tamanho dos componentes da amostra (suporte e espécies metálicas), morfologia do suporte, porosidade e problemas de sinterização, tendo uma resolução da ordem de 2 a 5 nm (20-50 Å). Á medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações de superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução; já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. A imagem de elétrons secundários é a mais comumente usada, devido ao detector de elétrons secundários ser muito eficiente sem ser obstrutivo, sendo suas imagens de fácil interpretação.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na tentativa de estudar a morfologia dos catalisadores preparados, apesar de que MOURA (1998), ao empregar essa técnica, não conseguiu observar as partículas de rutênio em sólidos, como por exemplo, Ru/CeO<sub>2</sub> com teor mássico nominal de 5 %. A etapa inicial da análise foi a metalização do catalisador com ouro, a qual consiste em recobrir as amostras com uma fina camada de

átomos de ouro. O intuito da metalização foi prevenir o acúmulo de campos elétricos estáticos no espécime analisado, devido a irradiação elétrica durante a produção da imagem, assim como para um melhor contraste. Os parâmetros empregados foram uma corrente de 3 megaA, 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 foram direcionados à imagem da superfície e as emissões de raios X à análise de EDX.

A análise de microscopia eletrônica de varredura para a análise espectrométrica de raios X (MEV+EDX), foi utilizada com o objetivo de determinar a composição química dos catalisadores de forma semi-quantitativa, bem como estudar a morfologia dos sólidos. Os parâmetros para essa análise foram uma corrente de 100 pA e 5 kV, 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, um característico que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e um contínuo. 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. Somente alguns dos catalisadores preparados foram caracterizados por meio dessa técnica. Nos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram quantificados os teores de Al, Ru, O e Cl. Já nos catalisadores Ru/C, os elementos de interesse para quantificação foram o C, Ru, O e Cl.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um microscópio Leica-Zeiss LEO 440, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia de Si(Li) com janela de Be, Oxford 7060. Foram realizadas também análises de EDX (Energy Dispersive electron probe X-ray analysis) com mapeamento elementar pontual (1200 pA e 20 kV), resolução do sistema 62 eV, método quantitativo ZAF (2 interações), a partir das micrografias com ampliações de 1000 vezes, no Laboratório de Uso Comum (LUC), da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP.

## 2.5 - Testes Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno

Os catalisadores preparados foram avaliados na reação de hidrogenação do benzeno, com o intuito de verificar o efeito das propriedades físicas como a área superficial e interação do rutênio com o suporte e avaliar a influência dos grupos funcionais do carvão ativado sobre a atividade e o rendimento em cicloexeno desses catalisadores.

Em geral, para a reação de hidrogenação parcial do benzeno, o meio reacional trifásico é composto por uma fase gasosa (hidrogênio), uma fase líquida, contendo substâncias orgânicas (benzeno, solventes e produtos da reação), água (inorgânico), bem como por uma fase sólida composta pelo catalisador.

As reações de hidrogenação do benzeno foram conduzidas num reator Parr do tipo “slurry”, com capacidade de 300 mL, no qual foi adicionado o catalisador, a água e o padrão interno, enquanto que o frasco de reagente continha o benzeno. A presença de água no meio reacional é condição necessária para a obtenção de elevados rendimentos em cicloexeno, através da hidrogenação catalítica do benzeno. O papel principal da água é o de expelir o cicloexeno formado da superfície do catalisador, evitando, assim, a sua hidrogenação indesejada a cicloexano (STRUIJK *et al.*, 1992). Do ponto de vista químico, ZHANABAEV *et al.* (1991) afirmaram que o papel da água no meio reacional envolve a estabilização de duas espécies de rutênio,  $Ru^0$  e  $Ru^{\delta+}$  por meio da interação oxidativa entre a água e o rutênio metálico em meio redutor.

O sistema foi inicialmente purgado com nitrogênio e, em seguida, com hidrogênio, para retirada total de oxigênio. A pressão de hidrogênio no reator foi mantida constante no decorrer da reação, à medida que o hidrogênio fosse consumido na reação, através de um tanque pulmão com pressão de  $H_2$  superior à do reator. A temperatura dos testes catalíticos foi monitorada por um controlador de temperatura acoplado ao reator. Com o intuito de evitar a limitação da reação por transferência de massa, o sistema foi mantido sob agitação constante, a qual foi regulada por meio de um sistema de agitação mecânica. 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 do hidrogênio e do benzeno para a superfície do catalisador. Estudos anteriores realizados no LDPC

(UNICAMP) sugerem que uma taxa de agitação de 1.500 rpm evita a limitação à transferência de massa dos reagentes, observada quando a taxa foi inferior a 1.000 rpm, bem como a degradação do catalisador por atrito, que ocorre acima de 2.000 rpm.

Após a purga do sistema, o catalisador foi ativado *in situ* por 45 minutos à temperatura de reação. Em seguida, a válvula de admissão do reagente foi aberta, passando o benzeno rapidamente para o reator, dando assim o início da reação. O decorrer da reação de hidrogenação de benzeno foi monitorado por meio da análise de amostras do meio reacional, coletadas em intervalos periódicos de tempo, as quais foram analisadas mediante cromatografia gasosa. A Figura 2.3 mostra a estrutura do sistema de um reator “slurry”.

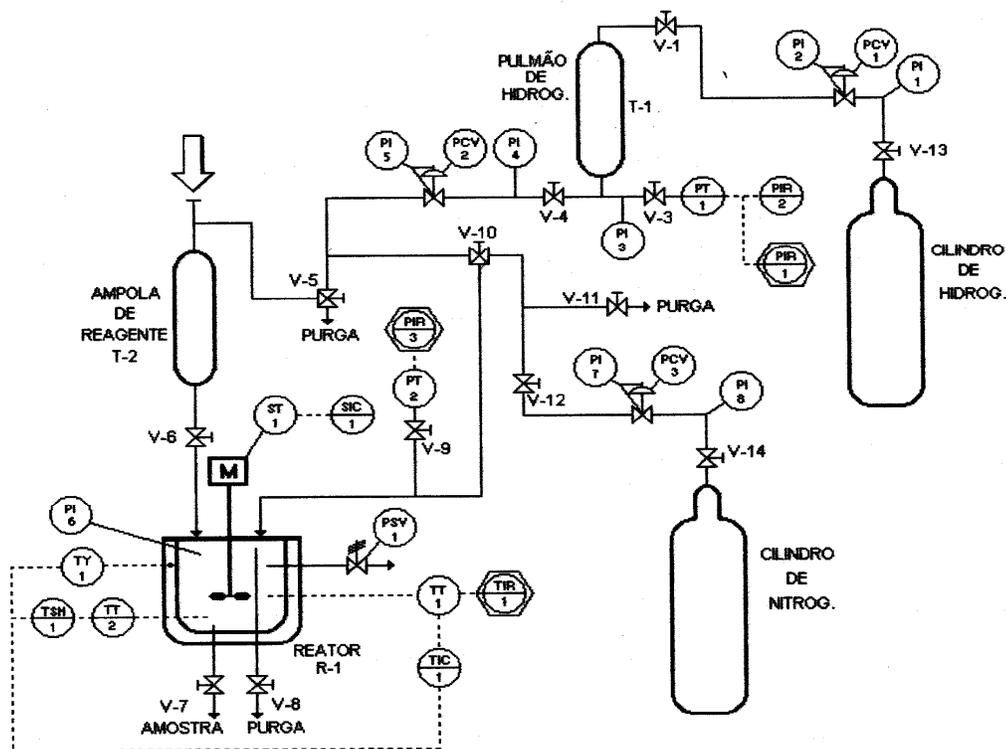


Figura 2.3 - Esquema da montagem experimental dos testes catalíticos.

### 2.5.1 - Condições de Reação da Hidrogenação Parcial do Benzeno

Todos os testes catalíticos foram conduzidos, sob condições de temperatura, pressão e agitação já determinadas anteriormente em estudos realizados desde 1992 no

Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Para todas as reações realizadas foram utilizadas as condições apresentadas na Tabela 2.3. Para estas reações foi utilizada uma relação volumétrica água: fase orgânica de 1:1, em que a fase orgânica compreende o reagente benzeno mais o padrão interno, o n-heptano.

**Tabela 2.3** - Condições da Reação de Hidrogenação Parcial do Benzeno.

Volume de água	30 mL
Volume do benzeno	25 mL
Volume do n-heptano	5 mL
Volume do meio reacional	60 mL
Massa do catalisador	200 mg
Taxa de agitação	1.500 rpm
Pressão de hidrogênio	5 MPa
Temperatura da reação	373 K
Temperatura de ativação	373 K
Tempo de ativação	45 min.
Pressão de H <sub>2</sub> no reator	5,0 MPa
Pressão Inicial de H <sub>2</sub> no tanque pulmão	≈ 8,0 MPa
Pressão de H <sub>2</sub> durante a ativação	2,5 MPa
Amostragem	≈ 1 mL
Purga da amostragem	≈ 2 mL
Tempo entre cada amostragem	≈ 20 min.

\* volume morto estimado de 0,90 mL para o sistema de amostragem

Amostras do meio reacional foram coletadas para a determinação das quantidades dos produtos e reagentes no decorrer da reação, em intervalos de tempo de acordo com a velocidade de consumo de hidrogênio na reação. Tais amostras foram submetidas a quantificações realizadas através da técnica de cromatografia gasosa, empregando-se um cromatógrafo modelo HP 5890 séries II da Hewlett Packard, equipado com um detector de ionização de chama (FID), com uma coluna capilar CG 151-40, com fase FI-53 de polidimetilsiloxano, com diâmetro de 0,25 mm e 25 m de comprimento. As condições das análises são apresentadas na Tabela 2.4.

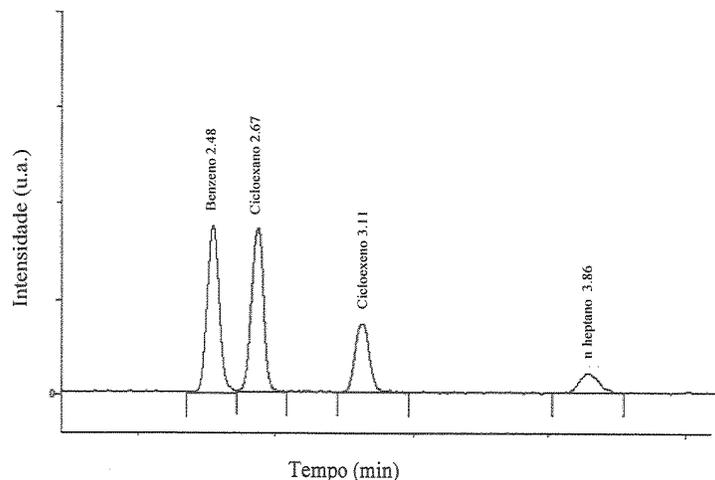
Os resultados obtidos na reação de hidrogenação do benzeno permitiram determinar o rendimento do cicloexeno ao longo da reação; bem como a taxa inicial de reação e a seletividade inicial em cicloexeno. As equações utilizadas em tais cálculos são apresentadas nos itens a seguir.

**Tabela 2.4** - Condições das Análises Cromatográficas.

Temperatura média da coluna	310 K
Temperatura do vaporizador	443 K
Temperatura do detector	473 K
Volume de amostra injetado	0,5 $\mu$ L
Gás de arraste	He
Padrão interno	n-heptano
Tempo de análise	4,5 min

Um cromatograma característico da análise é apresentado na Figura 2.4, na qual os picos de benzeno e de cicloexeno aparecem relativamente próximos, mas com separação suficiente para obter às curvas de calibração com coeficiente de correlação maior que 0,997 para todos os compostos. Tal separação justifica as escolhas do gás de arraste, da baixa temperatura média na coluna e o volume de amostra injetado. As curvas de calibração

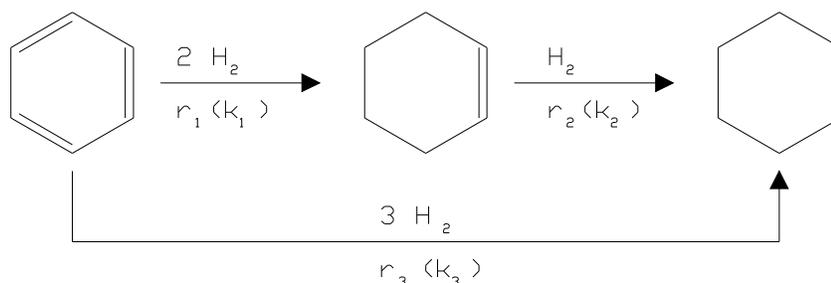
foram feitas a partir de 6 padrões primários, com concentrações dos compostos de acordo com as quantidades esperadas para os mesmos nas condições de reação da hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.



**Figura 2.4** - Cromatograma característico da análise cromatográfica dos produtos obtidos na reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.

### 2.5.2 – Determinação da Taxa Inicial de Reação

O esquema reacional adotado para a hidrogenação parcial do benzeno é apresentado na Figura 2.5. JOHNSON e NOWACK (1975) propuseram que as taxas de reação são de primeira ordem para as reações envolvendo o intermediário cicloexeno ( $r_1$  e  $r_2$ ) e de ordem zero para a hidrogenação direta do benzeno a cicloexano ( $r_3$ ).



**Figura 2.5** – Esquema reacional proposto para a reação de hidrogenação do benzeno (JOHNSON e NOWACK, 1975).

Assim, as equações para as taxas de reação do benzeno ( $C_6H_6$ ) e do cicloexeno ( $C_6H_{10}$ ) seriam respectivamente:

$$\frac{-d(C_6H_6)}{dt} = k_1(C_6H_6) + k_3 \quad (2.8)$$

$$\frac{d(C_6H_{10})}{dt} = k_1(C_6H_6) - k_2(C_6H_{10}) \quad (2.9)$$

em que ( $C_6H_6$ ) e ( $C_6H_{10}$ ) representam, respectivamente, as concentrações molares de benzeno e cicloexeno.

A taxa inicial de reação (atividade catalítica inicial) expressa o consumo de benzeno no início da reação, podendo ser calculada por duas formas distintas: a partir do consumo de hidrogênio ao longo da reação, ou da determinação das constantes cinéticas (MOURA, 1998). No presente estudo, a taxa inicial de reação foi determinada pelo método das constantes cinéticas.

Os valores das constantes cinéticas da reação de hidrogenação parcial do benzeno podem ser obtidos das equações (2.8) e (2.9), a partir da determinação dos parâmetros  $\underline{\alpha}$  e  $\underline{\beta}$ , definidos como sendo:  $\alpha = k_2/k_1$  e  $\beta = k_3/k_1$ . O valor de  $\underline{\alpha}$  foi determinado considerando-se o ponto de máximo rendimento em cicloexeno, quando a equação (2.9) é igual a zero, obtendo-se:

$$\alpha = \frac{(C_6H_6)}{(C_6H_{10})}, \quad \text{para } (C_6H_{10})_{\text{máximo}} \quad (2.10)$$

Por sua vez, o valor de  $\underline{\beta}$  é determinado a partir de uma combinação das equações (2.8) e (2.9), para o início da reação, quando a fração molar de cicloexeno é

aproximadamente zero e a de benzeno é igual a 1, obtendo-se:

$$\frac{1}{1+\beta} = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)}, \quad \text{para } (C_6H_6)=1 \quad (2.11)$$

Determinados  $\alpha$  e  $\beta$  pode-se obter os valores das constantes da taxa  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ . Pela integração direta da equação (2.9), obtém-se:

$$\ln(1+\beta-X) = \ln(1+\beta) - k_1 t \quad (2.12)$$

Onde X é a fração molar de benzeno que reagiu (conversão), dado por:

$$X = \frac{(C_6H_6)^0 - (C_6H_6)}{(C_6H_6)^0} \quad (2.13)$$

em que  $(C_6H_6)^0$  corresponde à concentração molar inicial de benzeno e  $(C_6H_6)$  a concentração molar de benzeno em um determinado tempo.

De acordo com a equação (2.12), plotando-se o gráfico de  $\ln(1+\beta-X)$  em função de t, obtém-se o valor de  $k_1$  a partir do coeficiente angular da reta obtida, cujo coeficiente linear será  $\ln(1+\beta)$ . Sabendo-se que os valores de  $k_1$ ,  $\alpha$  e  $\beta$ , determinam-se os valores das constantes  $k_2$  e  $k_3$ , obtendo-se, assim, todas as constantes cinéticas envolvidas no esquema proposto para a hidrogenação parcial do benzeno. Por fim, a taxa inicial de reação, ou atividade catalítica inicial, pode ser obtida pela equação (2.8), para as condições do início da reação, ou seja, quando  $(C_6H_6) = 1$ :

$$v^0 = \left( \frac{-d(C_6H_6)}{dt} \right)^0 = k_1 + k_3 \quad (2.14)$$

### 2.5.3 – Cálculo da Seletividade e do Rendimento em Cicloexeno

A seletividade em cicloexeno pode ser expressa para qualquer conversão X, a partir de:

$$S = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{\Delta(C_6H_6)} \quad (2.15)$$

O rendimento em cicloexeno, R, também pode ser expresso para qualquer conversão, por:

$$R = \frac{\Delta(C_6H_{10})}{(C_6H_6)^0} \quad (2.16)$$

Assim, definidos o rendimento e a seletividade estão relacionados por:

$$R = S.X \quad (2.17)$$

Apesar da equação (2.11) estar relacionada com a seletividade para o cálculo de  $\beta$ , na verdade, nem sempre se tem dados confiáveis no início da reação, principalmente no caso das reações mais rápidas. Na prática, os cálculos são realizados iterativamente, com os valores de  $\beta$  e da seletividade inicial sendo determinados inicialmente pela extrapolação ao tempo zero do ajuste linear dos pontos de seletividades para baixas

conversões. O melhor ajuste da curva de rendimento em função da conversão, no entanto, é o que fornece valores de  $\alpha$  e  $\beta$  finais, e da seletividade para qualquer conversão X, que pode ser calculada de acordo com a seguinte equação:

$$S = \frac{1-X+\beta}{\alpha.X} \left[ \left( \frac{1-X+\beta}{1+\beta} \right)^{\alpha-1} \left( \frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{\beta}{1+\beta} \right) - \frac{\alpha}{1-\alpha} \right] - \frac{\beta}{\alpha.X} \quad (2.18)$$

Tendo em conta as expressões de seletividade e rendimento dadas pelas equações (2.15) e (2.16), e relacionando-as com as definições dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  pelas equações (2.10) e (2.11), obtém-se as relações para o cálculo do rendimento máximo,  $R_{\text{máx}}$  e da seletividade inicial,  $S_0$ , respectivamente:

$$\alpha = \frac{1}{R_{\text{máximo}}} \times (1-X_{\text{máx}}) \quad (2.19)$$

e

$$\frac{1}{1+\beta} = S^0 \quad (2.20)$$

onde  $X_{\text{máx}}$  corresponde a conversão de benzeno para o rendimento máximo em cicloexeno.

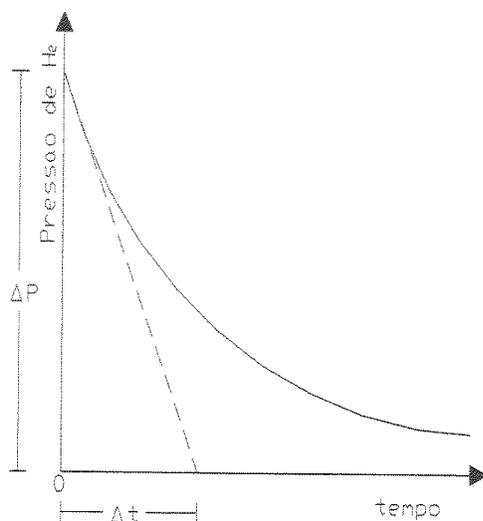
Portanto, o rendimento máximo em cicloexeno e a seletividade inicial da reação são variáveis inversamente proporcionais aos valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. Por meio de uma análise dos parâmetros cinéticos  $\alpha=k_2/k_1$  e  $\beta=k_3/k_1$ , obtidos experimentalmente para cada ensaio de hidrogenação, é possível descrever melhor o comportamento dos catalisadores nos ensaios de hidrogenação do benzeno, para obtenção de cicloexeno. A constante  $k_1$  representa a constante da taxa aparente de reação do benzeno para a formação de cicloexeno na fase orgânica. Por sua vez, a constante  $k_2$  é a constante da

taxa aparente de hidrogenação do cicloexeno para formação do cicloexano. Finalmente a constante  $\underline{k}_3$ , é a constante da taxa aparente da hidrogenação direta do benzeno a cicloexano.

Para o modelo baseado no mecanismo de Horiuti-Polanyi para a hidrogenação catalítica do benzeno (Figura 1.2), a constante  $\underline{k}_1$  é a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do benzeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do benzeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexeno, a dessorção do cicloexeno da superfície do catalisador e sua transferência de massa até a fase orgânica. A constante  $\underline{k}_2$ , por sua vez representa a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do cicloexeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do cicloexeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e a transferência de massa do cicloexano para a fase orgânica. Já a constante  $\underline{k}_3$ , representa a constante da etapa controladora entre a transferência de massa do benzeno desde a fase orgânica até as proximidades da superfície do catalisador, a adsorção do benzeno nos sítios ativos do catalisador, a reação de hidrogenação do benzeno a cicloexano, a reação do cicloexeno a cicloexano, a dessorção do cicloexano e sua transferência para a fase orgânica.

Desta forma, os parâmetros cinéticos  $\alpha = k_2/k_1$  e  $\beta = k_3/k_1$  representam as relações entre a produção de cicloexano a partir do cicloexeno ( $\underline{k}_2$ ) ou diretamente a partir do benzeno ( $\underline{k}_3$ ) com relação à produção de cicloexeno ( $\underline{k}_1$ ). No caso do parâmetro  $\underline{\alpha}$ , a produção de cicloexano ocorre a partir do cicloexeno na fase orgânica; no caso do parâmetro  $\underline{\beta}$ , a produção de cicloexano ocorre diretamente a partir do benzeno na fase orgânica. Portanto, as melhores condições para a hidrogenação parcial do benzeno devem conduzir aos menores valores de ambos os parâmetros  $\underline{\alpha}$  e  $\underline{\beta}$ . Para vias de conhecimento, apresenta-se o modo de calcular a equação da taxa de reação a partir do consumo de  $H_2$ .

A determinação da taxa inicial de reação, ou atividade catalítica inicial, também pode ser obtida a partir da queda de pressão de  $H_2$  no tanque pulmão ao longo do tempo de reação, e pode ser feita através da derivada da curva de pressão versus tempo (Figura 2.6), para valores relativos ao início da reação (tempo zero).



**Figura 2.6** – Determinação da taxa inicial de reação a partir do consumo de H<sub>2</sub> (MOURA, 2004).

Empregando-se a equação dos gases ideais para relacionar a variação de pressão no tanque pulmão ( $\Delta P_R$ ) com o número de mols de H<sub>2</sub> consumidos na reação ( $\Delta n_{H_2}$ ), obtêm-se a taxa de consumo de H<sub>2</sub> ( $v_{H_2}$ ) por meio do quociente de variação do número de mols de H<sub>2</sub> num dado intervalo de tempo ( $\Delta t$ ):

$$v_{H_2} = \frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta t} \quad (2.21)$$

$$\text{sendo: } \Delta n_{H_2} = \frac{V_R}{RT} \Delta P_R \quad (2.22)$$

$v_{H_2}$  = taxa de consumo de H<sub>2</sub> (mols H<sub>2</sub>/tempo);

$V_R$  = volume do tanque pulmão (171,4 cm<sup>3</sup>);

R = constante universal dos gases ideais;

T = temperatura absoluta

Vale ressaltar que a aplicação da equação dos gases ideais (2.22) representa uma aproximação aceitável no presente caso, pois a faixa de pressão no reservatório está entre 5,0 e 9,0 MPa.

Para obter uma taxa inicial de reação, expressa em consumo de benzeno, empregou-se o balanço estequiométrico da reação global envolvendo o consumo de benzeno e hidrogênio, segundo a equação:

$$\Delta n_B = \frac{\Delta n_{H_2}}{(3 - S)} \quad (2.23)$$

Sendo que:

$S$  = seletividade em cicloexeno  $(\Delta n_{CE})/(\Delta n_B)$ ;

$\Delta n_{CE}$  = variação do número de mols de cicloexeno;

$\Delta n_B$  = variação do número de mols de benzeno

Combinando-se as equações (2.21) e (2.23) chega-se à seguinte expressão para o cálculo da taxa inicial de reação:

$$v^0 = \frac{\Delta n_{H_2}^0}{(3 - S^0)\Delta t} \quad (2.24)$$

Sendo que:

$v^0$  = taxa inicial de reação expressa em consumo de benzeno.

$S^0$  = seletividade inicial em cicloexeno.

## Capítulo 3

### Resultados e Discussões

O presente Capítulo é destinado à apresentação e à discussão dos resultados experimentais obtidos no presente estudo. A caracterização física e química dos sólidos estudados (suportes e catalisadores) permitiu obter informações sobre a morfologia, composição química total e de superfície, bem como sobre a formação da fase ativa dos catalisadores, ao longo das etapas de preparação dos mesmos.

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 da modificação do suporte sobre o desempenho dos catalisadores de rutênio suportados em carvão ativado, destinados à hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. Vale observar que a nomenclatura atribuída aos sólidos estudados foi apresentada nas Tabelas 2.1 e 2.2 do Capítulo anterior.

#### 3.1 - Caracterização dos Suportes

##### 3.1.1 - Características Texturais dos Suportes

Os valores de área superficial específica e de volume de poros obtidos para os carvões ativados, preparados a partir do carvão original C(OR), são apresentados na Tabela 3.1.

As Figuras contendo as isotermas de B.E.T. para os carvões ativados preparados, isotermas T-plot e distribuição do tamanho de poros para estes carvões encontram-se no anexo A.

**Tabela 3.1** - Área superficial específica (Sg) e volume de poros (Vp) para os carvões ativados.

Carvão	Sg Total <sup>(1)</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Vp total (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Microporos <sup>(2)</sup>		Mesoporos <sup>(3)</sup>	
			Sg (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Vp (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Sg (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Vp (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
C(OR)	900	0,76	290	0,13	485	0,63
C(N2/300)	790	0,69	240	0,10	470	0,59
C(N2/400)	870	0,73	310	0,13	490	0,60
C(HN25)	910	0,74	350	0,16	490	0,58
<b>C(HN90)</b>	<b>480</b>	<b>0,36</b>	<b>200</b>	<b>0,09</b>	<b>225</b>	<b>0,27</b>
<b>C(HN90-N2/300)</b>	<b>460</b>	<b>0,36</b>	<b>180</b>	<b>0,08</b>	<b>230</b>	<b>0,28</b>
C(H2O2)	870	0,70	310	0,14	470	0,56
<b>C(KOH)</b>	<b>70</b>	<b>0,09</b>	<b>20</b>	<b>0,008</b>	<b>45</b>	<b>0,082</b>

<sup>(1)</sup> método B.E.T.

<sup>(2)</sup> método T-plot.

<sup>(3)</sup> método B.J.H.

\* Vp total = Vp microporos + Vp mesoporos

Pôde-se observar que os carvões ativados apresentam isotermas do tipo II de acordo com a classificação de B.E.T., que é característica da adsorção física e indica a formação de camadas múltiplas de adsorção.

As isotermas de adsorção-dessorção de todos os carvões ativados preparados têm forma semelhante e apresentam histerese, o que indica a presença de mesoporos. Assim, tem-se que os carvões estudados são microporosos com uma significativa contribuição de mesoporos, pois a região de histerese das isotermas é bem considerável.

O carvão original C(OR), usado como material de partida, apresenta uma área específica total de 900 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, cuja maior parte é devida à presença de mesoporos (cerca de 60 %). O volume de 0,63 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> para os mesoporos corresponde a 80 % do volume poroso total. Segundo REINOSO et al. (1998), uma elevada área superficial é normalmente favorável para a dispersão do componente ativo, mas segundo RODRIGUES (2008) em um estudo com suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a medida que a área específica aumenta, os valores de rendimento máximo diminuem para a reação de hidrogenação parcial do benzeno, independente da natureza do suporte empregado. Tal perda de seletividade deve estar associada à maior porosidade dos catalisadores com área específica mais elevada, conduzindo ao processo de difusão e hidrogenação do cicloexeno nos poros do catalisador. Porém, tal como citado por REINOSO et al. (1998) os resultados obtidos por RODRIGUES

(2008), também mostram que uma elevada área superficial específica tende a aumentar a dispersão do Ru no catalisador, pois os catalisadores suportados em alumina e nióbia com as maiores áreas específicas apresentaram os maiores valores de conversão de benzeno na reação.

Com relação ao carvão original C(OR), os tratamentos realizados com HNO<sub>3</sub> a 363 K e com KOH levaram a uma expressiva diminuição da área específica do carvão, notadamente no caso da base. Tal diminuição revela a eliminação de microporos e mesoporos, traduzida pela queda acentuada do volume poroso. Dados de literatura sugerem que a oxidação severa destrói a estrutura porosa do carvão, com um aumento considerável no número de grupos ácidos e desaparecimento dos grupos básicos, dependendo do tratamento de ativação realizado.

Segundo CASTILLA et al. (1997), o tratamento de ativação do carvão depende do material de partida utilizado em sua preparação e também do tratamento prévio, realizado neste material, antes de sua ativação com o ácido nítrico. A obtenção de carvões ativados com um alto grau de ativação do material de partida (tratamento prévio), origina carvões com paredes de poros mais finas, sendo mais facilmente destruídas pela ação do HNO<sub>3</sub>. Dois mecanismos atuam neste processo visando explicar o rompimento das paredes dos poros depois do tratamento com um agente oxidante forte. O primeiro mecanismo é através da oxidação dos grupos superficiais terminais: uma diminuição da área superficial do carvão ativado pode ocorrer devido à produção de ácido húmico, formado durante a oxidação do carvão com HNO<sub>3</sub>, tendo como exemplo, a formação do ácido melítico [C<sub>6</sub>(COOH)<sub>6</sub>]. O segundo mecanismo ocorre através da destruição mecânica dos poros, devido à tensão superficial da solução oxidante. Para o carvão tratado com KOH, este fato pode ter ocorrido devido à quebra das ligações na matriz carbônica, com o rearranjo dos agregados carbônicos e o colapso e destruição dos poros. A utilização de uma elevada quantidade de KOH na preparação do carvão ativado pode inibir a formação de CO<sub>2</sub> e dos compostos de potássio, impedindo a gaseificação do carbono e a formação da porosidade.

Já os demais tratamentos empregados pouco afetaram a morfologia do carvão C(OR) de referência, embora modifiquem os grupos funcionais superficiais, conforme evidenciam os resultados apresentados posteriormente.

### 3.1.2 - Distribuição dos Grupos Funcionais de Superfície

A distribuição dos grupos funcionais de superfície, obtida para os carvões ativados estudados é apresentada na Tabela 3.2. Os resultados da titulação de Boehm 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 carbonila.

**Tabela 3.2** - Distribuição dos grupos funcionais de superfície para os carvões ativados.

Carvão	Concentração dos grupos funcionais de superfície (meq.g <sup>-1</sup> )					
	Grupos carboxílicos (1)	Lactonas (2)	Grupos fenólicos (3)	Total não carbonílicos (4) = (1)+(2)+(3)	Grupos carbonílicos (5)	Total Geral (4)+(5)
C(OR)	0,58	0,03	0,49	1,1	1,4	2,5
C(N2/300)	0,57	0,13	0,39	1,1	1,2	2,3
C(N2/400)	0,49	0,03	0,71	1,2	1,3	2,5
C(HN25)	0,77	0,05	0,58	1,4	1,2	2,6
C(HN90)	1,60	0,30	0,52	2,4	0,46	2,8
C(HN90-N2/300)	0,92	0,35	0,98	2,3	0,36	2,6
C(H2O2)	0,99	0,11	0,50	1,6	0,98	2,6
C(KOH)	0,38	0,93	0,74	2,1	0,45	2,5

\* meq = miliequivalente (Expressa a quantidade de carga existente em um mol de um elemento químico, ou, de uma unidade de massa da amostra (grupos funcionais de superfície)).

Conforme revelam os resultados, para o carvão original C(OR), os grupos funcionais não carbonílicos estão basicamente representados por grupos carboxílicos (0,58 meq.g<sup>-1</sup>) e grupos fenólicos (0,49 meq.g<sup>-1</sup>), tendo-se uma quantidade relativamente pequena de lactonas (0,033 meq.g<sup>-1</sup>). Os grupos carboxílicos, em particular, facilitam o processo de adsorção, principalmente se o pH de trabalho estiver situado na faixa que favorece a desprotonação destes grupos. Neste caso, verifica-se que a concentração de grupos não carbonílicos (1,1 meq.g<sup>-1</sup>) é próxima à dos grupos carbonílicos (1,4 meq.g<sup>-1</sup>).

O tratamento do carvão ativado original C(OR) com N<sub>2</sub> tem pequeno efeito sobre os grupos carbonílicos, mas modifica a distribuição dos grupos não carbonílicos de

forma complexa, dependendo da temperatura de tratamento. Para o suporte tratado a 573 K, tem-se um aumento expressivo de lactonas, que pode ser devido à condensação dos grupos carbonila. Tal condensação ocorre pelo fato do tratamento térmico promover a quebra das ligações C-O, proporcionando, assim, uma reestruturação da cadeia carbônica e a formação de novos grupos funcionais. Por sua vez, para o tratamento a 673 K, a temperatura mais elevada proporciona uma ligeira redução na concentração de grupos carboxílicos e um aumento significativo dos grupos fenólicos. Este fato pode ocorrer devido à condensação de grupos carboxílicos e carbonílicos, conduzindo a formação de grupos fenólicos durante o tratamento térmico deste suporte, conforme citado por BOEHM (1994) e relatado no Capítulo 2. Segundo XUE et al. (2008), o tratamento térmico pode aumentar os sítios totais ácidos (não carbonílicos) do carvão ativado, e diminuir seus sítios básicos de superfície.

No caso do carvão ativado tratado C(HN25), o tratamento a 298 K com HNO<sub>3</sub>, levou a um aumento na quantidade de todos os grupos não carbonílicos (grupos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos). Dessa maneira, acredita-se que os grupos carbonílicos condensam-se a partir do processo de oxidação e do tratamento térmico, proporcionando a formação de outros grupos funcionais e influenciando no aumento da quantidade de grupos funcionais ácidos existentes na superfície do carvão ativado. Já no caso do suporte C(HN90), o tratamento ácido a 363 K conduziu a um aumento significativo na quantidade de grupos carboxílicos e das lactonas, acompanhado de uma grande diminuição dos grupos carbonílicos. Tais resultados reforçam a hipótese de que durante o tratamento de oxidação, os grupos carbonílicos se condensam, dando origem aos grupos carboxílicos e também as lactonas.

No carvão ativado C(HN90-N2/300) modificado quimicamente e por tratamento térmico, verifica-se um aumento na quantidade de grupos carboxílicos, lactonas e também dos grupos fenólicos, acompanhados de uma diminuição expressiva dos grupos carbonílicos, de forma semelhante ao observado para o carvão C(HN90). Conforme PUENTE et al. (1997), a quantidade de oxigênio incorporada ao carvão ativado a partir do tratamento com ácido nítrico depende da temperatura do tratamento. Contudo, com relação ao carvão C(HN90), o tratamento sucessivo a 573 K sob N<sub>2</sub> diminuiu a quantidade de grupos carboxílicos e carbonílicos, aumentando a quantidade de grupos fenólicos, sem

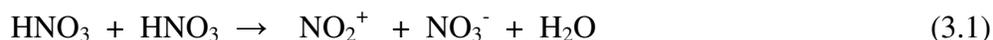
alterar significativamente as lactonas. Portanto, estes resultados sugerem que o tratamento sob N<sub>2</sub> pode transformar grupos carboxílicos em fenólicos.

Assim como os tratamentos realizados com HNO<sub>3</sub> a 363 K, o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta a quantidade de grupos carboxílicos e lactonas na superfície do carvão ativado, sem modificar a quantidade de grupos fenólicos e reduzindo a quantidade de grupos carbonílicos. No entanto, tais modificações se dão de forma menos intensa do que com o tratamento com ácido nítrico. Como um agente oxidante moderado, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode oxidar com grande eficiência a superfície do carvão ativado, originando uma maior quantidade de grupos não carbonílicos, que favorecem uma melhor dispersão do sal precursor.

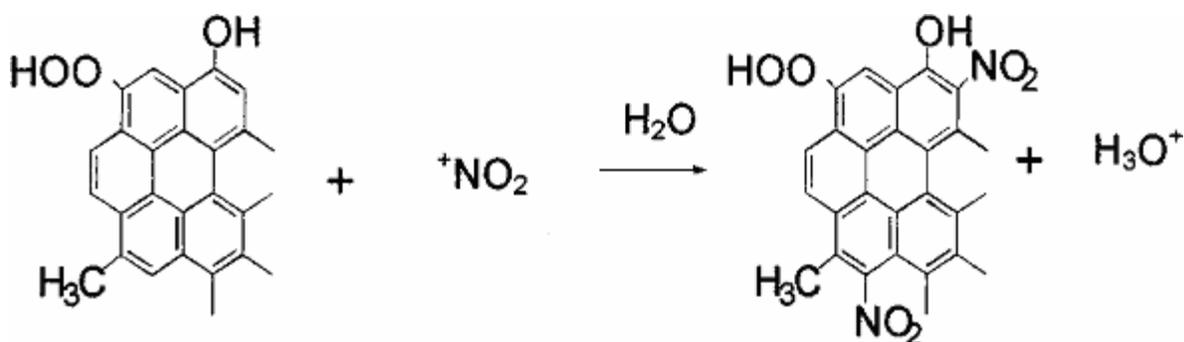
Para o carvão ativado C(KOH), tratado com KOH, tem-se a menor quantidade de grupos carboxílicos e a maior quantidade de lactonas. Este fato pode ocorrer devido à condensação parcial dos grupos carboxílicos e também dos grupos carbonílicos, que levaria principalmente à formação de lactonas durante o processo de oxidação.

Comparando-se os tratamentos térmicos com as oxidações via úmida, observa-se que, em geral, os processos de oxidação via úmida podem distribuir mais uniformemente a quantidade de grupos superficiais oxigenados (não carbonílicos e carbonílicos) na superfície do carvão ativado. Entre os métodos de oxidação via úmida, o tratamento do carvão original com ácido nítrico a 363 K proporcionou a obtenção da maior quantidade de sítios ácidos (não carbonílicos) na superfície do carvão ativado original C(OR).

Deve-se ressaltar que no caso dos carvões tratados com HNO<sub>3</sub>, C(HN25) e C(HN90), o tratamento de oxidação a partir deste ácido é capaz de introduzir grupos funcionais que não podem ser identificados pela titulação de Boehm e nem pela titulação potenciométrica. O ácido nítrico é proveniente do íon nitrônio, que é capaz de nitrogenar o anel aromático existente na cadeia carbônica do carvão ativado. O mecanismo de formação do íon nitrônio é dado pela seguinte equação química:



O íon nitrônio é um eletrófilo forte, e pode ser facilmente ancorado ao anel aromático da cadeia carbônica que contenha um grupo de ativação. Este íon pode também ser ancorado (ligado) a um anel que não possua um agente de ativação, ou um anel com grupo de desativação, embora em menor intensidade. Os grupos de ativação incluem os grupos  $O^-$ ,  $NR_2$ ,  $NHR$ ,  $NH_2$ ,  $OH$ ,  $OR$ , grupos alifáticos e  $NHCOR$ . Os grupos de desativação incluem  $NR_3$ ,  $NO_2$ ,  $CF_3$ ,  $CN$ ,  $CHO$ ,  $COOH$  e  $COOR$ . O mecanismo estabelecido para a reação de nitração pode ser visto na Figura 3.1 que mostra um esquema simplificado deste processo (SALAME *et al.*, 2001).



**Figura 3.1** - Mecanismo simplificado de uma reação de nitração (SALAME *et al.*, 2001).

A reação de nitração tem todas as condições favoráveis para ocorrer nos sistemas empregados no presente estudo. A estrutura do carvão ativado utilizado é feita de anéis aromáticos e, portanto, para os dois suportes tratados com  $HNO_3$ , C(HN90) e C(HN25), pode-se ter, perfeitamente, a presença destes grupos funcionais formados a partir das reações de nitração. Os resultados da análise de XPS realizada para os catalisadores suportados em C(HN90) e C(HN25), que serão apresentados mais adiante, confirmam este fato.

Dessa maneira, pode-se então assumir que a acidez dos diferentes grupos funcionais do carvão ativado não é somente função da natureza do grupo superficial (valor fixo de pKa), mas também da posição dos mesmos na cadeia carbônica. Em geral, tais grupos facilitam o processo de adsorção, contribuindo para o aumento da hidrofiliidade do

material adsorvente. Além disso, podem promover a dispersão do Ru sobre o carvão ativado, conduzindo a catalisadores mais ativos para a hidrogenação parcial do benzeno.

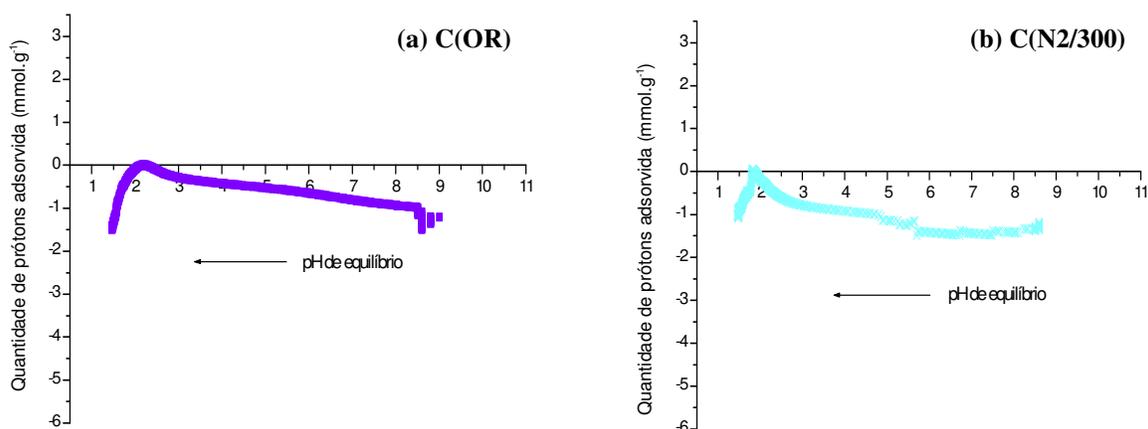
### 3.1.3 - Afinidade de prótons e Ponto de Carga Zero

Na Figura 3.2 são apresentadas às curvas de afinidade de prótons, obtidas através da titulação potenciométrica para os carvões ativados estudados. Conforme descrito no Capítulo anterior, tais curvas representam a quantidade de prótons adsorvidos ( $Q$ ) em função do pH medido no meio. Os valores de  $Q$  foram calculados empregando-se a equação (2.5) do Capítulo 2, a seguir:

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

em que  $C_A$  é a concentração de ácido forte adicionado,  $C_B$  é a concentração de base forte antes da titulação,  $[OH^-]$  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 ( $\text{g.L}^{-1}$ ).

As curvas de afinidade de prótons obtidas para os carvões ativados, podem ser observadas na Figura 3.2.



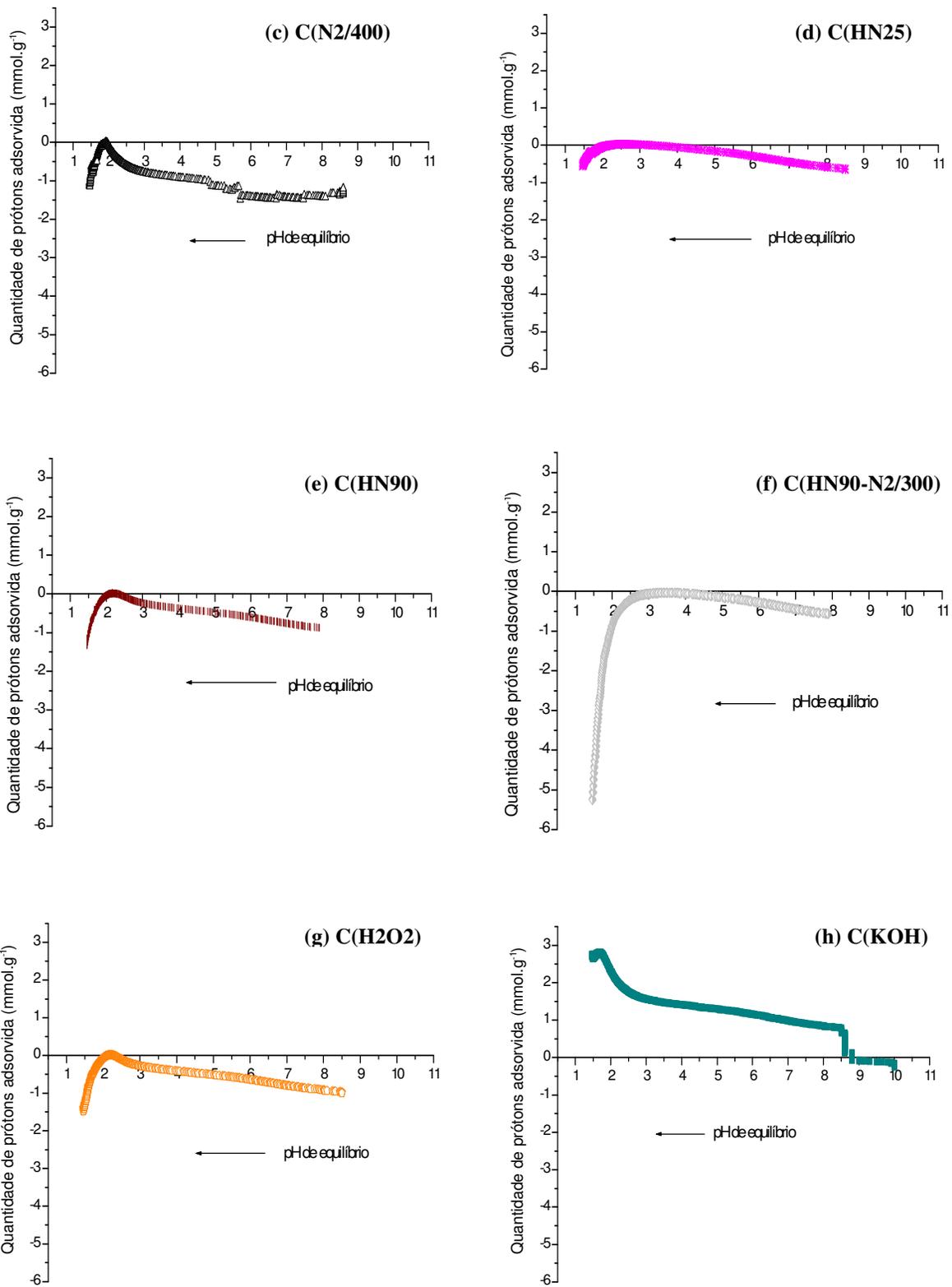


Figura 3.2 - Curvas de afinidade de prótons para os carvões ativados.

Nas curvas de afinidade de prótons, valores positivos indicam a retenção de prótons. Valores negativos significam a liberação de prótons ou a ligação de íons hidroxila.

As curvas para o carvão original C(OR), (Figura 3.2 a) e para os demais suportes preparados (Figura 3.2 b-h), com exceção do suporte C(KOH), revelam que esses sólidos possuem uma superfície heterogênea, com total contribuição de grupos ácidos.

O processo de ativação aplicado pela empresa Brascarbo S.A para a obtenção do carvão original C(OR) é típico para a produção de sólidos do tipo L, onde se tem uma superfície carregada negativamente em solução aquosa, devido à adsorção de hidroxilas. Neste caso, é esperada uma predominância de sítios ácidos, o que está de acordo com os resultados obtidos na titulação potenciométrica da amostra C(OR), (Figura 3.2 a). Um comportamento negativo resulta da dissociação de grupos superficiais oxigenados com caráter ácido, como as carboxilas e os grupos fenólicos (tipo Bronsted). A origem de um comportamento positivo é incerta, porque em carbonos sem funcionalidades nitrogenadas, esta mudança pode ser originada pelos complexos oxigenados de caráter básico, como pironas ou cromenos, ou através da existência de regiões de densidade eletrônica dentro da camada gráfica, atuando como centros básicos de Lewis, que aceitam prótons das soluções aquosas (STRELKO *et al.*, 2002).

As curvas de afinidade dos sólidos tratados mostram uma variação de pH que apresenta um comportamento descendente em uma faixa de pH entre 3 e 1,50, e que ocorre devido a uma pequena dissociação dos grupos funcionais superficiais dos carvões ativados. Como o pH aumenta progressivamente, grupos funcionais fracos (lactonas, grupos fenólicos e outros) estão dissociados, contribuindo, então, para a capacidade de troca total do material adsorvente. A presença de grupos funcionais superficiais, como os anteriormente citados, tem sido relacionada com a fonte de acidez superficial. Por outro lado, a origem de propriedades básicas presentes na superfície dos carvões é mais controversa, e costuma estar relacionada à própria estrutura e à distribuição dos átomos de carbono no sólido, bem como à presença de pironas e íons superóxido.

As curvas de afinidade de prótons para as amostras tratadas são distintas, destacando-se a do suporte C(HN90-N2/300), (Figura 3.2 f) e a do suporte C(KOH) (Figura 3.2 h). A curva para o carvão tratado com KOH (Figura 3.2 h), demonstra uma baixa

capacidade de troca catiônica para esta amostra. Entretanto, este carvão, sendo de natureza básica, apresenta uma grande capacidade de troca aniônica. Este comportamento apresentado pelo sólido indica a natureza polifuncional deste adsorvente.

Assim, observa-se que a forma de ativação afeta profundamente as propriedades de sorção de cátions metálicos pelo carvão. Inicialmente, uma elevação da capacidade de sorção pode ser atribuída ao caráter ácido dos grupos funcionais de superfície, que tendem a desprotonar na região de pH ácido a neutro e, portanto, favorecem a ligação de cátions metálicos. Entretanto, vários outros modelos de adsorção podem ser utilizados para descrever as propriedades de sorção destes materiais, dentre os quais se destacam a troca iônica e a complexação.

O ponto de cruzamento da curva de afinidade de prótons com a abscissa (eixo de pH) é onde a troca iônica entre cátions e ânions está em equilíbrio. Este ponto é considerado o ponto de carga zero (PZC). Quando o grau de oxidação aumenta, o PZC ocorre a menores valores de pH.

Portanto, a determinação do PZC realizado por meio da titulação potenciométrica dos diferentes suportes, permite identificar mudanças na superfície do carvão ativado. Para carvões anfóteros, tal como o carvão original C(OR), de partida para a preparação dos demais suportes, a superfície está carregada positivamente  $\text{pH} < \text{PZC}$  e negativamente para  $\text{pH} > \text{PZC}$ . Os valores obtidos para os diferentes suportes se encontram relacionados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** - Ponto de carga zero (PZC) para os suportes de carvão ativado.

Carvão	pH do PZC
C(OR)	2,75
C(N2/300)	2,40
C(N2/400)	2,44
C(HN25)	2,13
C(HN90)	1,87
C(HN90-N2/300)	2,35
C(H2O2)	2,25
C(KOH)	8,50

Os resultados obtidos revelam que o carvão original C(OR) possui um PZC localizado em pH igual a 2,75.

Já os carvões submetidos aos tratamentos térmicos e ácidos de oxidação, apresentam valores de PZC menores que o do carvão original C(OR), à exceção do sólido C(KOH). Os carvões tratados com HNO<sub>3</sub>, C(HN25) e C(HN90), apresentam os menores valores de pH para o PZC, respectivamente iguais a 2,13 e 1,87, mostrando a influência do agente e da temperatura utilizados na oxidação de carvões ativados. No caso particular do carvão tratado com hidróxido de potássio, C(KOH), tem-se um grande aumento no valor de pH de PZC (pH = 8,50), o que indica um forte caráter básico do suporte preparado.

A oxidação dos grupos funcionais de superfície ocorre mais rapidamente na superfície externa do que nas partes internas do carvão. A titulação potenciométrica é um processo que envolve a transferência de prótons e íons hidroxila entre a fase mássica (solução) e a superfície do carvão (microporos e mesoporos), assim elevados valores de PZC indicam que a amostra apresenta características básicas, o que ocorre no caso do carvão tratado com KOH.

As propriedades básicas são dominantes para o carvão tratado com KOH, como foi citado anteriormente. Este se encontra em contraste com o comportamento ácido dos demais suportes tratados com precursores ácidos e também com o carvão original C(OR). Observando-se os resultados de pH de PZC, tem-se a seguinte ordem de acidez para os valores de pH encontrados:

Caráter ácido de superfície: C(HN90) > C(HN25) > C(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) > C(HN90-N<sub>2</sub>/300) > C(N<sub>2</sub>/300) ≈ C(N<sub>2</sub>/400) > C(OR) > C(KOH).

### 3.1.4 - Entalpias de Imersão em Água

Uma outra maneira de analisar a superfície dos suportes de carvão ativado e, por conseqüência, a eficiência dos tratamentos de oxidação, é através do emprego da técnica de calorimetria de imersão. Esta técnica pode indicar mudanças da hidrofiliabilidade

do suporte e, portanto, sua possível relação com o desempenho do catalisador aplicado na hidrogenação parcial do benzeno na presença de água.

A calorimetria de imersão é uma técnica usual, que fornece informações a respeito da energia superficial do carvão ativado, bem como sobre sua estrutura. Correlações têm sido estabelecidas entre a entalpia de imersão em água e as isotermas de adsorção. Como conseqüência, tem sido possível estabelecer correlações entre a entalpia de imersão e vários grupos superficiais caracterizados pela titulação direta.

BOEHM (1994) encontrou uma relação linear para o aumento da entalpia de imersão em água e o conteúdo superficial de oxigênio. Neste caso, foi assumido que as moléculas de água interagem somente com o oxigênio dos complexos superficiais do carvão ativado.

Os resultados obtidos no presente estudo para a entalpia de imersão em água dos carvões ativados são apresentados na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4** - Entalpias de imersão em água ( $-\Delta H_i$ ) para os carvões ativados.

Carvão	$-\Delta H_i$ (J.g <sup>-1</sup> )
C(OR)	50
C(N2/300)	45
C(N2/400)	49
C(HN25)	57
C(HN90)	54
C(HN90-N2/300)	46
C(H2O2)	61
C(KOH)	46

Os resultados da Tabela 3.4 mostram que os tratamentos aplicados ao carvão original C(OR) conduzem a sólidos com entalpias de imersão em água diferentes daquela do sólido de partida. Tais resultados demonstram que os tratamentos realizados influenciam notadamente a natureza dos sítios superficiais do carvão ativado. Inicialmente, verifica-se que a entalpia de imersão em água do suporte C(OR) apresenta um valor de  $-50 \text{ J.g}^{-1}$ , para a adsorção de sítios ativos, enquanto que o suporte tratado com ácido nítrico C(HN90) levou

a um valor de  $-54 \text{ J.g}^{-1}$ , o que mostra um aumento da entalpia de imersão em água com o aumento da acidez do suporte preparado a partir do carvão original, conforme observado por meio do valor de pH de PZC igual a 1,87 do carvão C(HN90).

No caso do suporte tratado com ácido nítrico C(HN90), uma grande quantidade de grupos superficiais ácidos foi criada, assim como para o carvão tratado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , C(H2O2). De outra forma, o tratamento térmico com fluxo de  $\text{N}_2$  a diferentes temperaturas, suportes C(N2/300) e C(N2/400), não provocaram alteração na quantidade de grupos superficiais ácidos, podendo até de maneira não muito significativa, aumentar a quantidade de grupos superficiais básicos e elevar assim a hidrofobicidade da superfície do carvão ativado.

Os resultados obtidos no presente estudo mostram também que o aumento na quantidade de grupos funcionais ácidos, por exemplo, o grupo carboxílico, promove um aumento da polaridade superficial do carvão ativado, que pode ser observado pela elevação no valor de entalpia de imersão em água, no suporte C(H2O2), que apresenta um valor de entalpia de  $-61 \text{ J.g}^{-1}$  para um pH de PZC igual a 2,25. No caso do suporte C(KOH), tem-se uma diminuição de grupos carboxílicos na superfície do carvão, mostrando uma redução da polaridade superficial devido ao menor valor de entalpia de imersão  $-46 \text{ J.g}^{-1}$ , e um valor de pH de PZC de 8,50. Conforme LÓPEZ-RAMON et al. (1999), a entalpia de imersão de um carvão ativado em água depende da interação da água com os sítios polares (ácido ou básico), o preenchimento dos microporos, e a molhabilidade da superfície externa do carvão. Devido aos carvões ativados preparados possuírem uma mesma porosidade, com exceção ao suporte C(KOH) que possui uma porosidade bem menor, a variação na entalpia de imersão em água destes carvões resulta da mudança em sua superfície química.

Pode-se, então, analisar segundo os dados obtidos, que um aumento dos grupos funcionais ácidos, proporcionado pelos diferentes tratamentos de ativação do suporte, e observado pela titulação de Boehm, promove um aumento da polaridade superficial do carvão e conseqüentemente, uma elevação de sua hidrofilicidade. Segundo BRADLEY et al. (2002), a diferença de energia polar entre duas espécies pode ser explicada devido aos distintos grupos funcionais oxigenados produzidos a partir de cada tratamento de ativação. É possível que uma menor energia de imersão seja encontrada nos

suportes tratados com ácido nítrico com relação ao suporte tratado com  $H_2O_2$  C(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), devido às espécies nitrogenadas contidas nos suportes C(HN25) e C(HN90). Caso o nitrogênio estiver presente no meio, na forma inorgânica, esta espécie apresentará uma hidratação endotérmica quando imersa em água, diminuindo o seu valor de entalpia de imersão total (que no caso é exotérmico).

O presente estudo mostra uma correlação existente entre a entalpia de imersão em água para cada carvão ativado modificado e as interações específicas com o sólido. Estas interações estão relacionadas aos sítios ácidos (presença de O) e básicos (sem O, mas com N), que podem diminuir ou aumentar o valor de entalpia de imersão, dependendo do tratamento superficial adotado.

De modo geral, por apresentar um conjunto de resultados de entalpia de imersão muito próximo ao valor obtido com o carvão de partida C(OR), informações mais conclusivas com relação aos suportes preparados não podem ser apontadas a partir desta técnica.

### **3.1.5 - Composição Superficial dos Carvões Ativados**

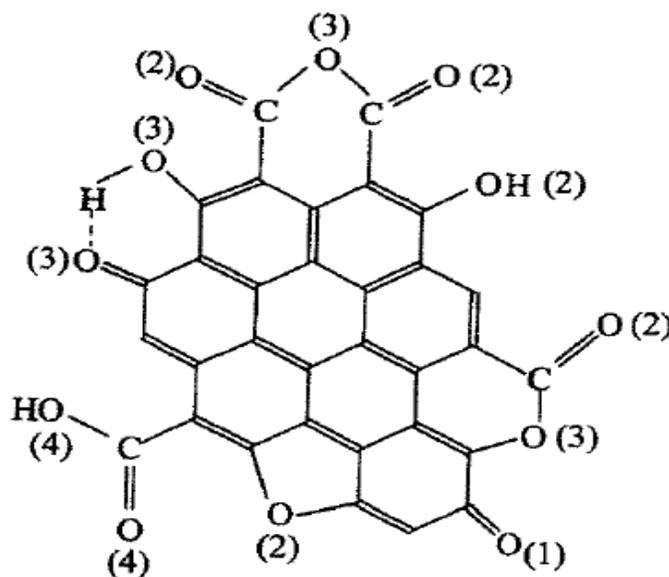
A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) vem se tornando uma das técnicas mais importantes para o estudo de materiais à base de carbono, principalmente as fibras. A partir do momento que o poder penetrante da radiação incidente no material raramente excede 10 a 15 nm, esta técnica se torna ideal para análises químicas superficiais, em particular de espécies adsorvidas. Daí a sua importância na investigação dos grupos funcionais superficiais existentes nos carvões ativados. As condições de análise empregadas no presente estudo foram especificadas no Capítulo 2, relativo às técnicas experimentais.

A análise qualitativa dos espectros foi realizada de acordo com os picos de maior intensidade, através de uma avaliação apoiada em base de dados referentes às energias de ligação, cobrindo todos os elementos. Dessa forma, através de bases de dados

de materiais de referência é possível a identificação da ligação química de acordo com o deslocamento da energia característica.

Os espectros de alta resolução para O 1s e C 1s foram ajustados de acordo com as energias características correspondentes aos diferentes grupos funcionais. Métodos de desconvolução, com base em funções mistas Gaussiana-Lorentziana, permitiram identificar diferentes tipos de oxigênio na superfície das amostras. Deve-se chamar a atenção para a complexidade da análise dos resultados obtidos por essa técnica. A exatidão dos métodos de ajuste foi estimada pelo cálculo do parâmetro chi-quadrado ( $\chi^2$ ), o qual deve ser zero para um ajuste 100 % perfeito.

No caso da região do carbono (C 1s) foram considerados carbono aromático e alifático (284,6 eV), carbono em equilíbrio ceto-enol, grupos carbonila, hidroxila e grupos carboxílicos. Um pico satélite “shake up” (290,4 eV) também foi considerado, sendo associado ao efeito de transição múltipla de elétrons da banda condutora (interações  $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Para o espectro O 1s foram consideradas as funcionalidades representadas esquematicamente na Figura 3.3.



**Figura 3.3** - Representação esquemática dos grupos superficiais considerados nas análises de XPS (FRAGA, 2000).

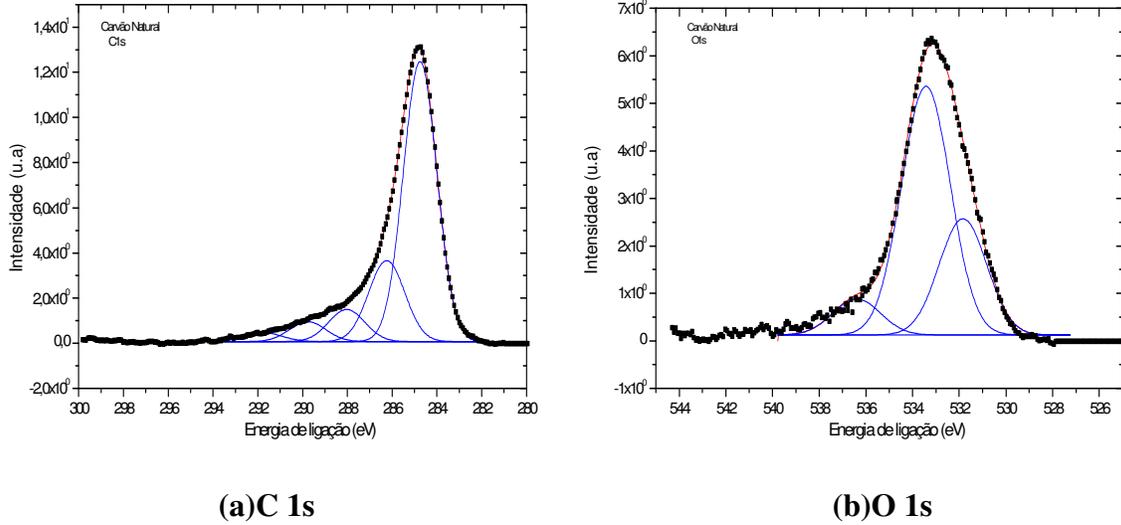
Na Figura 3.3, encontram-se basicamente, átomos de oxigênio em grupos carbonila (grupo 1), átomos de oxigênio de carbonilas em lactonas, anidridos carboxílicos e átomos de oxigênio em hidroxilas ou éteres (grupo 2), átomos de oxigênio em ésteres e anidridos carboxílicos (grupo 3) e átomos de oxigênio em grupos ácidos carboxílicos (grupo 4). A energia de ligação correspondente a cada grupo, tanto de C 1s quanto de O 1s e N 1s, são discriminadas na Tabela 3.5. Esses valores foram adotados segundo trabalhos publicados na literatura, referentes a estudos de grupos superficiais em carvão ativado (TERZYK *et al.*, 2003).

**Tabela 3.5** - Energias de ligação padrão correspondentes a diferentes grupos funcionais de superfície.

Grupos Funcionais	O 1s (eV)	C 1s (eV)	N 1s (eV)
Carbonilas	531,3	287,6	-
Grupos fenólicos	533,4	286,1	-
Lactonas, anidridos carboxílicos	533,2	-	-
Ácidos carboxílicos	536,4	288,0-289,1	-
Nitrogênio pirólico ou piridonas	-	287,8	399,8
Grupos NO <sub>2</sub> / Funções nitrogênio oxidadas	-	287,8	405,5

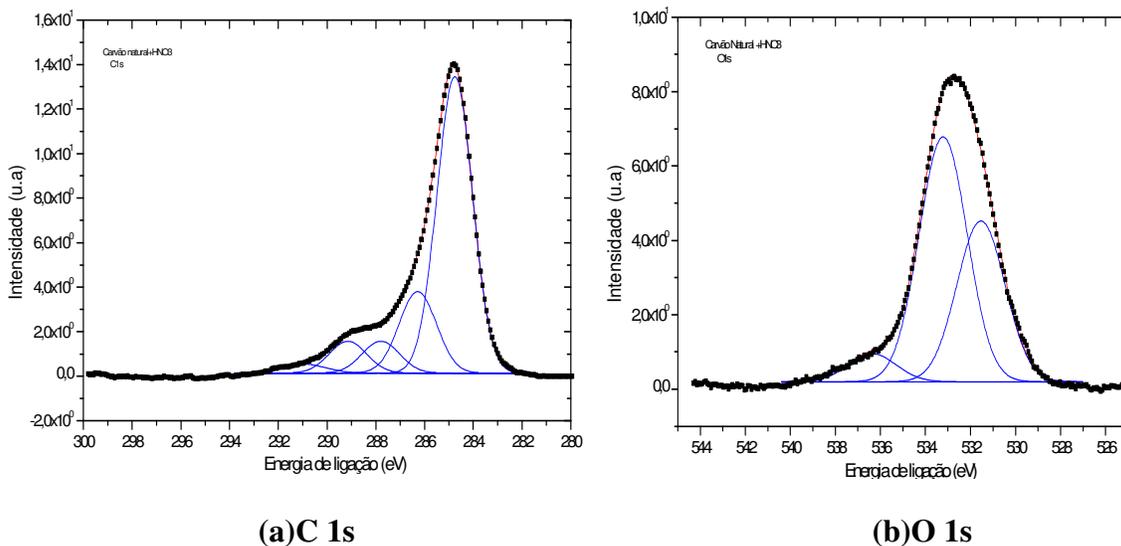
As análises dos espectros foram realizadas objetivando satisfazer a condição de que o mesmo teor de espécies oxigenadas deve ser obtido tanto para a região do O 1s quanto do C 1s e do N 1s, uma vez que nenhum outro heteroátomo foi encontrado. A presença de água adsorvida não foi considerada, pois apresentaria picos relevantes entre 535-536 eV.

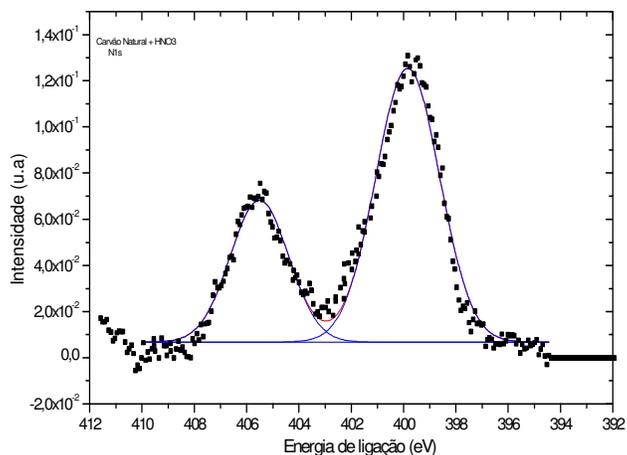
A Figura 3.4 apresenta, a título de ilustração, a desconvolução dos picos para O 1s e C 1s no caso do carvão original, C(OR). No caso da desconvolução do C 1s foi considerada a assimetria do pico a 284,6 eV que exibe uma cauda pronunciada em direção a altos valores de energia de ligação.



**Figura 3.4** - Espectros de XPS para C 1s e O 1s no carvão ativado C(OR).

Na Figura 3.5 se pode observar a desconvolução dos picos de O 1s, C 1s e N 1s para o carvão tratado com ácido nítrico, C(HN90). No caso da desconvolução do C 1s (Figura 3.5 a), foi considerada a assimetria do pico a 284,6 eV, da mesma forma que o obtido para o carvão original C(OR). O espectro de XPS obtido para o suporte C(N2/300) não é apresentado, pelo fato de ter as mesmas características do espectro obtido para o suporte C(OR).





(c)N 1s

**Figura 3.5** - Espectros de XPS para C 1s, O 1s e N 1s para o carvão C(HN90).

Os espectros obtidos para o C 1s (Figura 3.4 a e 3.5 a), mostram uma ligeira diminuição da intensidade deste pico no caso do suporte C(HN90), em relação ao suporte C(OR), indicando que alguns átomos de carbono foram funcionalizados, dando origem a ligações C-O. Este fato está de acordo com PUENTE et al. (1997), que também trataram um carvão ativado com ácido nítrico e o submetteram a uma análise de XPS.

Os resultados da composição superficial de carbono, oxigênio e nitrogênio encontram-se apresentados nas Tabelas 3.6, 3.7 e 3.8. A identificação dos grupos funcionais foi realizada de acordo com as energias de ligação indicadas na Tabela 3.5.

A quantificação da distribuição dos elementos C, O e N foi feita com base na intensidade dos picos característicos dos elementos presentes e por recurso de fatores de sensibilidade (C 1s = 1,000; O 1s = 2,850 e N 1s = 1,770). Este método é o mais comumente usado, devido à sua simplicidade e face à dificuldade de obtenção de padrões adequados com composição superficial bem definida e conhecida.

**Tabela 3.6** - Distribuição do carbono na superfície dos carvões ativados.

Fração atômica do carbono (%)							Razão
Suportes	Carbono grafítico	Grupos Fenólicos	Carbonila	Grupos carboxílicos	Interações elétrons $\pi$	$[C]_t$	$[C]_{ox} / [C]_{graf}$
C(OR)	65	7,80	4,50	5,10	2,00	84,4	0,30
C(N2/300)	65	7,80	4,50	5,10	2,00	84,4	0,30
C(HN90)	54	8,75	5,00	6,50	2,80	77,1	0,43

$[C]_t$  = quantidade total de carbono na superfície do suporte;

$[C]_{ox}$  = quantidade de carbono oxidado na superfície do suporte;

$[C]_{graf.}$  = quantidade de carbono grafítico na superfície do suporte;

$[C]_{ox} / [C]_{graf.}$  = relação entre a quantidade de carbono oxidado pela quantidade de carbono grafítico na superfície do suporte.

As energias de ligação características apresentadas na Tabela 3.6 mostram a ocorrência principal de carbono grafítico (284,7 eV), que corresponde ao C não funcional, ou seja, o C ( $Csp^2$  e  $Csp^3$ ), sendo  $Csp^2$  da cadeia aromática do material e o  $Csp^3$ , o carbono alifático que corresponde aos hidrocarbonetos. Além desse, grupos fenólicos (282,6 eV), carbonilas (287,6 eV), grupos carboxílicos (289,1 eV), grupos nitrogenados ligados ao carbono e ligações de elétrons  $\pi$  nos carbonos aromáticos (291,0 eV).

**Tabela 3.7** - Distribuição do oxigênio na superfície dos carvões ativados.

Fração atômica do oxigênio (%)					Razão
Suportes	Carbonila	Lactonas e grupos fenólicos	Grupos Carboxílicos	$[O]_t$	$[O] / [C]_t$
C(OR)	4,9	7,0	3,7	15,6	0,19
C(N2/300)	4,9	7,0	3,7	15,6	0,19
C(HN90)	5,85	8,8	4,0	18,7	0,24

$[O]_t$  = quantidade total de oxigênio na superfície do suporte;

$[C]_t$  = quantidade total de carbono na superfície do suporte;

$[O] / [C]_t$  = relação entre a quantidade total de oxigênio e a quantidade total de carbono no suporte

Conforme o método de Boehm, tem-se no caso do carvão tratado com ácido nítrico C(HN90), uma maior concentração do agente oxidante, o que torna o processo de oxidação mais intenso. O tratamento com um ácido mais forte introduz bem mais oxigênio no carvão ativado, porém não é o que foi mostrado pelo resultado de XPS, que apresenta uma pequena variação na quantidade de grupos funcionais oxidados. Este fato é observado

na análise de XPS, devido à mesma, quantificar somente a superfície da amostra analisada, contrário ao método de Boehm, que quantifica a amostra como um todo.

**Tabela 3.8** - Distribuição do nitrogênio na superfície dos carvões ativados.

Suportes	Fração atômica do nitrogênio (%)			Razão
	Piridonas	Grupos NO <sub>2</sub>	[N] <sub>t</sub>	[O] <sub>t</sub> / [N] <sub>t</sub>
C(OR)	0,0	0,0	0,0	0,0
C(N2/300)	0,0	0,0	0,0	0,0
C(HN90)	2,8	1,5	4,3	4,4

[O]<sub>t</sub> = quantidade total de oxigênio na superfície do suporte;

[N]<sub>t</sub> = quantidade total de nitrogênio na superfície do suporte;

[O]<sub>t</sub>/[N]<sub>t</sub> = relação entre a quantidade total de oxigênio e a quantidade total de nitrogênio na superfície do suporte.

Os resultados revelam que nos suportes C(OR) e C(N2/300) não há ocorrência de N, encontrado somente no suporte C(HN90), tratado com ácido nítrico. Para o suporte C(HN90), tem-se N na forma de grupos NO<sub>2</sub> e de funções nitrogenadas, o que está de acordo com os resultados de SALAME et al. (2001), que observaram a presença de íons nitrônio e de nitratos na superfície de carvões tratados com ácido nítrico.

No caso do suporte C(HN90), tem-se um aumento significativo na concentração de grupos carboxílicos, provocado pela oxidação de outros grupos funcionais existentes na superfície do carvão a grupos funcionais carboxílicos, o que mostra uma maior acidez do suporte.

A presença destes grupos carboxílicos pode favorecer a preparação dos catalisadores obtidos a partir deste suporte. A acidez do suporte também é influenciada pelas lactonas e pelos grupos fenólicos, porém estes últimos apresentam um caráter de ácido fraco em comparação aos grupos carboxílicos.

O conjunto dos resultados obtidos com a análise de XPS revela que o suporte C(N2/300), não apresenta diferenças significativas em sua superfície, com relação ao carvão de partida C(OR), o que não está de acordo com os resultados obtidos pelo método de Boehm. Embora se observe um aumento da quantidade de lactonas no carvão

C(N2/300) com relação ao de partida C(OR) pelo método de Boehm, esta variação não pode ser mostrada através da análise de XPS, pois a energia de ligação encontrada para a lactona e grupos fenólicos é muito próxima, tendo somente uma variação de 0,2 eV entre as mesmas (533,2 eV - lactonas e 533,4 eV - grupos fenólicos), o que pode impedir a distinção entre estes grupos funcionais, resultando em um espectro de XPS igual para as duas amostras analisadas.

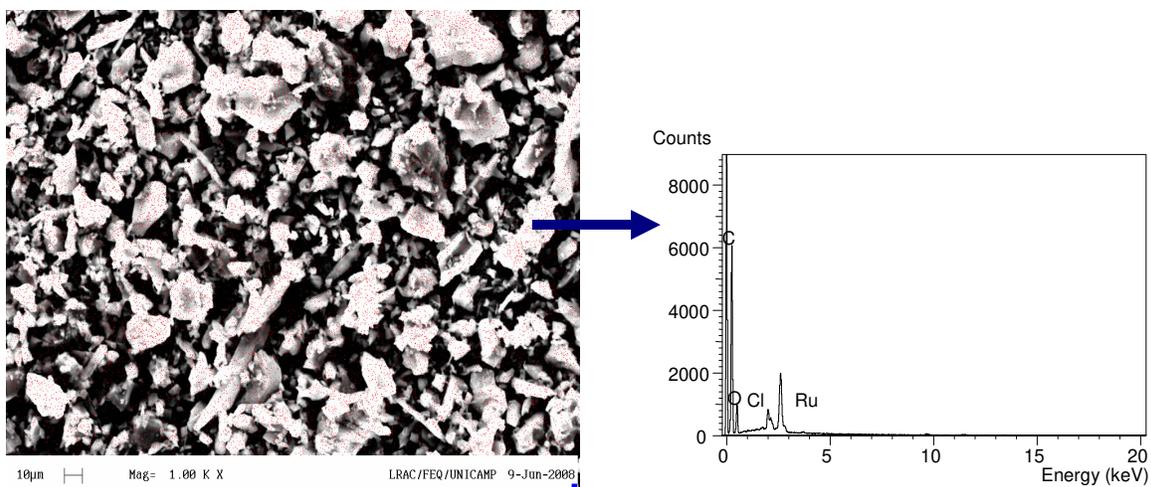
A distribuição dos grupos funcionais de superfície dos carvões ativados tratados, observada pelo método de Boehm (Tabela 3.2) e os resultados de XPS obtidos para cada amostra analisada (Tabelas 3.6 a 3.8), permitiram concluir que os tratamentos de oxidação modificaram a superfície do carvão ativado de partida C(OR), proporcionando um aumento da concentração dos grupos funcionais de superfície para as amostras tratadas.

## **3.2 - Caracterização dos Catalisadores**

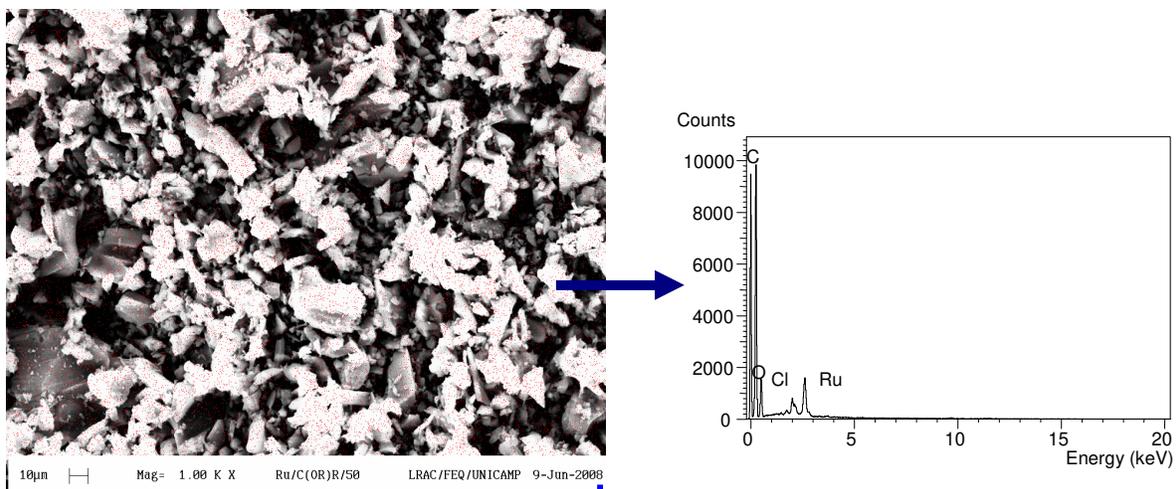
### **3.2.1 - Estudo da Morfologia**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para estudar alguns catalisadores de Ru/C e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com as finalidades de verificar a dispersão do Ru, bem como eventuais alterações morfológicas decorrentes do tratamento térmico empregado.

As Figuras 3.6 e 3.7 apresentam respectivamente, as micrografias com mapeamento elementar pontual por área e os espectros de EDX obtidos para os sólidos Ru/C(OR)NR - (Ru/C(OR) não reduzido) e Ru/C(OR)R150 - (Ru/C(OR) reduzido a 423 K).

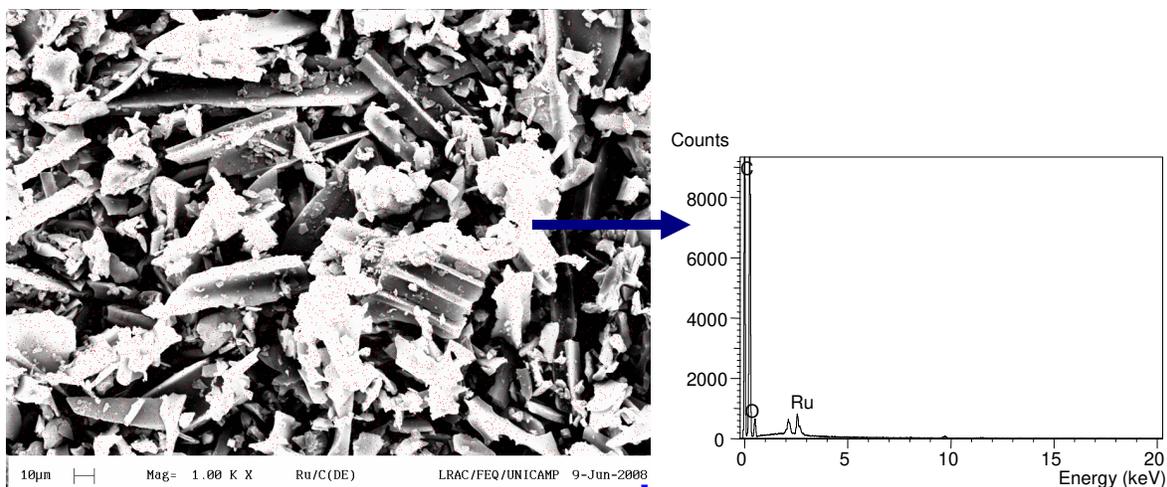


**Figura 3.6** - Micrografia e espectro de EDX para o catalisador Ru/C(OR)NR.

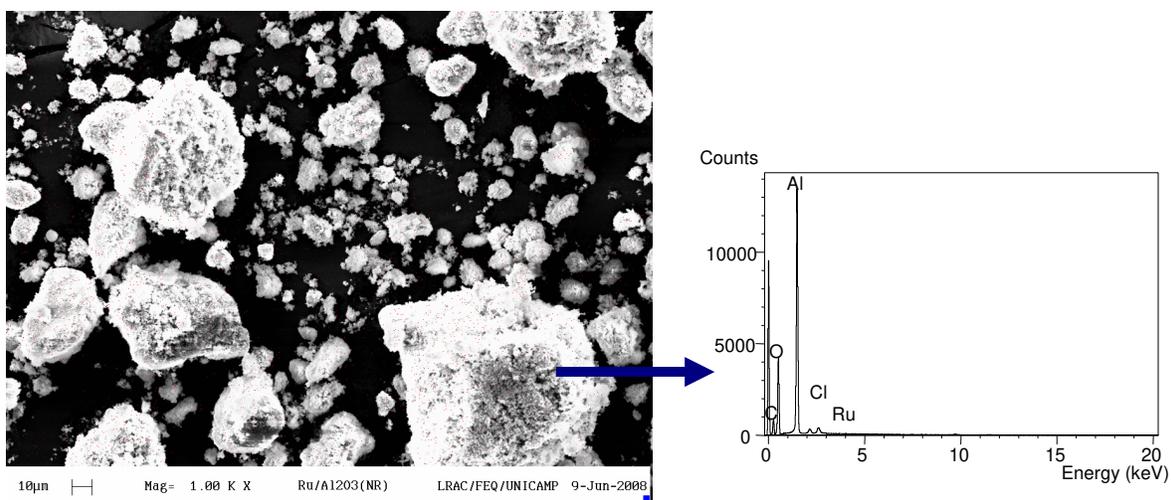


**Figura 3.7** - Micrografia e espectro de EDX do catalisador Ru/C(OR)R150.

Para efeito de comparação, as micrografias de mapeamento elemental pontual por área e os espectros de EDX para os sólidos Ru/C(DE), catalisador comercial e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NR são respectivamente apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9.



**Figura 3.8** - Micrografia e espectro de EDX para o catalisador comercial Ru/C(DE).



**Figura 3.9** - Micrografia e espectro de EDX para o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NR.

A fim de poder realizar uma análise comparativa entre os referidos sólidos, todas as micrografias de mapeamento elemental pontual por área, foram obtidas com o mesmo aumento de 1.000 vezes. No entanto, devido às limitações desta técnica, não foi possível observar as partículas de rutênio presentes nos sólidos.

Os catalisadores Ru/C(OR) (Figuras 3.6 e 3.7) se apresentam na forma de partículas com tamanhos semelhantes, sugerindo que o tratamento térmico de redução a 423 K não provocou alteração significativa na morfologia do catalisador Ru/C(OR). Já o catalisador comercial Ru/C(DE), (Figura 3.8) apresenta partículas alongadas e ligeiramente maiores que as observadas para os catalisadores preparados Ru/C(OR), além de possuir uma maior área superficial específica ( $1120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), conforme descrito pelo fabricante e relatado no Capítulo 2 de técnicas experimentais.

Por sua vez, a micrografia do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NR (Figura 3.9) mostra a presença de partículas grandes e pequenas, na forma de flocos aglomerados. As micrografias obtidas a partir da análise de EDX mostram a dispersão do metal Ru sobre o suporte carvão ativado e alumina. Os pontos compreendidos sobre o suporte representam a dispersão do metal Ru nos suportes estudados.

### 3.2.2 - Composição Química Elementar

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), acoplada à técnica de fluorescência de raios X (EDX), foi utilizada com o intuito de realizar uma análise química de alguns catalisadores. Esta técnica permite realizar uma análise qualitativa e semi-quantitativa da amostra, sendo os resultados obtidos expressos na forma de frações mássicas de cada elemento presente no sólido analisado.

Cabe observar que as frações mássicas obtidas podem conter erros significativos em termos absolutos. As quantidades dos componentes presentes nos catalisadores podem variar, principalmente devido ao fato do material não ser totalmente homogêneo. Além disso, tal variação pode ser devida a uma perda de material nas etapas de preparação do catalisador. No entanto, em termos relativos, é possível fazer uma comparação quantitativa confiável entre os diferentes catalisadores estudados.

Na Tabela 3.9 estão reunidos os resultados obtidos por EDX para alguns catalisadores de Ru/C e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabela 3.9** - Composição química elementar para os catalisadores de Ru/C e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalisador	Frações Mássicas (%)					Razões Atômicas			
	Ru	Cl	C	O	Al	Cl/Ru	O/C	Ru/C	Al/O
Ru/C(OR)NR	5,1	5,2	72	18	0,0	3,1	0,20	0,0061	--
Ru/C(OR)R150	4,3	4,4	71	20	0,0	2,9	0,23	0,0074	--
Ru/C(DE)	5,2	0,0	77	18	0,0	0,0	0,31	0,0072	--
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NR	5,1	2,9	0,0	52	40	2,6	--	--	0,77

NR = não reduzido; R150 = reduzido a 150 °C (423 K)

Para o catalisador Ru/C(OR)NR, obteve-se uma fração mássica de 5,1 % para o rutênio, muito próxima ao valor nominal desejado de 5 %. Além disso, verifica-se a existência do elemento cloro, proveniente do sal precursor utilizado na preparação do catalisador. No caso do sólido Ru/C(OR)R150, nota-se que a fração do rutênio diminuiu, assim como a do cloro. No entanto, a razão Cl/Ru nesse catalisador (2,9) é muito próxima a do sólido Ru/C(OR)NR, indicando que a redução a 423 K não conduziu a uma descloração significativa do catalisador. Já os catalisadores comercial Ru/C(DE) e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NR apresentam uma fração mássica de rutênio muito próximas ao valor nominal de 5 %.

Os resultados apresentados na Tabela 3.9 revelam ainda que as razões atômicas Cl/Ru presentes nos catalisadores preparados de Ru/C e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam valores próximos a razão atômica estequiométrica 3 do precursor RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O. No caso do catalisador Ru/C(DE) nenhum teor de cloro foi encontrado em sua composição, o que deve estar relacionado ao método empregado na sua preparação, cujos detalhes não são divulgados pelo fabricante.

Os resultados obtidos no presente estudo estão de acordo com aqueles obtidos para catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MAZZIERI *et al.*, 2002) e Ru/CeO<sub>2</sub> (ZONETTI, 2003), preparados a partir do precursor clorado RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O. Nesses estudos os autores também verificaram a existência de cloro residual nos catalisadores, mesmo após terem sido submetidos ao tratamento de redução sob hidrogênio a 673 K e 773 K, respectivamente.

Analisando as razões atômicas O/C presentes nos catalisadores Ru/C(OR)NR, Ru/C(OR)R150 e Ru/C(DE) comercial, observa-se que as mesmas apresentam valores próximos, embora o catalisador comercial Ru/C(DE) seja morfologicamente diferente dos catalisadores preparados neste estudo.

No entanto, a razão atômica Al/O para o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NR apresenta um desvio de cerca de 10 % em relação à razão atômica estequiométrica Al/O para o suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,67), principal componente do catalisador (aproximadamente 95 % em massa). Tal desvio é devido à sensibilidade da técnica para a quantificação de elementos químicos, principalmente por não ter sido utilizado padrões para tal quantificação.

O resultado da razão atômica Ru/C obtida com EDX não é comentado aqui, mas será discutido adiante juntamente com os resultados de XPS.

### 3.2.3 - Estudo da Composição Superficial dos Catalisadores

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica de caracterização muito utilizada para obter informações sobre a superfície de catalisadores sólidos e também de suportes, conforme mencionado anteriormente. Os espectros de XPS dos catalisadores estudados foram obtidos com o objetivo de identificar as fases presentes nesses sólidos, bem como avaliar a quantidade de cloro residual, oriunda do precursor clorado empregado na preparação (RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O). Tal análise é importante para o presente estudo, devido aos possíveis efeitos do cloro residual sobre o desempenho de catalisadores à base de Ru na reação de hidrogenação parcial do benzeno, conforme observado para o sólido Ru/CeO<sub>2</sub>, estudado por SILVA (2007).

Na Figura 3.10 são apresentados os espectros de XPS obtidos para o Cl 2p presente nos catalisadores de Ru/C(OR)NR, Ru/C(OR)R150, Ru/C(HN25)NR e Ru/C(HN90)NR. Os picos do Cl 2p, em torno de 198 e 200 eV, correspondem à espécie cloro presente na amostra.

De acordo com os espectros de XPS obtidos, dois tipos de cloro estão presentes nos catalisadores de Ru/C analisados. Porém, as energias de ligação do Cl 2p para a espécie  $\text{RuCl}_3$  e outras possíveis espécies de Cl não foram encontradas na literatura.

Os técnicos do Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp tentaram obter experimentalmente o espectro do Cl 2p para o  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Porém, devido à característica higroscópica desse sólido, não foi possível obter o elevado vácuo necessário para essa análise de XPS.

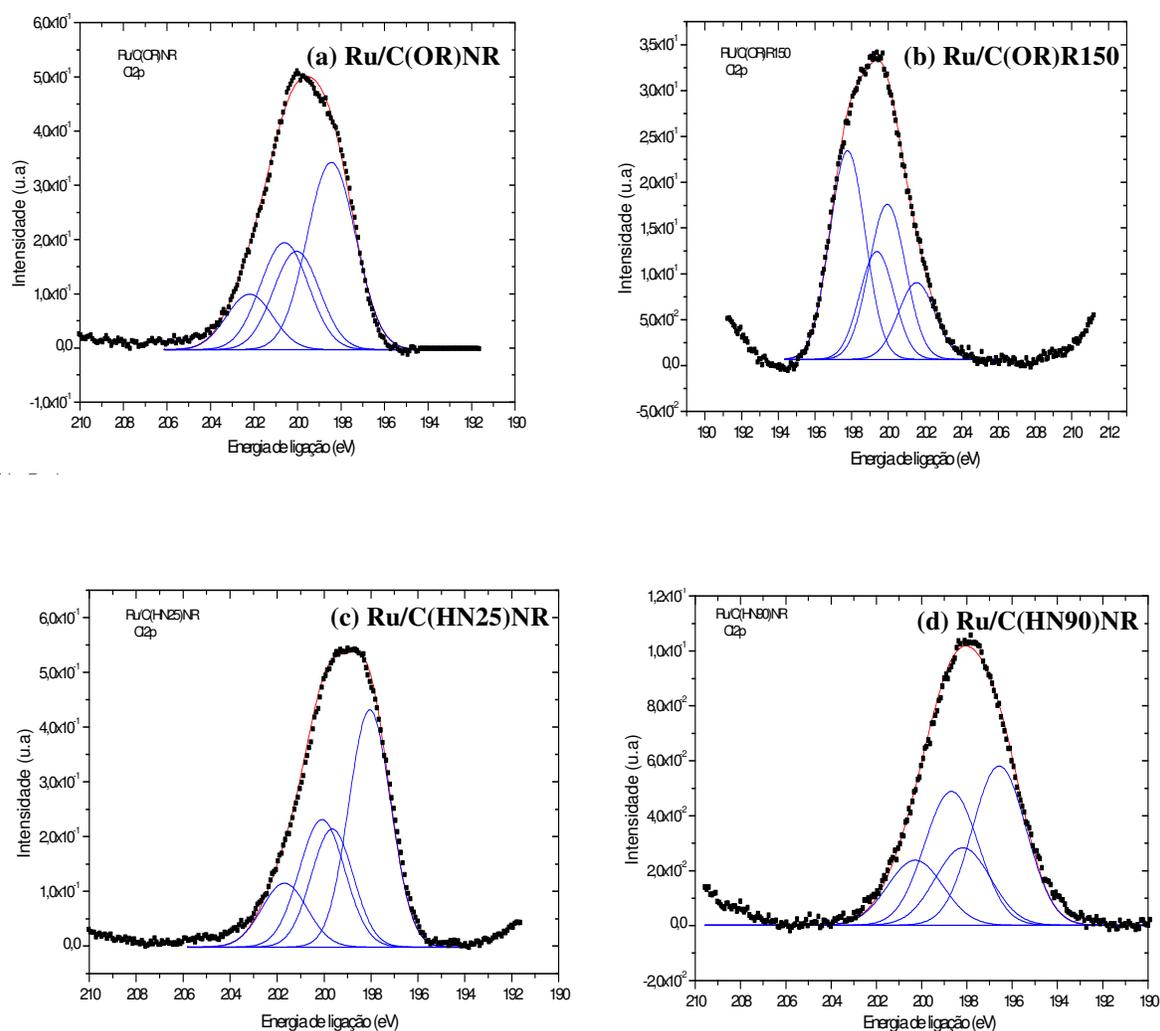


Figura 3.10 - Espectros de XPS do Cl 2p nos catalisadores de Ru/C.

Os espectros obtidos (Figura 3.10 a-d) revelam a presença de cloro na superfície de todos os sólidos analisados. Em relação ao sólido não reduzido Ru/C(OR)NR (Figura 3.10 a), verifica-se uma diminuição no pico de cloro para o sistema Ru/C(OR)R150 (Figura 3.10 b). Tal resultado indica que a redução a 423 K diminui a quantidade de cloro no catalisador, o que está de acordo com os resultados obtidos por EDX.

Já as áreas referentes aos picos de cloro para os catalisadores não reduzidos, Ru/C(HN25)NR (Figura 3.10 c) e Ru/C(HN90)NR (Figura 3.10 d), revelam uma quantidade de cloro muito maior no catalisador Ru/C(HN25)NR, o que provavelmente é devido à menor temperatura do tratamento de oxidação com HNO<sub>3</sub> realizado no suporte de carvão ativado desse catalisador. Portanto, tal resultado indica que o aumento de temperatura do tratamento do suporte de carvão ativado com HNO<sub>3</sub> pode levar a descloração do catalisador de Ru/C(HN90)NR.

A diminuição do teor de cloro na superfície do catalisador pode ocorrer devido ao processo de troca catiônica presente na preparação do catalisador, onde os prótons H<sup>+</sup> provenientes de alguns grupos funcionais superficiais interagem com os ânions Cl<sup>-</sup>, do precursor metálico RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O em meio aquoso. Tem-se dessa maneira a formação de ácido clorídrico (HCl) na forma gasosa, sendo o mesmo desprendido para o ambiente durante o período ao qual o catalisador permanece em repouso por 12 horas (tempo de impregnação). A elevada temperatura, a concentração de HNO<sub>3</sub> e o tempo de exposição ao agente precursor, proporcionam ao suporte C(HN90) um caráter fortemente ácido (aumento da quantidade de sítios ácidos), o que favorece a formação de HCl e o seu desprendimento para o ambiente, fato este, que pode confirmar a descloração do catalisador Ru/C(HN90)NR, apontado pela análise de XPS.

Os valores das energias de ligação de referência para os prováveis componentes presentes nos catalisadores preparados são apresentados na Tabela 3.10.

**Tabela 3.10** - Energia de ligação de referência para os elementos das prováveis espécies presentes nos catalisadores Ru/C.

Componente	Energia de Ligação (eV)
Ru <sup>0</sup>	280,0
RuO <sub>2</sub>	280,7 a 281,5
RuO <sub>3</sub>	282,5
RuCl <sub>3</sub>	281,8
C	284,6

Fonte: url: [www.lasurface.com](http://www.lasurface.com)

A Tabela 3.11 apresenta as energias de ligação obtidas para os elementos presentes em alguns catalisadores de Ru suportados em carvão ativado.

**Tabela 3.11** - Energia de ligação para elementos presentes nos catalisadores de Ru/C.

Catalisador	Energia de Ligação (eV)				
	Cl 2p	Ru 3d <sup>5/2</sup>	C 1s	O 1s	N 1s
Ru/C(OR)NR	198,4 200,6	282,0	284,6 286,2 289,7	531,6 533,5 536,0	—
Ru/C(OR)R150	197,8 200,0	281,6	284,6 287,0 289,6	531,2 533,3 535,8	—
Ru/C(HN25)NR	198,0 200,1	281,4	284,6 287,1 289,6	531,5 533,4 535,7	400,5
Ru/C(HN90)NR	196,7 198,7	282,4	284,7 288,2 290,6	529,7 531,7 533,8	398,6 404,5

Comparando-se as energias de ligação da Tabela 3.10 com as da Tabela 3.11, verifica-se que para o catalisador Ru/C(OR)NR, o rutênio (282,0 eV) poderia se encontrar tanto na forma de RuO<sub>2</sub> (281,5 eV) ou de RuCl<sub>3</sub> (281,8 eV), pois as energias de ligação do Ru nessas duas espécies são muito próximas. Contudo, considerando-se que esse catalisador não foi submetido a nenhum tratamento de oxidação após a impregnação com RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, é plausível supor que o Ru se encontre na forma do precursor clorado empregado.

Este resultado pode ser avaliado pelo fato do suporte carvão ativado ter uma elevada capacidade de adsorção, dessa maneira o cloreto de rutênio pode ficar adsorvido na superfície do carvão, sendo muito difícil sua eliminação. No catalisador Ru/C(OR)R150, o Ru também tem uma energia de ligação (281,6 eV) bem próxima às das fases RuO<sub>2</sub> e RuCl<sub>3</sub>. No entanto, nesse caso é provável que uma parte do Ru se encontre na forma de cloreto de rutênio e a outra parte na forma óxida (RuO<sub>2</sub> e/ou RuO<sub>3</sub>), devido a uma oxidação parcial do Ru<sup>0</sup> pela exposição da amostra ao ar.

Por sua vez, no caso do sólido Ru/C(HN25)NR, o Ru provavelmente se encontra tanto na forma de RuO<sub>2</sub> quanto de RuCl<sub>3</sub>. Nesse caso ambas as espécies podem estar presentes no catalisador, visto que o ataque do RuCl<sub>3</sub> por grupos funcionais nitrogenados presentes no carvão modificado com HNO<sub>3</sub> pode conduzir à formação de óxido de Ru. Vale observar que as energias de ligação para os elementos C, O e Cl no sistema Ru/C(OR)R150, não mudam muito com relação às do catalisador Ru/C(OR)NR, indicando que o tratamento de redução a 423 K não provocou uma modificação mais profunda na superfície do catalisador.

No catalisador Ru/C(HN90)NR, o Ru pode se encontrar principalmente na forma de RuO<sub>3</sub>, tendo em vista a elevada energia de ligação obtida para o Ru (282,4 eV). Esse catalisador tem características diferentes dos demais sólidos analisados, notadamente pela presença de dois tipos de grupos funcionais nitrogenados distintos (398,6 e 404,5 eV). A presença destes grupos funcionais de N pode proporcionar um aumento da acidez do suporte e promover a formação de ligações do tipo Ru-NO<sub>2</sub>, modificando o comportamento do Ru na superfície do catalisador. Tais grupos funcionais nitrogenados, formados a partir do tratamento com ácido nítrico, podem influenciar no desempenho dos catalisadores

Ru/C(HN25)NR e Ru/C(HN90)NR na hidrogenação parcial do benzeno. Com efeito, conforme será visto posteriormente, os mesmos apresentam um comportamento atípico, com relação aos outros catalisadores estudados, levando a um elevado rendimento em cicloexeno para baixas conversões de benzeno.

As razões atômicas de superfície, entre elementos presentes nos catalisadores analisados, foram calculadas a partir dos espectros de XPS obtidos experimentalmente para os estados de energia do Ru 3d<sup>5/2</sup>, Cl 2p, e C 1s. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.12, juntamente com os valores globais, obtidos por EDX, para efeitos de comparação.

**Tabela 3.12** - Razões atômicas globais (EDX) e de superfície (XPS) para os catalisadores de Ru/C.

Catalisador	Razão Atômica			
	Cl/Ru		Ru/C	
	EDX	XPS	EDX	XPS
Ru/C(OR)NR	3,1	3,3	0,0061	0,0063
Ru/C(OR)R150	2,9	2,2	0,0074	0,0085
Ru/C(HN25)NR	n.d	3,8	n.d	0,0039
Ru/C(HN90)NR	n.d	0,15	n.d	0,051

\* n.d = não determinado

Para o cálculo das razões atômicas Ru/Cl, empregou-se a concentração da linha do Ru 3d<sup>5/2</sup>, pois aquela do Ru 3d<sup>3/2</sup> se sobrepõe à linha de Cl 2p. Um outro fator relevante a destacar, é que a energia de ligação do Ru é muito próxima à do C 1s, o que pode comprometer a avaliação de alguns componentes presentes nos catalisadores preparados. Dessa maneira, procurou-se analisar os espectros minuciosamente, de forma precisa quanto aos dados obtidos.

Conforme discutido anteriormente, as razões atômicas Cl/Ru apresentadas na Tabela 3.12 evidenciam que, após o tratamento de redução, o teor de cloro no catalisador Ru/C(OR)R150 diminui com relação ao catalisador Ru/C(OR)NR. Uma boa concordância é

observada entre os resultados das análises de EDX e XPS, no caso da razão Cl/Ru para os catalisadores Ru/C(OR)NR e Ru/C(OR)R150. Para o tratamento com ácido nítrico, tem-se um resultado diferente, conforme a temperatura empregada na preparação do suporte dos catalisadores Ru/C(HN25)NR e Ru/C(HN90)NR. Verifica-se que a razão Cl/Ru diminuiu significativamente no catalisador Ru/C(HN90)NR, evidenciando a já mencionada forte diminuição do teor de cloro. A redução drástica do cloro neste catalisador pode ter ocorrido devido à presença de uma grande quantidade de grupos carboxílicos e de distintos grupos nitrogenados presentes na superfície do carvão ativado tratado com HNO<sub>3</sub>, proporcionando uma modificação na composição dos grupos funcionais de superfície, interferindo nas propriedades químicas do catalisador preparado. Neste caso, os grupos funcionais superficiais favorecem a manutenção do Ru coordenado, na ausência de cloro. A elevada razão Ru/C no catalisador Ru/C(HN90) é um indicativo de que houve uma maior dispersão metálica na superfície mais hidrofílica.

Por sua vez, a razão atômica Ru/C de superfície no catalisador não reduzido (Ru/C(OR)NR), aumenta ligeiramente após o tratamento de redução, catalisador Ru/C(OR)R150. Tal aumento pode ser devido a uma hidrogenação de parte do carbono, catalisada pelo Ru durante a redução a 423 K, levando à formação de CH<sub>4</sub>. Para os catalisadores cujos suportes foram tratados com ácido nítrico, tem-se uma diminuição da razão Ru/C para Ru/C(HN25)NR, com relação ao catalisador de referência Ru/C(OR)NR. Tal diminuição indica um menor teor de Ru na superfície externa do catalisador, acessível à análise de XPS, o que pode ser devido a um recobrimento do metal pelo suporte. Já no caso do catalisador de Ru/C(HN90)NR, o tratamento ácido do suporte a 363 K origina um aumento expressivo da razão Ru/C, que pode ser devido a uma maior quantidade de Ru na superfície externa do catalisador, tendo em vista a diminuição da área específica do suporte (microporos e mesoporos), induzida por esse tratamento.

### 3.3 - Desempenhos Catalíticos na Reação de Hidrogenação do Benzeno

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para os desempenhos catalíticos dos sólidos Ru/C e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de hidrogenação do benzeno em fase

líquida. Para possibilitar uma melhor análise dos desempenhos observados, os resultados dos testes catalíticos foram realizados de maneira a observar o modo de preparação dos catalisadores suportados em carvão ativado e o tratamento térmico de redução ao qual foram submetidos alguns catalisadores.

Cabe observar que a partir de uma análise dos parâmetros  $\alpha = k_2/k_1$  e  $\beta = k_3/k_1$ , obtidos experimentalmente para cada ensaio de hidrogenação, também é possível descrever o comportamento dos catalisadores nos ensaios de hidrogenação do benzeno. Os parâmetros cinéticos  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  foram definidos no Capítulo 2, de modo que os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  representam, dessa forma, relações entre a produção de cicloexano na fase orgânica sobre a produção de cicloexeno.

No caso do parâmetro  $\alpha$ , a produção de cicloexano ocorre a partir do cicloexeno presente na fase orgânica. No caso do parâmetro  $\beta$ , a produção de cicloexano ocorre diretamente a partir do benzeno na fase orgânica. Ao longo deste Capítulo, serão apresentadas tabelas que reúnem os valores das constantes das taxas,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$ , dos parâmetros cinéticos  $\alpha$  e  $\beta$ , bem como das seletividades obtidas para todos os catalisadores estudados na hidrogenação do benzeno.

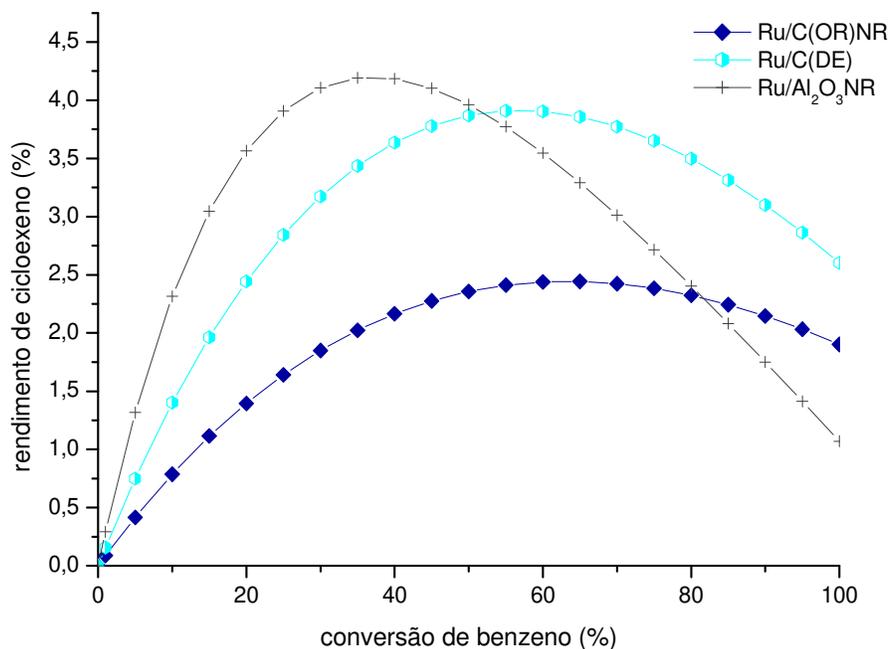
De acordo com as equações 2.19 e 2.20, os catalisadores que apresentam maiores rendimentos e seletividades iniciais são aqueles que tem os menores valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ . No caso de uma menor transferência de massa do cicloexeno entre as fases aquosa e orgânica, pode ocorrer o favorecimento da manutenção do cicloexeno na fase orgânica, o que é desejável do ponto de vista da obtenção de um maior rendimento desse intermediário.

Por outro lado, pode ocorrer uma hidrogenação direta do benzeno a cicloexano, uma vez que o cicloexeno adsorvido pode hidrogenar a cicloexano na superfície do catalisador, em detrimento de ser desorvido, transpor a camada aquosa e alcançar a fase orgânica.

Cabe ainda observar que, por se tratar de uma reação consecutiva, a seletividade inicial apresentada ao longo deste Capítulo corresponde à máxima seletividade obtida ao longo da reação, uma vez que a taxa de hidrogenação do cicloexeno é mínima no início da reação, pois a concentração do intermediário é nula próxima ao tempo zero.

### 3.3.1 – Desempenhos dos Catalisadores de Referência

A Figura 3.11 apresenta a evolução do rendimento em cicloexeno ao longo da reação (conversão de benzeno), obtida para os catalisadores de referência preparados, Ru/C(OR)NR e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NR, bem como para o catalisador comercial Ru/C(DE).



**Figura 3.11** - Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores de referência.

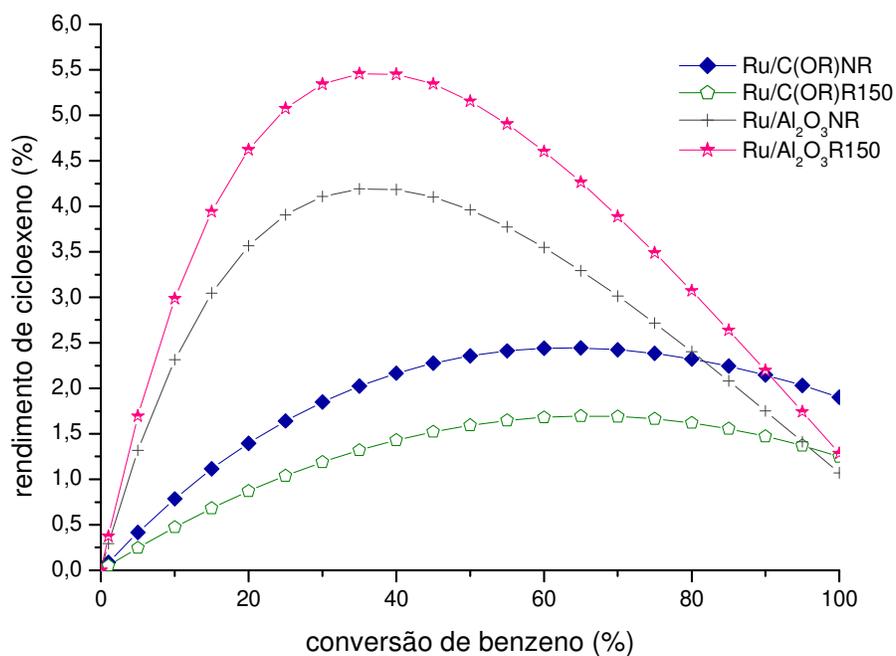
Conforme se pode observar, o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NR é o que conduz aos maiores rendimentos em cicloexeno para conversões abaixo de 40 %, levando ainda ao maior rendimento máximo em cicloexeno (4,3 %). Para conversões acima de 60 %, o catalisador comercial Ru/C(DE) apresenta os maiores rendimentos, porém o rendimento máximo diminui para 2,6 %. Por sua vez, o sólido Ru/C(OR)NR apresenta uma curva de aspecto semelhante ao do catalisador comercial, mas conduz a menores rendimentos em cicloexeno ao longo de toda a reação.

Nesses três sólidos, os teores de cloro residual são muito diferentes: cerca de 5,2 % para o Ru/C(OR)NR e de 2,9 % para o Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NR e ausência de cloro no

catalisador comercial Ru/C(DE), conforme os resultados obtidos na análise de EDX. Esse fato pode estar relacionado aos diferentes comportamentos catalíticos observados, mas trata-se de catalisadores com natureza e características muito distintas. Assim, qualquer tentativa de explicar os comportamentos observados seria demasiadamente especulativa.

### 3.3.2 - Influência da Redução do Catalisador

A Figura 3.12 apresenta a evolução do rendimento em cicloexeno ao longo da reação, obtida para os catalisadores Ru/C(OR) e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzidos e não reduzidos.



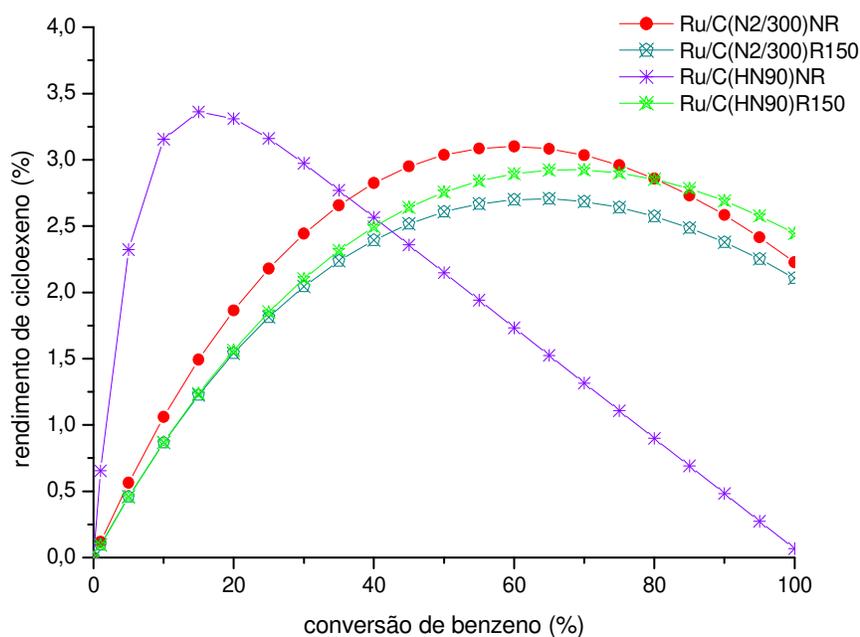
**Figura 3.12** – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores Ru/C e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzidos e não reduzidos.

Os resultados da Figura 3.12 revelam a seguinte ordem para o rendimento em cicloexeno: Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>R150 > Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NR >> Ru/C(OR)NR > Ru/C(OR)R150. Esses resultados revelam que o tratamento térmico de redução direta a 423 K favorece a produção de cicloexeno com catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conforme observado por SILVA (2007), o tratamento de redução direta, realizado em catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a uma temperatura de

573 K conduz a catalisadores mais ativos, os quais apresentaram rendimentos máximos em cicloexeno da ordem de 6,9 %. Assim, os resultados obtidos pelo autor confirmam a hipótese de que o desempenho catalítico do sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser influenciado pelo cloro residual no sólido, oriundo do precursor clorado, como pode ser observado com relação aos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudados neste trabalho.

Com relação aos catalisadores Ru/C(OR)NR e Ru/C(OR)R150, verifica-se o contrário, ou seja, a redução a 423 K diminui o rendimento no produto desejado. Tal efeito pode ser devido à eliminação de cloreto pelo tratamento de redução direta desse catalisador Ru/C(OR), onde a presença de cloro pode aumentar o caráter hidrofílico do sólido. Já no caso do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o efeito favorável da redução pode estar principalmente relacionado à formação dos sítios ativos de Ru, já que o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por si só é um sólido com caráter hidrofílico.

A Figura 3.13 apresenta a evolução do rendimento em cicloexeno com a conversão de benzeno, obtida para os catalisadores Ru/C modificados com N<sub>2</sub> a 573 K, denominados Ru/C(N<sub>2</sub>/300), assim como para os catalisadores modificados com HNO<sub>3</sub> a 363 K por 20 h, Ru/C(HN90), reduzidos e não reduzidos.



**Figura 3.13** – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores Ru/C(N<sub>2</sub>/300) e Ru/C(HN90) reduzidos e não reduzidos.

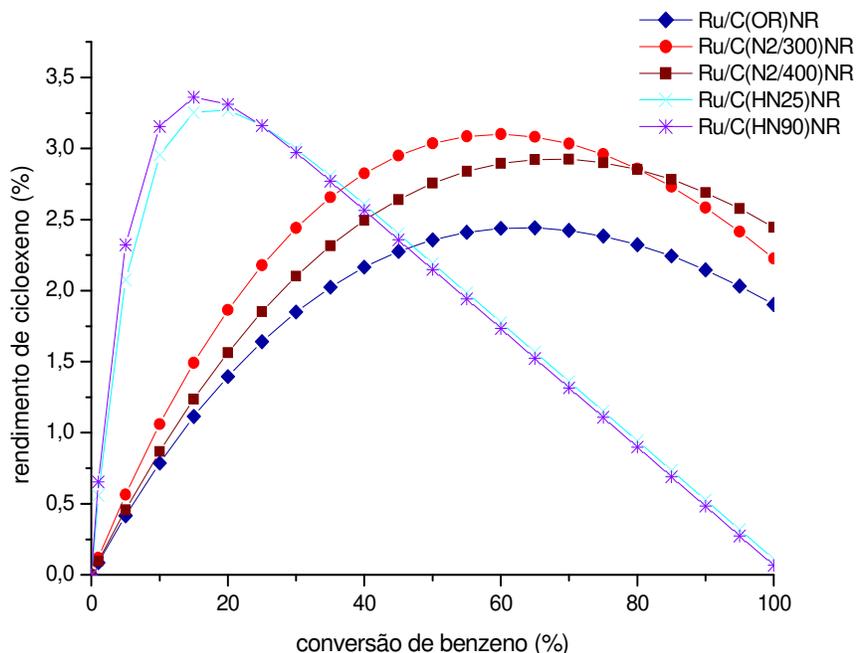
Com relação a estes catalisadores, observa-se um comportamento diferenciado para o catalisador de Ru/C(HN90)NR. Com este obtém-se um elevado rendimento em cicloexeno e o maior rendimento máximo em cicloexeno, para uma conversão de benzeno de cerca de 15 %. Por sua vez, o catalisador Ru/C(N2/300)NR conduz a rendimentos menores, para conversões abaixo de 40 %, seguido de perto pelos catalisadores Ru/C(HN90)R150 e Ru/C(N2/300)R150.

O comportamento atípico do catalisador Ru/C(HN90)NR provavelmente está relacionado à presença das espécies nitrogenadas detectadas por XPS, e também pela diminuição da área superficial específica verificada pelas análises de B.E.T. As espécies nitrogenadas seriam eliminadas no momento da redução desse catalisador, fazendo com que o catalisador de Ru/C(HN90)R150 apresente um comportamento catalítico semelhante aos observados para os catalisadores Ru/C(N2/300).

Cabe ressaltar que, assim como observado no caso do catalisador Ru/C(OR), a redução a 423 K do catalisador Ru/C(N2/300) conduz a rendimentos ligeiramente menores do que os obtidos com o catalisador não reduzido.

### **3.3.3 - Influência do Tratamento do Suporte de Carvão Ativado**

Os catalisadores de Ru/C, preparados a partir dos diferentes carvões ativados, foram avaliados com o intuito de estudar a influência do tratamento empregado na preparação do suporte sobre o desempenho catalítico. A Figura 3.14 apresenta a evolução do rendimento em cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores de Ru/C preparados a partir de suportes tratados com N<sub>2</sub> ou HNO<sub>3</sub>, tendo-se o catalisador Ru/C(OR)NR como referência.



**Figura 3.14** – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores de Ru/C preparados a partir dos suportes tratados com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{N}_2$ .

A ordem quanto ao rendimento máximo em cicloexeno na reação para os catalisadores estudados na Figura 3.14 é dada por: Ru/C(HN90)NR > Ru/C(HN25)NR > Ru/C(N2/300)NR > Ru/C(N2/400)NR > Ru/C(OR)NR.

Os resultados revelam que os catalisadores de Ru/C(HN90)NR e Ru/C(HN25)NR apresentam comportamentos praticamente iguais, provavelmente devido à presença das espécies nitrogenadas, conforme discutido anteriormente. Já os catalisadores de Ru/C(N2/300)NR e Ru/C(N2/400)NR, conduziram a maiores rendimentos que os obtidos com o catalisador Ru/C(OR)NR, que apresenta menores rendimentos em cicloexeno que esses catalisadores cujos suportes foram tratados com  $\text{N}_2$ . O aumento do rendimento em cicloexeno nos catalisadores Ru/C(N2/300)NR e Ru/C(N2/400)NR, pode ocorrer devido a modificação na distribuição dos grupos funcionais de superfície não carbonílicos, proporcionada pela variação de temperatura. Segundo os resultados obtidos pela titulação de Boehm, uma variação na quantidade de lactonas e grupos fenólicos são observados nestes suportes. Esta variação na quantidade de grupos funcionais pode ter

influenciado na formação de sítios ativos ácidos para a reação de hidrogenação do benzeno, favorecendo a obtenção de cicloexeno.

O aumento do rendimento em cicloexeno pode ser explicado com base em um aumento da hidrofiliabilidade dos catalisadores, devido à maior quantidade de grupos superficiais oxigenados formados a partir da oxidação do suporte, conforme observado na análise de entalpia de imersão em água. Desta forma, o cicloexeno formado, que é pouco solúvel em água, seria impedido de retornar à superfície do catalisador, evitando-se, assim, a sua indesejada hidrogenação a cicloexano.

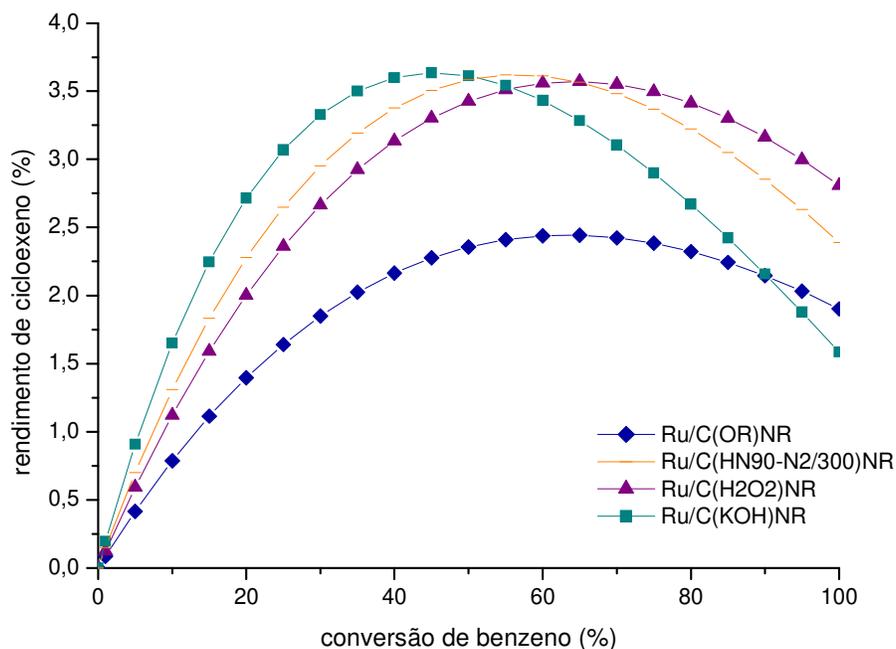
Pode-se observar também para os catalisadores de Ru/C(N<sub>2</sub>/300)NR, Ru/C(N<sub>2</sub>/400)NR e Ru/C(OR)NR, que os mesmos apresentam uma menor atividade catalítica, em comparação aos catalisadores Ru/C(HN90)NR e Ru/C(HN25)NR. Tal resultado indica que os catalisadores de Ru/C não reduzidos e tratados com HNO<sub>3</sub> apresentam uma melhor dispersão do Ru sobre a superfície do catalisador em comparação aos catalisadores de Ru/C não reduzidos tratados com N<sub>2</sub>, que pode ser proporcionada pelo colapso do suporte modificado ao longo do tempo.

Segundo observado por ZHU et al. (2007), através de estudos realizados com um suporte de carvão ativado tratado com HNO<sub>3</sub> a elevada temperatura, uma alta área superficial específica e uma desenvolvida porosidade são essenciais para o aumento da dispersão do metal, o que conseqüentemente resulta em uma elevada atividade catalítica. Estes autores observaram também que a dispersão do Ru é influenciada pela formação de grupos superficiais oxigenados termoestáveis na superfície carbônica. Quando carvões ativados hidrofóbicos são tratados com ácido nítrico concentrado e a elevada temperatura, ocorre a formação de grupos funcionais oxigenados termoestáveis, que melhoram a molhabilidade do carvão, facilitando a impregnação a partir de solventes polares. O resultado obtido por estes pesquisadores mostra que, o aumento destes grupos funcionais pode contribuir para o aumento da hidrofiliabilidade e da dispersão do Ru sobre o suporte de carvão ativado.

O efeito dos grupos funcionais superficiais do carvão ativado, em especial, o dos grupos carboxílicos, pode ser explicado pela interação entre o metal precursor e o estado químico superficial do carbono durante o estágio de impregnação. Estes grupos

superficiais oxigenados são preparados para atuar como sítios químicos de ancoragem através da formação de complexos M-O na superfície do catalisador, sendo que a estabilidade destes sítios de ancoragem depende das condições de pré-tratamento do suporte e do método de preparação do catalisador, originado a partir deste suporte.

A Figura 3.15 apresenta a evolução do rendimento em cicloexeno ao longo da reação, obtida para os catalisadores Ru/C tratados com  $\text{HNO}_3 + \text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e KOH, tendo-se o catalisador Ru/C(OR)NR como referência.



**Figura 3.15** – Rendimento de cicloexeno ao longo da reação para os catalisadores de Ru/C tratados com  $\text{HNO}_3 + \text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e KOH.

Conforme se pode observar na Figura 3.15, para conversões inferiores a 50 %, o catalisador Ru/C(KOH)NR apresenta os maiores rendimentos em cicloexeno. Tal desempenho pode ser devido à baixa área específica do suporte tratado com KOH. Uma outra possibilidade estaria relacionada a maior difusão devido ao aumento da macroporosidade do suporte. A macroporosidade obtida a partir da diminuição do volume microporoso e mesoporoso poderia diminuir o tempo de residência do cicloexeno no sítio ativo, levando a maiores rendimentos em cicloexeno na reação. De modo geral, os

resultados revelam que os tratamentos aplicados ao suporte C(OR) favorecem a produção de cicloexeno com catalisadores de Ru. Tal resultado pode estar associado ao aumento da hidrofilicidade do suporte, devido à elevação dos grupos funcionais ácidos presentes na superfície do suporte de carvão ativado, o que pode ser constatado pela titulação de Boehm e também pelos testes de calorimetria de imersão em água. Como já citado anteriormente, a presença de grupos funcionais ácidos, tais como os grupos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos, possibilita um aumento da dispersão do metal rutênio sobre o suporte, influenciando diretamente o desempenho catalítico.

Os valores da taxa inicial de reação ( $V_0$ ), seletividade inicial em cicloexeno ( $S_0$ ), rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{m\acute{a}x}$ ), conversão de benzeno em  $R_{m\acute{a}x}$  ( $X_{m\acute{a}x}$ ), obtidos para os sistemas catalíticos estudados, são apresentados na Tabela 3.13.

**Tabela 3.13** - Desempenhos dos catalisadores de Ru/C e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalisadores	$V_0$ (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> .g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	$S_0$ (%)	$R_{m\acute{a}x}$ (%)	$X_{m\acute{a}x}$ (%)
Ru/C(OR)NR	27	10	2,3	65
Ru/C(N2/300)NR	38	22	3,1	60
Ru/C(N2/400)NR	28	20	2,8	70
Ru/C(HN25)NR	30	30	3,2	20
Ru/C(HN90)NR	44	32	3,4	15
Ru/C(HN90-N2/300)NR	39	28	3,7	55
Ru/C(H2O2)NR	31	25	3,3	70
Ru/C(KOH)NR	36	24	3,6	45
Ru/C(DE)	31	42	4,1	55
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NR	36	30	4,3	35
Ru/C(OR)R150	22	10	1,9	70
Ru/C(N2/300)R150	27	13	2,6	65
Ru/C(HN90)R150	29	18	2,7	70
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R150	30	39	5,6	35

NR = não reduzido; R150 = reduzido a 423 K;  $V_0$  = taxa inicial de reação;  $S_0$  = seletividade inicial;  $R_{m\acute{a}x}$  = rendimento máximo de cicloexeno;  $X_{m\acute{a}x}$  = conversão de benzeno.

No caso dos catalisadores de Ru/C estudados, os resultados revelam que os tratamentos aplicados ao suporte original de carvão C(OR) conduzem a maiores valores de taxa inicial de reação (catalisadores mais ativos), bem como a seletividades iniciais e rendimentos máximos mais elevados. A presença de uma elevada quantidade de grupos funcionais carboxílicos no suporte, conforme observado na titulação de Boehm, pode influenciar em uma melhor dispersão do Ru sobre a superfície do catalisador, conduzindo a um aumento da atividade catalítica (relacionada a taxa inicial de reação).

O tratamento do carvão ativado com agentes oxidantes, como ácido nítrico, produz uma superfície com elevada quantidade de grupos funcionais ácidos, que podem funcionar como sítios ativos, acelerando a hidrogenação do benzeno no início da reação. Durante a hidrogenação do benzeno, a partir destes catalisadores suportados, pode ocorrer à decomposição dos complexos carbono-oxigênio a novos sítios ativos de reação, e a origem destes novos sítios ativos, leva a um melhor desempenho catalítico para a hidrogenação do benzeno.

Com relação á seletividade, tem-se que os catalisadores de Ru/C mais hidrofílicos apresentam uma maior seletividade inicial. O aumento dos grupos funcionais oxigenados está associado à seletividade inicial, pois um aumento da polaridade superficial do suporte, devido à presença dos grupos funcionais oxigenados de caráter ácido, promove um aumento da hidrofiliçidade.

Para alguns carvões ativados preparados, observa-se uma redução drástica da área superficial específica e do volume de poros, o que poderia influenciar na ocupação de alguns sítios ativos favoráveis a hidrogenação do cicloexeno, dificultando assim tal reação indesejada. Desta forma, o cicloexeno formado, que é pouco solúvel em água, seria expelido da superfície do catalisador, evitando assim a sua indesejada hidrogenação a cicloexano.

Dentre esses catalisadores, destaca-se a elevada taxa e seletividade iniciais obtidas com o catalisador Ru/C(HN90)NR, apesar da baixa conversão (15 %) para o rendimento máximo de 3,4 %. Por outro lado, as maiores seletividades iniciais e rendimentos máximos são obtidos com o catalisador de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>R150 e com o catalisador comercial Ru/C(DE).

Para os catalisadores Ru/C(OR), Ru/C(N2/300) e Ru/C(HN90), os resultados apontam para uma diminuição da atividade e da seletividade, induzida pelo tratamento de redução do catalisador conduzido a 423 K. No caso do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal redução também diminui a atividade catalítica inicial (taxa inicial de reação), mas promove um significativo aumento da seletividade.

A Tabela 3.14 reúne os valores dos parâmetros  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  obtidos com os catalisadores no presente estudo, de acordo com o esquema reacional para a hidrogenação do benzeno apresentado na Figura 2.5.

Conforme exposto no Capítulo 2, a constante  $k_1$  está relacionada à taxa de hidrogenação parcial do benzeno e, conseqüentemente, à formação de cicloexeno. Por sua vez, o parâmetro  $k_2$  está associado à taxa de hidrogenação do cicloexeno, para a formação de cicloexano, enquanto que a constante  $k_3$  se refere à taxa de hidrogenação direta do benzeno para a formação de cicloexano.

A análise da Equação (2.19),  $\alpha = (1 - X_{\text{máx}})/R_{\text{máx}}$ , onde  $\alpha = k_2/k_1$ , revela que à medida que o rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{\text{máx}}$ ) e a respectiva conversão de benzeno para o máximo rendimento ( $X_{\text{máx}}$ ) aumentam, diminui o valor do parâmetro  $\alpha$ . Analogamente, de acordo com a Equação (2.20),  $S_0 = 1/(1 + \beta)$ , onde  $S_0$  é a seletividade inicial em cicloexeno e  $\beta = k_3/k_1$ , à medida que a seletividade inicial em cicloexeno aumenta, diminui o valor do parâmetro  $\beta$ .

Portanto, os catalisadores com melhor desempenho, ou seja, aqueles que conduzem aos maiores valores de rendimento máximo para elevadas conversões, bem como elevada seletividade inicial, são aqueles com os menores valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

**Tabela 3.14** – Parâmetros cinéticos para a hidrogenação do benzeno com catalisadores de Ru/C e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalisador	$k_1 \cdot 10^2$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (s <sup>-1</sup> )	$k_3 \cdot 10^2$ (s <sup>-1</sup> )	$\alpha = k_2/k_1$	$\beta = k_3/k_1$
Ru/C(OR)NR	2,4	3,6	22	1,5	9,0
Ru/C(N2/300)NR	2,8	3,7	10	1,3	3,5
Ru/C(N2/400)NR	2,9	3,2	12	1,1	4,0
Ru/C(HN25)NR	3,0	7,5	7,0	2,5	2,3
Ru/C(HN90)NR	3,5	8,8	7,4	2,5	2,1
Ru/C(HN90-N2/300)NR	1,2	1,4	3,1	1,2	2,6
Ru/C(H2O2)NR	1,8	1,6	5,4	0,9	3,0
Ru/C(KOH)NR	3,3	5,0	11	1,5	3,2
Ru/C(DE)	4,0	4,5	5,6	1,1	1,4
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NR	3,0	4,5	7,0	1,5	2,3
Ru/C(OR)R150	1,8	2,9	16	1,6	9,0
Ru/C(N2/300)R150	2,3	3,0	15,5	1,3	6,7
Ru/C(HN90)R150	2,6	2,9	12	1,1	4,6
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> R150	5,0	6,0	8,0	1,2	1,6

Comparando-se inicialmente os catalisadores de Ru/C não reduzidos, verifica-se que o catalisador Ru/C(H2O2)NR apresenta o menor valor de  $\alpha$  (0,9), dentre os catalisadores suportados em carvão ativado, porém não representa o maior rendimento máximo em cicloexeno (3,3 %), observado na Figura 3.15.

Para os catalisadores de Ru/C reduzidos, no caso, Ru/C(OR)R150 e Ru/C(HN90)R150, pode-se observar uma redução quanto ao rendimento máximo em cicloexeno após o tratamento térmico de redução. Tal resultado pode ser explicado pelo aumento dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , pois á medida que estes valores aumentam, tem-se como

conseqüência a diminuição, tanto do rendimento máximo em cicloexeno quanto da seletividade da reação. Já para o sistema Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode-se observar que o tratamento de redução realizado no catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>R150, promove um aumento no rendimento máximo em cicloexeno ( $\alpha = 1,2$ ) e na seletividade inicial de reação ( $\beta = 1,6$ ), tornando o catalisador mais ativo e seletivo.

Os catalisadores que apresentam os maiores rendimentos máximos em cicloexeno, no sistema carvão ativado, são o Ru/C(DE) seguido do Ru/C(HN90-N2/300)NR. O catalisador Ru/C(DE) apresenta valores baixos tanto para o parâmetro  $\alpha$ , quanto para o parâmetro  $\beta$ . Tal resultado pode ser explicado considerando-se o catalisador seletivo a cicloexeno e hidrofílico, o que favorece a dessorção do cicloexeno formado para a fase orgânica.

No entanto, o catalisador Ru/C(HN90-N2/300)NR  $\alpha$  (1,2) e  $\beta$  (2,6) apresenta um rendimento máximo em cicloexeno (3,7 %) um pouco abaixo do catalisador Ru/C(DE), mas com uma baixa seletividade (28 %). Conforme relatado anteriormente, uma baixa seletividade inicial está relacionada ao aumento da constante ( $\beta$ ), que no caso desse catalisador é maior que a do catalisador em comparação.

Os catalisadores de Ru/C(N2/400)NR e Ru/C(N2/300)R150 apresentam por sua vez, valores  $\alpha$  e  $\beta$  superiores aos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>R150 e Ru/C(DE). Os valores de  $S_0$  e  $\beta$  indicam que neste sistema o catalisador Ru/C(DE) é o mais seletivo a cicloexeno, conduzindo também a um elevado valor de rendimento máximo em cicloexeno (4,1 %), apresentando um valor de  $\alpha$  de (1,1).

Analisando os resultados, verifica-se que o catalisador Ru/C(DE) apresenta o menor valor de  $\beta$  (1,4), ou seja, uma constante aparente baixa para a reação de hidrogenação direta do benzeno a cicloexano. O catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>R150, por sua vez, possui um valor para o parâmetro  $\alpha$  de 1,2, o que representa uma constante menor para a hidrogenação do cicloexeno a cicloexano. Tais resultados indicam que no início da reação, enquanto não há uma concentração expressiva de cicloexeno na fase orgânica, o sistema Ru/C(DE) é mais seletivo a cicloexeno. Porém, com o aumento da conversão, e o conseqüente aumento da concentração de cicloexeno na fase orgânica, o catalisador Ru/C(DE) passa a ser mais seletivo, atingindo, desta forma, rendimentos em cicloexeno

mais elevados que o catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>R150 para conversões mais elevadas.

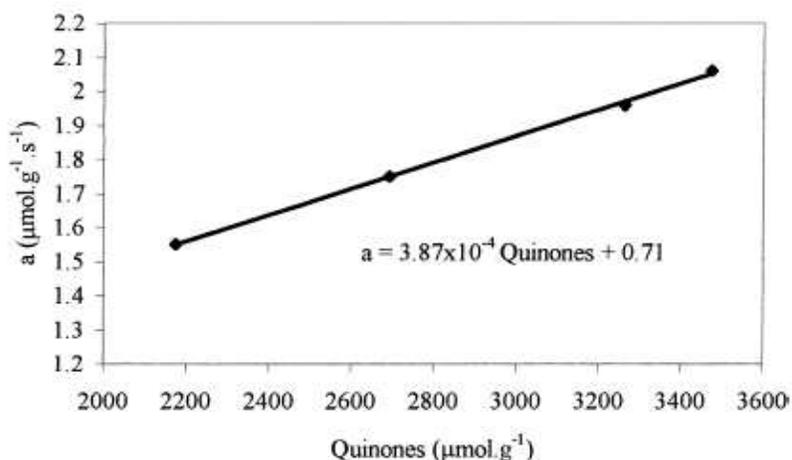
Desta forma, os catalisadores Ru/C(DE) e o Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>R150 apresentam os melhores desempenhos catalíticos para a reação de hidrogenação do benzeno, fato este que pode ser constatado pelos menores valores de  $\alpha$  e  $\beta$  obtidos.

### 3.4 - Influência dos Grupos Funcionais no Desempenho dos Catalisadores de Ru/C

A superfície química tem um papel decisivo nas propriedades catalíticas do carvão ativado. Segundo PEREIRA et al. (1999), os grupos carbonila, em especial a quinona, são sítios ativos para a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, para obtenção de estireno. Para tal reação, uma correlação linear foi estabelecida entre a atividade dos catalisadores suportados em carvão ativado e a concentração de cada sítio. Similarmente, a atividade catalítica do material carbônico, para a desidratação do metanol a dimetil éter, foi correlacionada à concentração de sítios ácidos fortes.

PEREIRA et al. (1999) utilizaram carvões ativados para a desidrogenação do etilbenzeno. O tipo e a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície dos catalisadores de carvão foram modificados por tratamentos oxidativos (gás ou via úmida), enquanto os tratamentos térmicos com diferentes temperaturas foram usados para remover seletivamente alguns grupos funcionais. A performance destes catalisadores foi avaliada em termos de conversão, de produção de estireno e de seletividade. Os resultados mostraram que o tratamento sob fluxo de gás proporciona uma melhora no desempenho do catalisador, associado com o aumento na quantidade de grupos carbonila/quinona na superfície, identificados como sítios ativos para a reação.

Como pode ser observado na Figura 3.16, uma correlação linear foi obtida entre a atividade catalítica e a quantidade de grupos superficiais carbonila/quinona, onde a reta obtida não passa pela origem, devido ao desenvolvimento de novos sítios ativos durante a reação.



**Figura 3.16** - Relação entre a atividade na reação de desidrogenação do etilbenzeno e a quantidade de grupos carbonila/quinona (PEREIRA *et al.*, 1999).

No intuito de verificar a existência de uma possível influência dos grupos funcionais oxigenados no desempenho dos catalisadores de Ru suportado em carvão ativado, buscou-se estabelecer uma correlação entre a quantidade dos diferentes grupos funcionais estudados e os resultados obtidos na reação de hidrogenação do benzeno, tais como a atividade catalítica e o rendimento máximo em cicloexeno na reação.

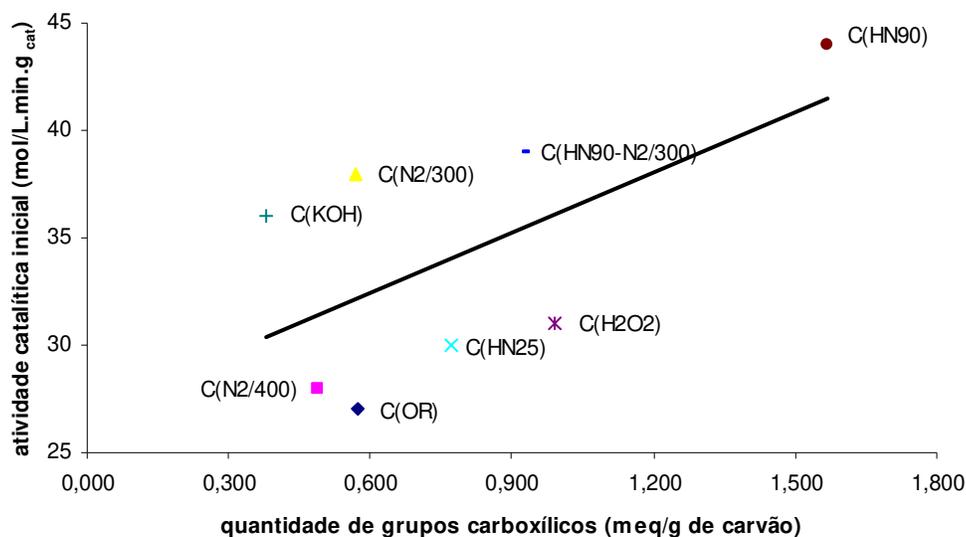
### 3.4.1 - Influência dos Grupos Funcionais na Atividade Catalítica

A Tabela 3.15 reúne os resultados obtidos para a concentração de grupos funcionais presentes nos suportes preparados e a atividade catalítica inicial dos respectivos catalisadores de Ru/C na hidrogenação do benzeno.

**Tabela 3.15** - Concentração de grupos funcionais nos carvões ativados preparados e a atividade inicial ( $V_o$ ) dos catalisadores Ru/C.

Carvão	$V_o$ ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	Concentração dos grupos funcionais de superfície ( $\text{meq.g}^{-1}$ )					
		Grupos carboxílicos (1)	Lactonas (2)	Grupos fenólicos (3)	Total não carbonílicos (4) = (1)+(2)+(3)	Grupos carbonílicos (5)	Total Geral (4)+(5)
C(OR)	27	0,58	0,03	0,49	1,10	1,40	2,50
C(N2/300)	38	0,57	0,13	0,39	1,10	1,22	2,30
C(N2/400)	28	0,49	0,03	0,71	1,22	1,27	2,50
C(HN25)	30	0,77	0,05	0,58	1,40	1,20	2,60
C(HN90)	44	1,60	0,30	0,52	2,40	0,45	2,84
C(HN90-N2/300)	39	0,92	0,35	0,98	2,25	0,36	2,61
C(H2O2)	31	0,99	0,11	0,50	1,61	0,98	2,60
C(KOH)	36	0,38	0,92	0,74	2,05	0,45	2,50

A relação entre a quantidade total de grupos funcionais carboxílicos e a atividade catalítica inicial é apresentada na Figura 3.17.



**Figura 3.17** - Relação entre os grupos funcionais carboxílicos e a atividade catalítica inicial.

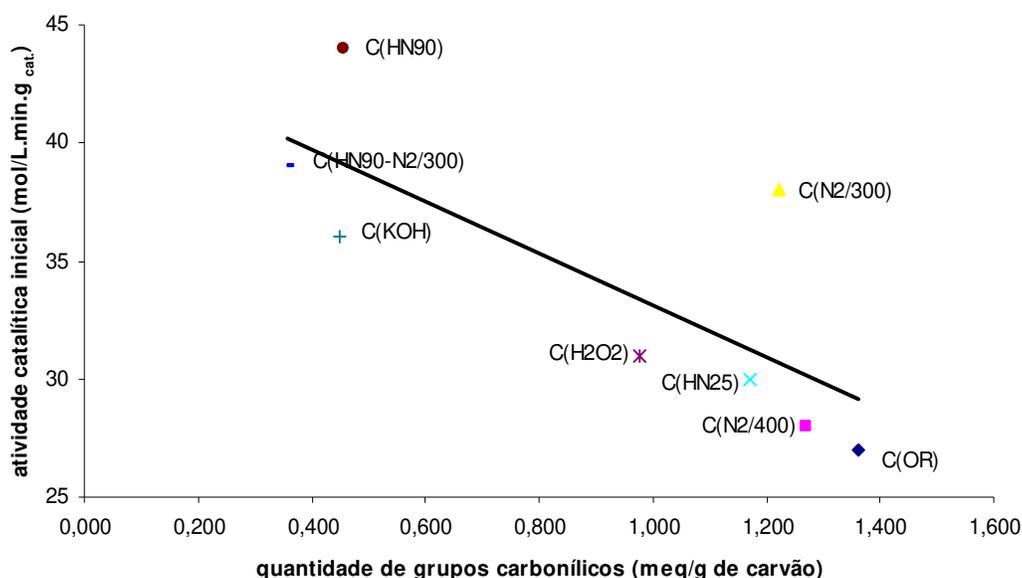
Os resultados indicam que o aumento da quantidade dos grupos funcionais carboxílicos tende a aumentar a atividade catalítica.

Estes resultados revelam que o uso de carvões ativados ácidos, com predominância dos grupos carboxílicos, proporciona um aumento da taxa de hidrogenação do benzeno, o que pode ocorrer pelo aumento da dispersão do Ru no suporte. Segundo

estudos realizados por vários pesquisadores, a hidrogenação do benzeno é sensível ao suporte usado e que suportes com acidez elevada favorecem o desempenho catalítico desta reação. Dessa forma, o benzeno adsorvido nos sítios ativos ácidos (grupos carboxílicos), poderia reagir com o hidrogênio presente na superfície metálica, conseqüentemente, elevando a atividade catalítica inicial. Assim, suportes contendo grande quantidade de grupos carboxílicos (ácidos fortes) em sua superfície, podem contribuir para uma maior atividade catalítica inicial para a hidrogenação do benzeno.

Outros grupos ácidos como as lactonas e os grupos fenólicos também foram estudados, porém não apresentam nenhuma tendência com relação á atividade catalítica inicial da reação.

Na Figura 3.18 pode-se observar a relação obtida entre a quantidade total de grupos funcionais carbonílicos e a atividade catalítica.



**Figura 3.18** - Relação entre os grupos funcionais carbonílicos e a atividade catalítica inicial.

Neste caso, os resultados apontam no sentido de que o aumento da quantidade de grupos carbonílicos diminui a atividade catalítica.

Tais resultados indicam que uma elevada quantidade de grupos carbonílicos no suporte pode desfavorecer a dispersão do Ru, conduzindo a obtenção de catalisadores menos ativos e menos hidrofílicos para a hidrogenação do benzeno. Uma possibilidade a

ser estudada para a obtenção de um suporte mais ativo para a reação seria um tratamento de ativação para o carvão ativado que proporcionasse a redução, ou até mesmo, a eliminação total dos grupos carbonílicos do suporte, para que dados mais conclusivos para a reação de hidrogenação do benzeno fossem obtidos.

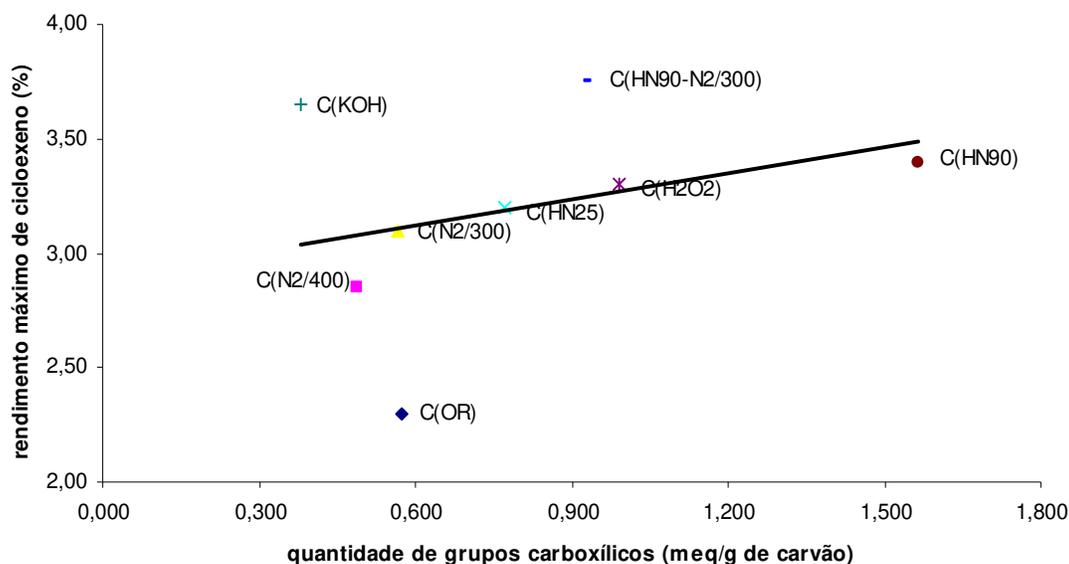
### 3.4.2 - Relação entre os Grupos Funcionais e o Rendimento Máximo em Cicloexeno

A Tabela 3.16 reúne os resultados obtidos para a concentração de grupos funcionais presentes nos suportes preparados e o rendimento máximo em cicloexeno dos respectivos catalisadores de Ru/C na hidrogenação do benzeno.

**Tabela 3.16** - Relação entre a concentração de grupos funcionais nos carvões ativados e o rendimento máximo em cicloexeno ( $R_{\text{máx}}$ ).

Carvão	$R_{\text{máx}}$ (%)	Concentração dos grupos funcionais de superfície (meq.g <sup>-1</sup> )					
		Grupos carboxílicos (1)	Lactonas (2)	Grupos fenólicos (3)	Total não carbonílicos (4) = (1)+(2)+(3)	Grupos carbonílicos (5)	Total Geral (4)+(5)
C(OR)	2,30	0,58	0,03	0,49	1,10	1,40	2,50
C(N2/300)	3,10	0,57	0,13	0,39	1,10	1,22	2,30
C(N2/400)	2,85	0,49	0,03	0,71	1,22	1,27	2,50
C(HN25)	3,20	0,77	0,05	0,58	1,40	1,20	2,60
C(HN90)	3,40	1,60	0,30	0,52	2,40	0,45	2,84
C(HN90-N2/300)	3,75	0,92	0,35	0,98	2,25	0,36	2,61
C(H2O2)	3,30	0,99	0,11	0,50	1,61	0,98	2,60
C(KOH)	3,65	0,38	0,92	0,74	2,05	0,45	2,50

A relação entre a quantidade total de grupos funcionais carboxílicos e o rendimento máximo em cicloexeno é apresentada na Figura 3.19.



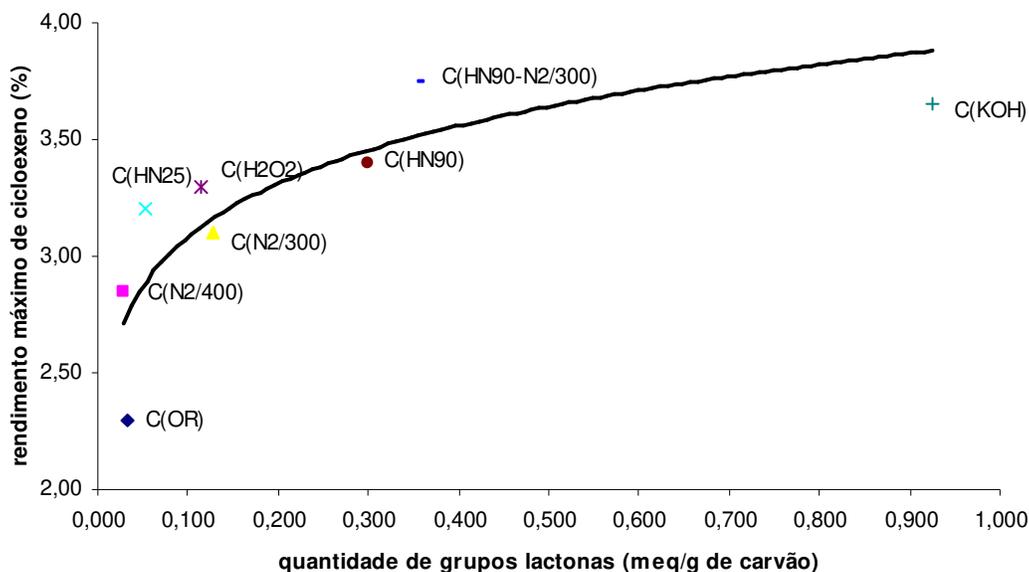
**Figura 3.19** - Relação entre os grupos funcionais carboxílicos e o rendimento máximo de cicloexeno.

Os resultados indicam que o aumento da quantidade de grupos funcionais carboxílicos tende a aumentar o rendimento máximo em cicloexeno na reação de hidrogenação do benzeno.

O aumento do rendimento em cicloexeno pode ser explicado com base em um aumento da hidrofiliabilidade dos catalisadores preparados, devido à presença de elevada quantidade de grupos carboxílicos nos suportes, tornando-os mais ativos, e mais seletivos para a hidrogenação do benzeno. Desta forma, o cicloexeno formado, que é pouco solúvel em água, seria expelido da superfície do catalisador, evitando assim, a sua indesejada hidrogenação a cicloexano.

O elevado rendimento em cicloexeno obtido com o suporte C(KOH) pode estar relacionado à diminuição de sua área específica superficial, assim como do volume de mesoporos e microporos, o que resulta em um aumento do volume de macroporos, proporcionando uma maior difusão e uma diminuição do tempo de residência do cicloexeno no sítio ativo, elevando assim seu rendimento.

Na Figura 3.20 pode-se observar a relação obtida entre a quantidade total de grupos funcionais lactonas e o rendimento máximo em cicloexeno.



**Figura 3.20** - Relação entre os grupos funcionais lactonas e o rendimento máximo de cicloexeno.

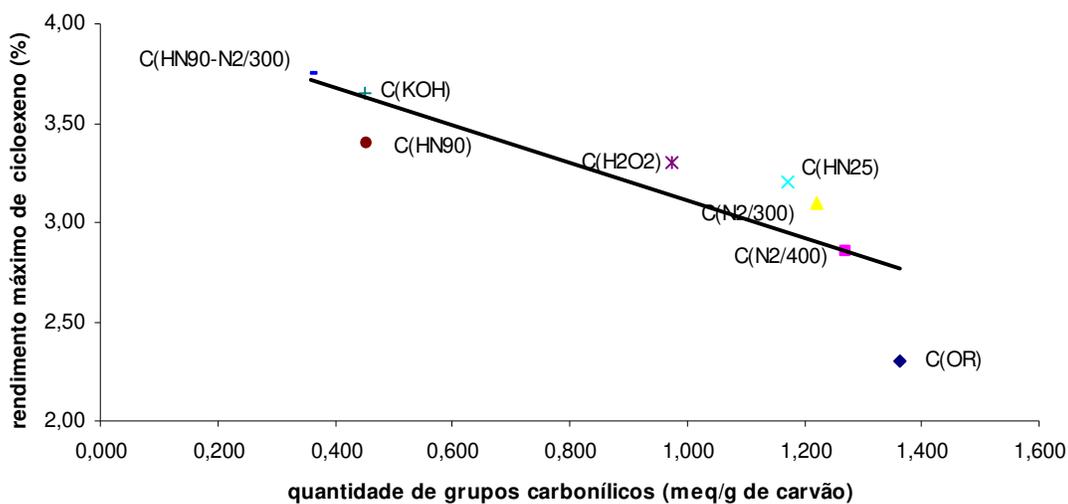
Constata-se neste caso a influência positiva dos grupos funcionais lactonas no rendimento máximo em cicloexeno. O aumento das lactonas na superfície do carvão favorece a produção de cicloexeno na reação de hidrogenação do benzeno.

Tais resultados apontam um comportamento complexo com relação aos grupos funcionais lactonas e o rendimento máximo em cicloexeno. Conforme observado na Figura 3.20, o rendimento máximo em cicloexeno não aumenta de maneira linear com o aumento dos grupos lactonas na superfície dos carvões preparados. Esse fato pode ocorrer devido ao tratamento de ativação empregado na preparação do suporte. As condições de preparo e os diferentes agentes de ativação utilizados para a preparação destes suportes, podem levar a diferentes concentrações para o grupo funcional lactona, influenciando diretamente no rendimento máximo em cicloexeno obtido na reação.

Os grupos funcionais lactonas podem facilitar o processo de adsorção do Ru no suporte, contribuindo para o aumento da hidrofiliabilidade, e conseqüentemente, para o aumento do rendimento em cicloexeno na reação. Pode-se observar então, que os grupos funcionais lactonas influenciam no desempenho catalítico da reação, porém, de maneira menos significativa que os grupos funcionais carboxílicos.

Os grupos funcionais fenólicos também foram estudados, porém não mostram nenhuma tendência com relação ao rendimento máximo de cicloexeno.

Na Figura 3.21 pode-se observar a relação obtida entre a quantidade total de grupos funcionais carbonílicos e o rendimento máximo em cicloexeno.



**Figura 3.21** - Relação entre os grupos funcionais carbonílicos e o rendimento máximo de cicloexeno.

Neste caso, os resultados apontam no sentido de que o aumento da quantidade de grupos carbonílicos diminui o rendimento máximo em cicloexeno.

Conforme observado anteriormente, a presença de elevada quantidade de grupos funcionais carbonílicos no suporte pode desfavorecer a dispersão do Ru, conduzindo a catalisadores menos ativos e com uma menor hidrofobicidade para a reação de hidrogenação do benzeno. Desta forma, o cicloexeno formado, que é pouco solúvel em água, ficaria retido na superfície do catalisador, sendo rapidamente hidrogenado a cicloexano.

## Conclusões e Sugestões

Os resultados obtidos no presente estudo revelam que os tratamentos aplicados ao carvão ativado podem influenciar o desempenho de catalisadores de Ru/C, destinados à reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida.

A análise de B.E.T. dos suportes preparados indica uma diminuição expressiva da área superficial específica dos carvões tratados com HNO<sub>3</sub> a elevada temperatura (363 K), bem como pelo tratamento com KOH. Tal diminuição é acompanhada por uma queda dos volumes de microporos e mesoporos do suporte.

Através dos resultados obtidos a partir da titulação de Boehm e da titulação potenciométrica, pode-se constatar uma significativa modificação na superfície dos carvões preparados.

A titulação de Boehm revela um aumento expressivo da quantidade de grupos funcionais carboxílicos, acompanhado de uma diminuição dos grupos carbonila, induzidos pelos diferentes tratamentos empregados no carvão de partida. Os resultados da titulação potenciométrica indicam que os suportes preparados possuem uma superfície heterogênea, onde predomina a presença de grupos ácidos, à exceção do suporte tratado com KOH.

O conjunto dos resultados de XPS, obtido para os suportes tratados com N<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub> a 363 K, revela que o suporte tratado com N<sub>2</sub> não apresenta diferenças significativas em sua superfície, com relação ao carvão de partida. No entanto, o carvão tratado com HNO<sub>3</sub> a 363 K apresenta uma maior concentração de grupos carboxílicos, revelando uma maior acidez do suporte preparado. Esse aumento na quantidade de grupos carboxílicos está de acordo com os resultados obtidos com a titulação de Boehm.

Uma boa concordância também é observada entre os resultados das análises de EDX e XPS no caso da razão Cl/Ru nos catalisadores de Ru/C. Os resultados destas análises indicam que o tratamento de redução diminui o teor de cloro no catalisador. Já no caso dos sistemas Ru/C preparados a partir dos suportes tratados com ácido nítrico a 298 K e 363 K, a quantidade de cloro diminui com o aumento da temperatura de tratamento do

carvão ativado comercial.

Para os catalisadores de Ru/C preparados a partir de suportes tratados com HNO<sub>3</sub> a diferentes temperaturas, os resultados de XPS sugerem que o Ru pode se encontrar tanto na forma de RuO<sub>3</sub> e/ou RuO<sub>2</sub>. Esses catalisadores apresentam características diferentes dos demais sólidos analisados, notadamente pela presença de dois tipos distintos de grupos funcionais nitrogenados.

A razão atômica Ru/C de superfície diminui com relação ao catalisador cujo suporte foi tratado com HNO<sub>3</sub> a 298 K, e aumenta após o tratamento de redução direta a 423 K para o catalisador de Ru suportado no carvão de partida.

Na reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida, verifica-se uma elevada taxa e seletividade iniciais com os catalisadores Ru/C, cujos suportes foram tratados com HNO<sub>3</sub>, apesar das baixas conversões obtidas para os rendimentos máximos em cicloexeno. No entanto, as maiores seletividades iniciais e rendimentos máximos são observados com os catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzido a 423 K e com o catalisador comercial de Ru/C.

Para os catalisadores Ru/C, os resultados apontam para uma diminuição da atividade e da seletividade induzida pelo tratamento de redução do catalisador a 423 K. No caso do catalisador de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal redução também diminui a atividade catalítica, mas promove um significativo aumento da seletividade.

De modo geral, os resultados obtidos indicam que o desempenho catalítico do sistema Ru/C é influenciado pela presença de determinados grupos funcionais na superfície do carvão. Os grupos carbonila atuam de forma negativa sobre o desempenho catalítico, diminuindo tanto a atividade quanto a seletividade da reação, enquanto que o aumento dos grupos carboxílicos conduz a catalisadores mais ativos e a rendimentos em cicloexeno mais elevados.

Para a realização de trabalhos futuros, propõe-se um estudo dos efeitos dos tratamentos sobre a dispersão metálica, empregando-se a quimissorção de H<sub>2</sub> e CO. O monóxido de carbono, (CO) considerado uma excelente molécula sonda (molécula que permite estudar a superfície de metais), pode ser quimissorvido em forma linear através da

interação dos elétrons com as valências de superfície, ou pode se re-hibridizar para formar uma ligação em ponte, interagindo com dois átomos metálicos da superfície. A estrutura adsorvida é facilmente distinguida por espectroscopia de infravermelho (FTIR) devido à diferença na frequência de vibração dos elétrons da ligação carbono-oxigênio. Segundo DAS et al. (2004), uma análise comparativa entre a quimissorção de CO e de H<sub>2</sub> também permite observar as diferentes interações existentes entre o metal Ru e a molécula de CO. A relação CO/H, estabelecida após a realização das análises de quimissorção de H<sub>2</sub> e CO, indica a extensão da dispersão metálica sobre o suporte. É bem aceito que o H<sub>2</sub> é quimissorvido dissociativamente, ou seja, cada molécula de H<sub>2</sub> é adsorvida por um único sítio ativo (metal Ru), sendo independente da dispersão metálica. Por outro lado, a adsorção de CO é notadamente afetada pela dispersão do metal. Em catalisadores de Ru suportado, com uma elevada dispersão metálica, o CO pode interagir com os sítios ativos de diversas maneiras, sendo que mais de uma molécula de CO pode ser quimissorvida por sítio ativo (formação de carbonila), dando origem a interações do tipo ponte e linear. No caso de catalisadores com baixa dispersão metálica, uma molécula de CO é dividida por dois sítios ativos (formação de interações do tipo ponte), resultando em uma relação CO/H menor do que 1. Assim, esta técnica tem a finalidade de quantificar o metal presente na superfície do catalisador e definir, a partir da razão CO/H, o tipo de interação existente na amostra analisada.

As condições citadas na literatura para a realização das análises de quimissorção de CO e H<sub>2</sub> são as seguintes: temperatura de análise 298 K; pressão de CO ou H<sub>2</sub> de 0 a 33,3 kPa; pulsos de CO ou H<sub>2</sub> de 9,96 %. Variações de T são consideráveis na análise de quimissorção de CO, pois um aumento no valor desta variável pode diminuir rapidamente o grau de cobertura do metal sob o suporte, influenciando diretamente nas interações entre o CO e o metal Ru.

O desenvolvimento de um estudo relativo às propriedades dos catalisadores de Ru suportado em carvão modificado com ácido nítrico também é proposto, visando uma melhor compreensão dos efeitos observados no presente trabalho. A análise de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho) é recomendada para a identificação e quantificação dos grupos funcionais presentes no carvão, após os diferentes tratamentos empregados. Outra

técnica que pode ser muito útil é a dessorção de H<sub>2</sub> à temperatura programada. Através dessa técnica é possível quantificar os diferentes grupos funcionais do carvão ativado, uma vez que a titulação de Boehm se limita a identificar apenas alguns tipos de grupos superficiais.

Os catalisadores de Ru/C podem ser ainda estudados em meio reacional contendo diferentes solventes, como aminas e álcoois, além da água. Além disso, catalisadores de Ru/C podem ser preparados por meio de outras técnicas, tais como a impregnação via úmida com interação, e seus desempenhos comparados ao dos sistemas preparados via a impregnação à seco.

## Referências Bibliográficas

AHMADPOUR, A., DO, D.D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*. v.34(4), p. 471, 1996.

AHUMADA, E., LIZAMA, H., ORELLANA, F., SUÁREZ, C., HUIDOBRO, A., ESCRIBANO, A.S., REINOSO, F.R. Catalytic oxidation of Fe (II) by activated carbon in the presence of oxygen. Effect of the surface oxidation degree on the catalytic activity. *Carbon*. v.40, p.2827, 2002.

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.

ARICH, G., KIKIC, I., ALESSI, P. Liquid-liquid equilibrium for activity-coefficient determination. *Chem. Eng. Sci.* v.30, p.187, 1975 apud SILVA, J.W. *Influência dos aditivos Fe, Sn e Zn e catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2000. Dissertação de Mestrado.

ASHIDA, K., IWASAKI, M. Asahi Kasei Kabushiki Kaisha. *Process for producing cycloolefin*. Patent: US5973218, 1999.

ASSIS, J.C.R., SANTOS, H.C., SOBRINHO, E.V., GUIMARÃES, P.B., PONTES, L.A.M., TEIXEIRA, L.S.G. Aplicação da matriz de Doehlert para avaliação da influência dos principais componentes da gasolina na octanagem. *Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005*.

AUGUSTINE, R.L. *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemistry*. Marcel Dekker, Inc. 1996. Cap.5: Reaction Variables, p.67-78.

BANSAL, R.P, DONET, J., STOECKLI, H.F. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York, 1988, 482p.

BARBIER, Jr. J., MARSOLLIER, F., DUPREZ, D. Reduction of nitrates by dihydrogen in CeO<sub>2</sub> and Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A*. v.99, p.11, 1992.

BERNAL, S., BOTANA, F.J., GARCIA, R., KANG, Z., LÓPEZ, M.L., PAN, M., RAMÍREZ, F., RODÍGUEZ-IZQUIERDO, J.M. Characterization of rare earth oxide supported metal catalysts: study of some ceria supported rhodium phases. *Catalysis Today*. v.2, p.653, 1988.

BERNAL, S., CALVINO J.J., CAUQUI, M.A., GATICA, J.M., LARESE, C., OMIL J.A.P., PINTADO, J.M. Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO<sub>2</sub> (NM: noble metal) catalysts. *Catalysis Today*. v.50, p.175, 1999.

BETANCOURT, P., RIVES A., HUBAUT, R., SCOTT, C.E, GOLDWASSER, J. A study of the ruthenium-alumina system. *Applied Catalysis A: General*. v.170, p.307, 1998.

BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. v.32, n.5, p.759, 1994.

BOEHM, H.P. Surfaces oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. v.40, p.145, 2001.

BRADLEY, R.H., DALEY, R., LE GOFF, F. Polar and dispersion interactions at carbon surfaces: further development of the XPS - based model. *Carbon*. v.40, p.1173, 2002.

BRENNAN, J.K., BANDOSZ, T.J., KENDALL, T.T., GUBBINS, K.E. Water in porous carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.187-188, p.539, 2001.

BU, J., LIU, J.L., CHEN, X.Y., ZHUANG, J.H., YAN,S.R., QIAO, M.H., HE, H.Y., FAN, K.N. Ru/SBA-15 catalysts for partial hydrogenation of benzene to cyclohexene: Tuning the Ru crystallite size by Ba. *Catalysis Communication*. v.9, p.2612, 2008.

BUENO, C.I.C., CARVALHO, W.A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. *Química Nova*. v.30, p.1911, 2007.

CARVALHO, C.M. *Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influência do promotor zinco*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1996. Dissertação de Mestrado.

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.

CHARY, K.V.R., DHACHAPALLY, N., VISHWANATHAN, V., SADAKANE, M., UEDA, W. Vapour phase hydrogenation of phenol over Pd/C catalyst: A relationship between dispersion, metal area and hydrogenation activity. *Catalysis Communications*. v.8, p.471, 2007.

COLOMA, F., SEPÚLVEDA, A.E., FIERRO, J.L.G., REINOSO, F.R. Preparation of platinum supported on pre-graphitized carbon blacks. *Langmuir*. v.10(3), p.750, 1994.

CORAPCIOGLU, M.O., HUANG, C.P. The surface acidity and characterization of some commercial activated carbons. *Carbon*. v.25, n.4, p.569, 1987.

DAUZACKER, E.R., BELATO, D.A.S., PINTO, J.C.C.S., MONTEIRO, J.L.F. Metodologia para Estimar a Hidrogenação de Aromáticos em Óleo Diesel. *Boletim Técnico Petrobrás*. p.330, 2002.

DAS, P.C., PRADHAN, N.C., DALAI, A.K., BAKHSHI, N.N. Carbon monoxide hydrogenation over various titania-supported Ru-Ni bimetallic catalysts. *Fuel Processing Technology*. v.85, p.1487, 2004.

DELANÖE, F., ACEDO, B., KARPEL, V.L.N, LEGUBE, B. Relationship between the structure of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts and their activity in the catalytic ozonation of succinic acid aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.29, p.315, 2001.

DIETZSCH, E., CLAUS, P., HÖNICKE, D. The partial gas-phase hydrogenation of benzene on supported and coated ruthenium catalysts. *Topics in Catalysis*. v.10, p.99, 2000.

DÖBERT, F., GAUBE, J. Kinetics and reaction engineering of selective hydrogenation of benzene towards cyclohexene. *Chemical Engineering Science*. v.51, n.11, p.2873, 1996.

ERTL, G., KNOZINGER, H., WEITKAMP, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Germany: VCH, v.22, p.442, 1997.

FAN, G.Y., LI, R.X., LI, J.X., CHEN, H. Effect of organic additives on partial hydrogenation of benzene. *Catalysis Communications*. v.9, p.1394, 2007.

FEITOSA, L.F., RIGUETTO, B.A., BUENO, J.M.C, MARQUES, C.M.P. Estudo dos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub> utilizando a técnica Drifts com adsorção de monóxido de carbono. *V Encontro Regional de Catálise – Conferências e Resumos*. p.32, 2002.

FISCHER, R., DOSTALEK, R., MAROSI, L. Basf Alktingellschaft. *Preparation of cyclohexene by partial hydrogenation of benzene*. Patent: USS5589600, 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.

FUKUOKA, Y., NAGAHARA, H. A New Cyclohexanol Process via Cyclohexene from Benzene, in *Symposium on Alkylation, Aromatization, Oligomerization and Isomerization of short chain Hydrocarbons over Heterogeneous Catalysts*. Division of Petroleum Chemistry, A.C.S, *American Chemical Society*. p.821, 1991.

GASPAR, A.B., CASTRO, D.P., SCHMAL, M., SILVA, M.A.P. Estudo de Catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, in *XIX Simpósio Ibero-Americano de Catálise*. p.5, 2004.

HARKIS, W.D., BOYD, G.E. The binding energy between a crystalline solid and a liquid: the energy of adhesion and emersion. *JACS*. v.64, p.1195, 1942.

HRONEC, M., CVENGROSOVÁ, Z., KRÁLIK, M., PALMA, G., CORAIN, B. Hydrogenation of benzene to cyclohexene over polymer-supported ruthenium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A*. v.105, p.25, 1996.

IMAMURA, S., TANIGUCHI, Y., IKEDA, Y., HOSOKAWA, S., KANAI, H., ANDO, H. Reduction behavior of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts and their activity for wet oxidation. *React. Kinet. Catal. Lett*. v.76, n.2, p.201, 2002.

JEN, P., HSU, Y., LIN, S. The activity and stability of Pd/C catalysts in benzene hydrogenation. *Catalysis Today*. v.123, p.133, 2007.

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.

JOHNSON, M.M., NOVACK, G.P. Cyclic olefins by selective hydrogenation of aromatics. *Journal of Catalysis*. v.38, p.518, 1975.

KLOSON, P., CERVENY, L. Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A*. v.128, p.13, 1995.

KLOSON, P., HAD, J., BELOHLAV, Z., CERVENY, L. Selective hydrogenation of toluene over ruthenium catalysts prepared by the sol-gel method. *Applied Catalysis A*. v.149, p.331, 1997.

KONDARIES, D.I, VERYKIOS, X.E. Effect of chlorine on the chemisorptive properties of Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts studied by XPS and temperature programmed desorption techniques. *Journal of Catalysis*. v.174, p.52, 1998.

LAHAYE, J. The chemistry of carbon surfaces. *Fuel*. v.77 (6), p.543, 1997.

LÊ PAGE, J.F., COSYNS, J., COURTY, P., FREUD, E., FRANCK, J.P., JACKIN, Y., JUGUIN, B., MARTINO, G.M., MIQUEL, J., MOUNTARNAL, R., SUGIER, A., VAN LANDEGHEN, H. *Applied Heterogeneous Catalysts*. Institut Français du Pétrole. Editions Technip. Paris, France. p.195, 1987.

LI, W., WANG, Z., ZHANG, M., TAO, K. Novel Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>N/zeolite catalysts used for aromatics hydrogenation as well as polycyclic hydrocarbon ring opening. *Catalysis Communications*. v.6, p.656, 2005.

LI, L., ZHU, Z., YAN, Z., LU, G., RINTOUL, L. Catalytic ammonia decomposition over Ru/carbon catalysts: The importance of structure of carbon support. *Applied Catalysis A: General*. v.320, p.166, 2007.

LIU, S., LIU, Z., WANG, Z., ZHAO, S., WU, Y. A novel amorphous alloy Ru-La-B/ZrO<sub>2</sub> catalyst with high activity and selectivity for benzene selective hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*. v.313, p.49, 2006.

LIU, S.C., LIU, Z., WANG, Z., WU, Y., YUAN, P. Characterization and study on performance of the Ru-La-B/ZrO<sub>2</sub> amorphous alloy catalysts for benzene selective hydrogenation to cyclohexene under pilot conditions. *Chemical Engineering Journal*. v.139, p.157, 2008.

LÓPEZ-RAMON, M.V., STOECKLI, F., CASTILLA, C.M., CARRASCO, F.M. On the characterization of acidic and basic surfaces sites on carbons by various techniques. *Carbon*. v.37, p.1215, 1999.

LU, K., TATARCHUK, B. Activated Chemisorption of Hydrogen on Supported Ruthenium: Influence of Adsorbed Chlorine on Accurate Surface area Measurements. *Journal of Catalysis*. v.106, p.166, 1987.

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/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from RuCl<sub>3</sub>. *Reaction Kinet. Catal. Lett.* v.76, n.1, p.53, 2002.

MAZZIERI, V., COLOMA-PASCUAL, F., ARCOYA, P.C., L'ARGENTIERE, P., C., FÍGOLI, N.S. XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Surface Science*. v.210, p.222, 2003.

MEIJER, R., LINDEN, B.K.F.V., MOULIJN, J.A. The interaction of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO with the alkali-carbonate/carbon system: a thermogravimetric study. *Fuel*. v.70, p.205, 1991.

MERTZWEILLER, F., DONATE, P.M., COBO, A.J.G., MENDES, G. Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio: Influência do solvente e do suporte. *7º Seminário Brasileiro de Catálise*. p.361, 1993.

MERTZWEILLER, F., DONATE, P.M., MENDES, G, COBO, A.J.G Hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores à base de rutênio: O papel da água no solvente. *XIV Simpósio Ibero-Americano de Catálise*. p.157, 1994.

MILONE, C., NERI, G., DONATO, A., MUSOLINO, M.G., MERCANDANTE, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*. v.159, p.253, 1996.

MIYAZAWA, T., KOSO, S., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. *Applied Catalysis A: General*. v.318, p.244, 2006.

MIZUKAMI, F., NIWA, S., OHKAMA, S., KATAYAMA, A. Properties of sol-gel derived Ru/Cu/SiO<sub>2</sub> catalysis and role of water in the selective hydrogenation of benzene to cyclohexene with the catalysts. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical III*. Amestedam: M.Guisnet, et.al. eds., Elsevier, p.337, 1993.

MONTEIRO, R.S., *Influência da preparação e da concentração de CeO<sub>2</sub> em catalisadores de Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Rio de Janeiro (RJ): Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1993. Tese de Mestrado apud ZOTIN, F.M.Z. *Estudo das propriedades físico-químicas de catalisadores á base de CeO<sub>2</sub> e Pd-CeO<sub>2</sub> modificados por alcalinos*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1995. Tese de Doutorado.

MOURA, A.G. *Influência do Titânio em Catalisadores à base de Rutênio para a Hidrogenação Parcial do Benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998. Dissertação de Mestrado.

MOURA, A.G. *Influência de Lantanídeos e do Ti na Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores à base de Rutênio*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1998. Tese de Doutorado.

NAGAHARA, H., ONO, M. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Applied Surface Science*. v.121-122, p.448, 1997.

NAVARRO, F.M.S. *Influência do aditivo Ti na Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de RuCeO<sub>2</sub>*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004. Dissertação Mestrado.

NIWA, S., MIZUKAMI, F., TOBA, M., TSUCHIYA, T., SHIMIZU, K., IMAI, S., IMAMURA, S. in Preparation of Catalysts IV (B. DELMON, P. GRANGE, P.A., JACOBS and G. POLENET, Eds.) Elsevier, p.45, 1987 apud MILONE, C., NERI, G., DONATO, A., MUSOLINO, M.G., MERCANDANTE, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*. v.159, p.253, 1996.

NUNES, P.P., ALMEIDA, V.C. Influência do sal precursor nas características dos catalisadores de Ru suportado em sílica e alumina. *12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise*. v.19, p.467, 1990.

OLIVEIRO, L., BARBIER, J., DUPREZ, D., WAHYU, H., PONTON, J.W., METCALFE I.S., MANTZAVINOS, D. Wet air oxidation of aqueous solutions of maleic acid over Ru/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.35, p.1, 2001.

ONDENBRAND, C.U.I., LUNDIN, S.T. Hydrogenation of benzene to cyclohexene on an unsupported ruthenium catalyst: Effect of poisons. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* v.31, p.660, 1981.

PEREIRA, M.F.R., ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J.L. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. I. Influence of surface chemical groups. *Applied Catalysis A: General.* v.184, p.153, 1999.

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.

PEREIRA, M.F.R., ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J.L. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on activated carbon catalysts. III. Catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General.* v.218, p.307, 2001.

PÉZ, G.P., CRISSEY, R.K., Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene with zirconium hydride catalyst. *J. Molecular Catalysis.* v.21, p.393, 1983.

PRADO-BURGUETE, C., LINARES, A.S., REINOSO, F.R., SALINAS, M.L.C. The effect of carbon support and mean Pt particle size on hydrogen chemisorption by carbon supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis.* v.128, p.397, 1991.

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., SALINAS, M.L., SEPÚLVEDA, A.E., LÓPEZ, J.D.G. Effect of support porosity in the preparation and catalytic activity for CO hydrogenation of carbon-supported Fe catalysts. *Catalysis Today.* v.7, p.287, 1990.

REINOSO, F.R. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. v.38, n.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.

REYES, P., KÖNIG, M.E., PECCHING, P., GRANADOS, M.L., FIERRO, J.L.G. O-xylene hydrogenation on supported ruthenium catalysts. *Catalysis Letters*. v.46, p.71, 1997.

RICHARD, M.A., DE DEKEN, J., JACQUES, Y. Catalytica, Inc. *Process and catalyst for partially hydrogenating aromatics to produce cycloolefins*. Patent: US5424264, 1995.

ROCHIN, L., TONILO, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a suspended Ru catalyst in a mechanically agitated tetraphase reactor. *Catalysis Today*. v.48, p.255, 1999.

ROCHIN, L., TONILO, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a Ru catalyst suspended in an aqueous solution in a mechanically agitated tetraphase reactor - A study of the influence of the catalyst preparation on the hydrogenation kinetics of benzene and of cyclohexene. *Applied Catalysis A*. v.208, p.77, 2001.

ROCHIN, L., TONILO, L. Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene catalyzed by Ru supported catalyst – Influence of the alkali promoters on kinetics, selectivity and yield. *Catalysis Today*. v.66, p.363, 2001.

RODRIGUES, M.F.F. *Hidrogenação Parcial do Benzeno em Fase Líquida: Influência da Natureza e da Morfologia dos Suportes Alumina e Nióbia no Desempenho de Catalisadores de Rutênio*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2008. Dissertação de Mestrado.

SÁBIO, M.M., REINOSO, R.F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. v.24, p.15, 2004.

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.

SATO, K., AOKI, M., NOYORI, R.A. Green Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexene with 30 Percent Hydrogen Peroxide. *Science*. v.281, p.1646, 1998.

SAYARI, A., WANG, H.T., GOODWIN JR., J.G. Surface structure of reversible/weak H<sub>2</sub> Chemisorption on supported Ru. *Journal of Catalysis*. v.93, p.368, 1985.

SETOYAMA, T., TAKEWAKI, T., MAKI, T. Mitsubishi Kasei Corporation. *Method for producing a cycloolefin*. Patent: US5157179, 1995.

SILVA, G.F. *O Papel do Cloro na Hidrogenação Parcial do Benzeno com Catalisadores de Rutênio*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2007. Dissertação de Mestrado.

SILVA, J.W. *Influência dos aditivos Fe, Sn e Zn e catalisadores à base de rutênio para a hidrogenação parcial do benzeno*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2000. Dissertação de Mestrado.

SIMON, L.J., OMMEN, J.G., JENTYS, A., LERCHER, J.A. Sulfur tolerance of Pt/mordenites for hydrogenation Do Bronsted acid sites participate in hydrogenation. *Catalysis Today*. v.73, p.105, 2002.

SOEDE, M., VAN DE SANDT, E.J.A.X., MAKKEE, M., SCHOLTEN, J.J.F. The partial hydrogenation of benzene and of toluene over ruthenium catalysts – The effect of salt addition on the selectivity to (methyl)-cyclohexene. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical III*. Amestedam: M.Guisnet, et.al. eds., Elsevier, p.345, 1993.

SPINACÉ, E.V., VAZ, J.M., PENTEADO, J.C.P. Estudo da hidrogenação parcial do benzeno a cicloexeno catalisada por Ru/SiO<sub>2</sub>. *11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul*. p.461, 2001.

STANISLAUS, A., COOPER, B.H. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A review. *Catalysis Review Sci. Eng.* v.36(1), p.75, 1994.

STOECKLI, F., HUGI, D.C., CENTENO, T.A. The characterization of solids by adsorption and immersion techniques and by ATM/STM. *Journal Eur.Ceram.Soc.* v.18, p.1177, 1998.

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.

STRUIJK, J., D'ANGREMOND, M., REGT, W.J.M.L., SCHOLTEN, J.J.F. Partial liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene over ruthenium catalysts in the presence of an aqueous salts solution – I. Preparation, characterization of the catalyst and study of a number of process variables. *Applied Catalysis A.* v.83, p.263, 1992.

SZYMÁŃSKI, G.S., BINIAK, S., RYCHLICKI, G. Carbon surface polarity from immersion calorimetry. *Fuel Processing Technology.* v.79, p.217, 2002.

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.

TSANG, D.C.W., HU, J., LIU, M.Y., ZHANG, W., LAI, K.C.K., LO, I.M.C. Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes. *Water Air Soil Pollut.* v.184, p.141, 2007.

TROVARELLI, A., DOLCETTI, G., LEITEMBURG, C., KASPAR, J., FINETTI, P., SANTONI, A. Rh-CeO<sub>2</sub> interaction induced by high-temperature reduction. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans.* v.88(9), p.1311, 1992.

XIE, S., QIAO, M., LI, H., WANG, W., DENG, J.P. A novel Ru-B/SiO<sub>2</sub> amorphous catalyst used in benzene-selective hydrogenation. *Applied Catalysis A.* v.176, p.129, 1999.

XUE, Y., LU, G., GUO, Y., GUO, Y., WANG, Y., ZHANG, Z. Effect of pretreatment method of activated carbon on the reduction of NO by carbon over CuO. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.79, p.262, 2008.

WANG, J., PINGJUN, G., SHIRUN, Y., MINGHUA, Q., HEXING, L., KANGNIAN, F. Colloidal RuB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O catalyst for liquid phase hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v.222, n.1-2, p.229, 2004.

WARHURST, A, M., MCCONNACHIE, G.L., POLLARD, S.J.T. Characterization and applications of activated carbon produced from Moringa Oleifera seed husks by single-step steam pyrolysis. *Water Res.* v.31, p.759, 1997.

WIBOWO, N., SETYADHI, L., WIBOWO, D., ISMADJI, J.S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*. v.146, p.237, 2006.

YAO, H.C., YU YAO, Y.F. Ceria in automotive exhaust catalysts – 1. Oxygen storage. *Journal of Catalysis*. v.86, p.86, 1984.

ZAFARIS, G.S., GORTE, R.J. A study of CO, NO e H<sub>2</sub> adsorption on model Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Surface Science*. v.276, p.86, 1992.

ZAFARIS, G.S., GORTE, R.J. Evidence for low-temperature oxygen migration from ceria to Rh. *Journal of Catalysis*. v.139, p.561, 1993.

ZHANABAEV, B.Z., ZANOZINA, P.P., UTELBAEV, B.T. Selective hydrogenation of benzene on a ruthenium catalyst. *Kinet. Catal.* v.32, p.191, 1991.

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 RuCeO<sub>2</sub>: Efeito do Tratamento Térmico*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2004. Dissertação de Mestrado.

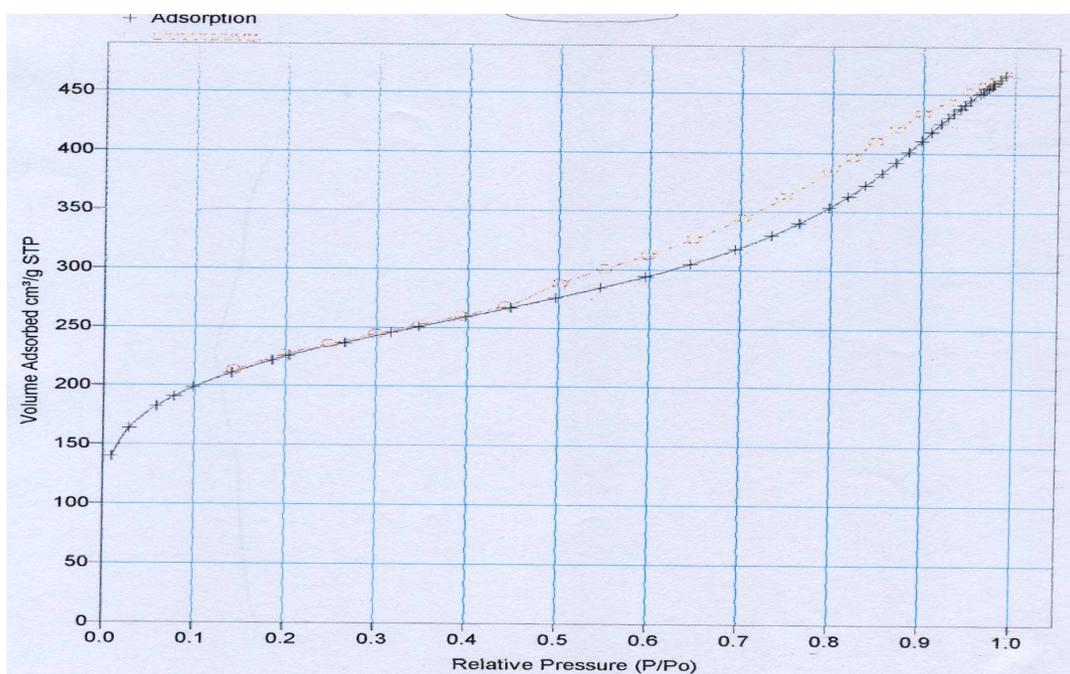
ZOTIN, F.M.Z. *Estudo das propriedades físico-químicas de catalisadores á base de CeO<sub>2</sub> e Pd-CeO<sub>2</sub> modificados por alcalinos*. Campinas (SP): Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1995. Tese de Doutorado.

## Anexos

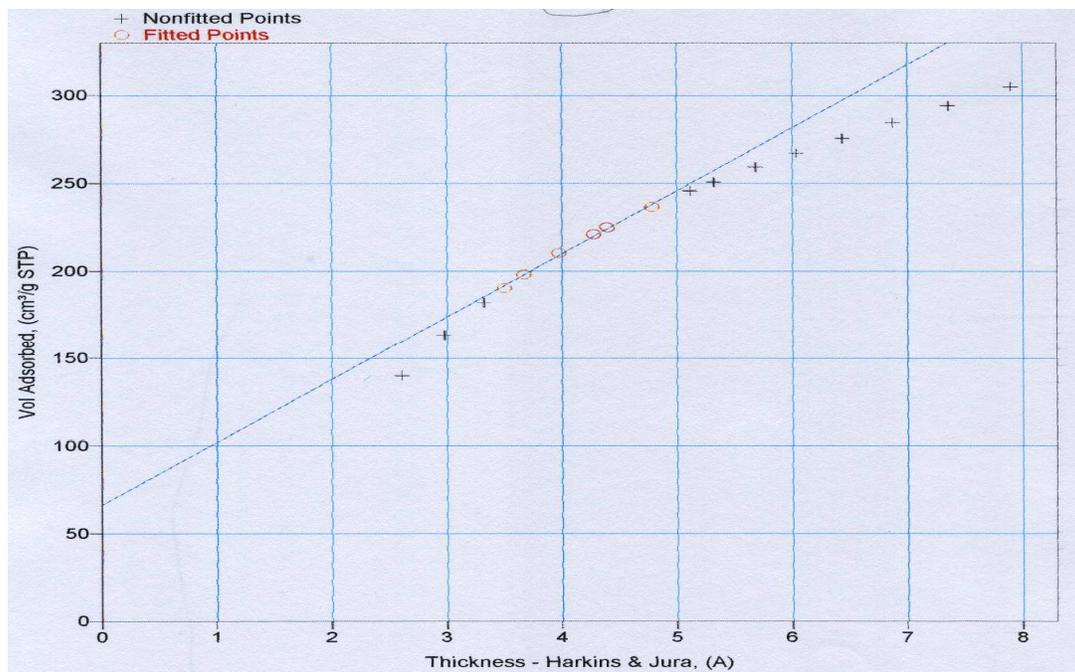
### Anexo A: Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (B.E.T.)

As Figuras de 1 a 21 apresentam as Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> (B.E.T.), Isotermas de T-Plot e Distribuição do tamanho de poros (B.J.H.), para os carvões ativados preparados neste trabalho, a partir dos diferentes tratamentos de ativação.

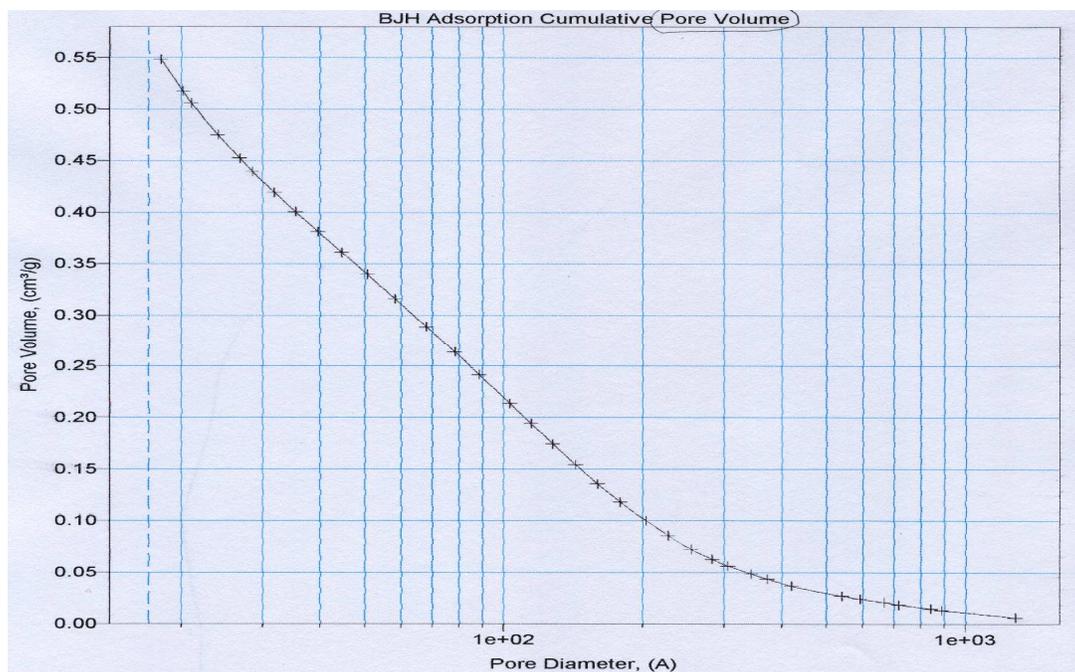
#### 1. Carvão Ativado C(N2/300)



**Figura 1** - Isoterma de B.E.T. (adsorção-desorção) para o suporte C(N2/300).



**Figura 2** - Isoterma de T-Plot para o suporte C(N2/300).



**Figura 3** - Distribuição do tamanho de poros (B.J.H.) para o suporte C(N2/300).

## 2. Carvão Ativado C(N2/400)

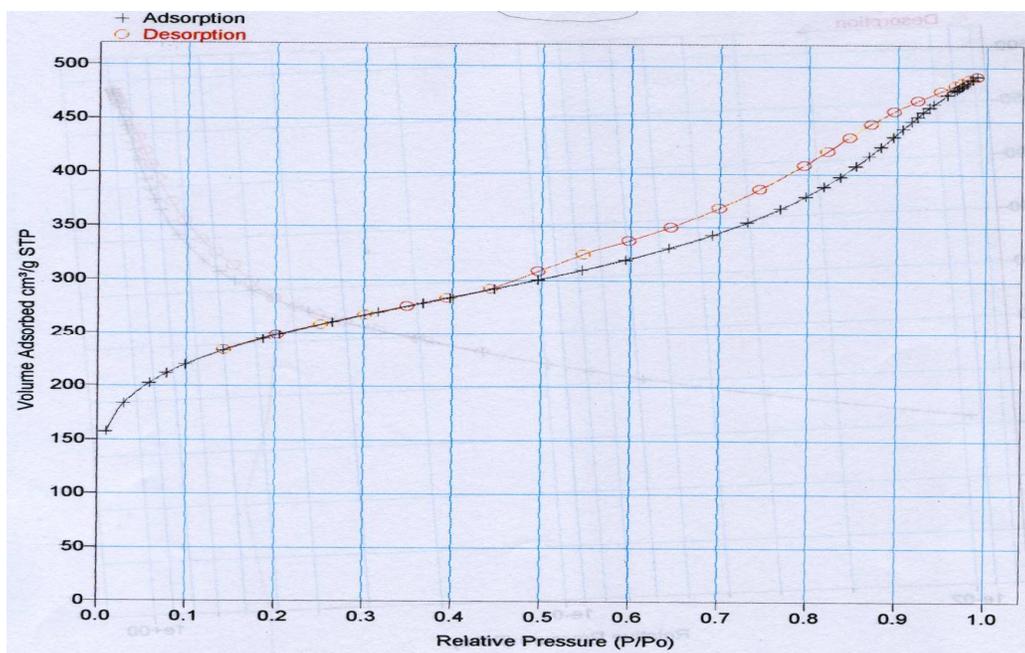


Figura 4 - Isoterma de B.E.T. (adsorção-dessorção) para o suporte C(N2/400).

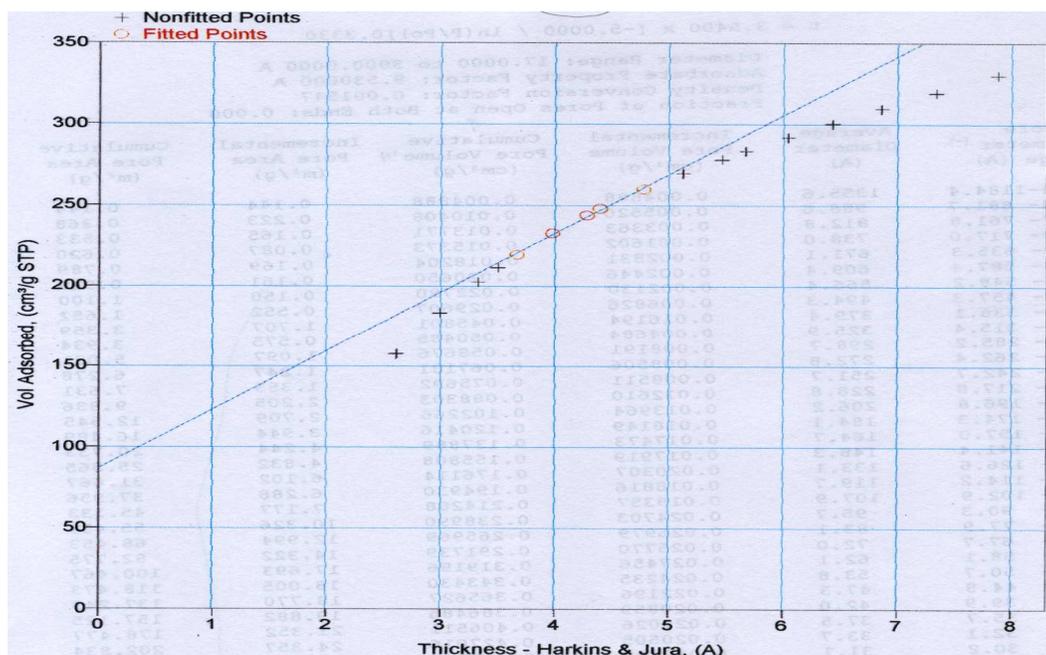


Figura 5 - Isoterma de T-Plot para o suporte C(N2/400).

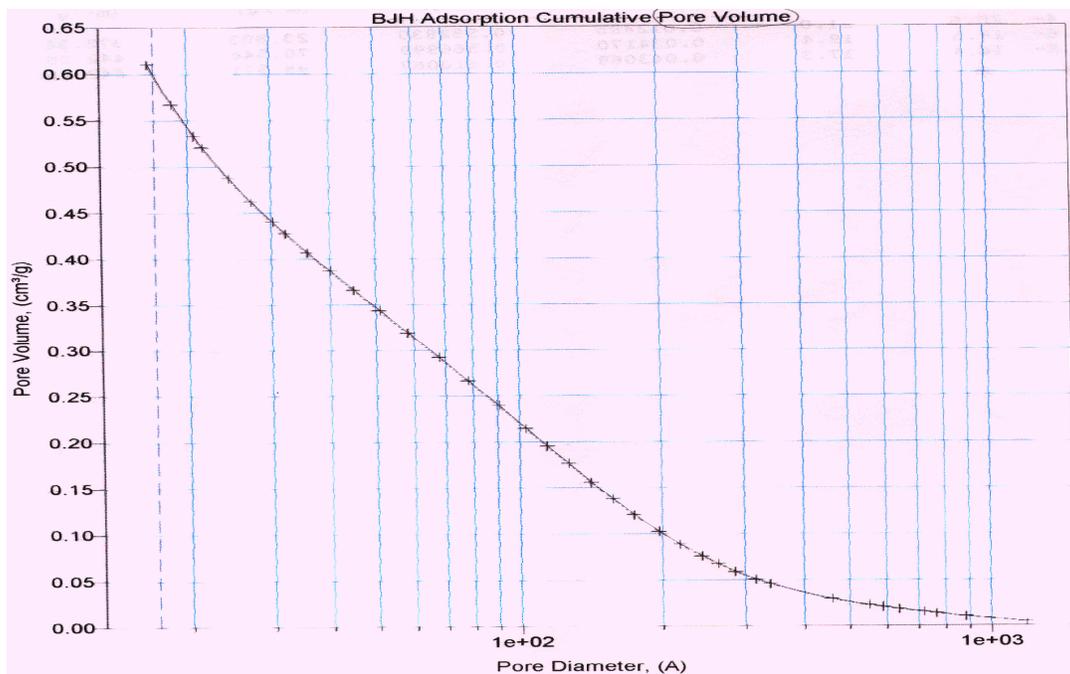


Figura 6 - Distribuição do tamanho de poros (B.J.H.) para o suporte C(N2/400).

### 3. Carvão Ativado C(HN25)

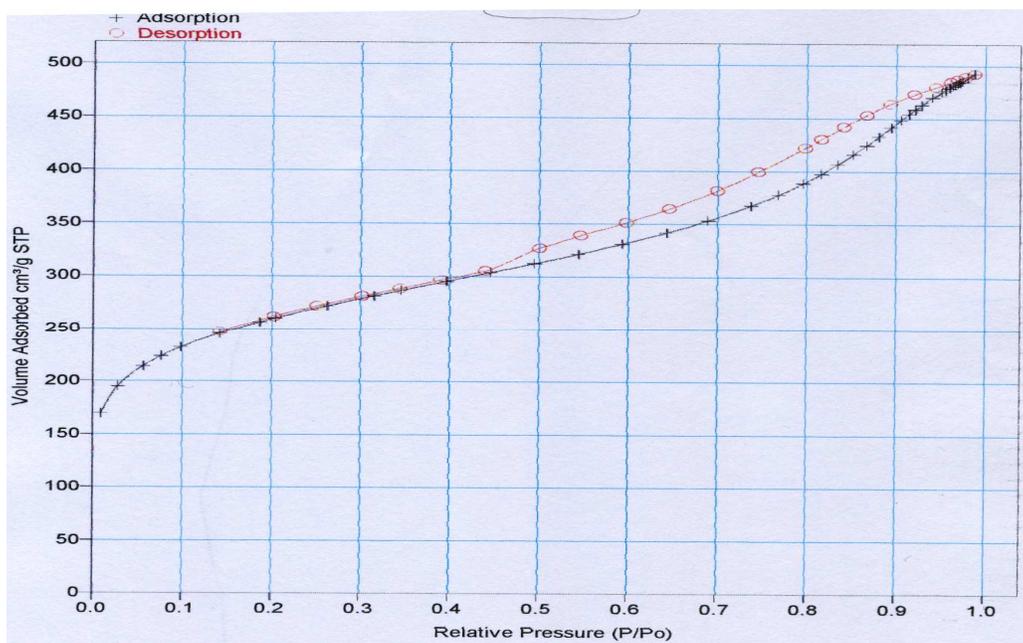
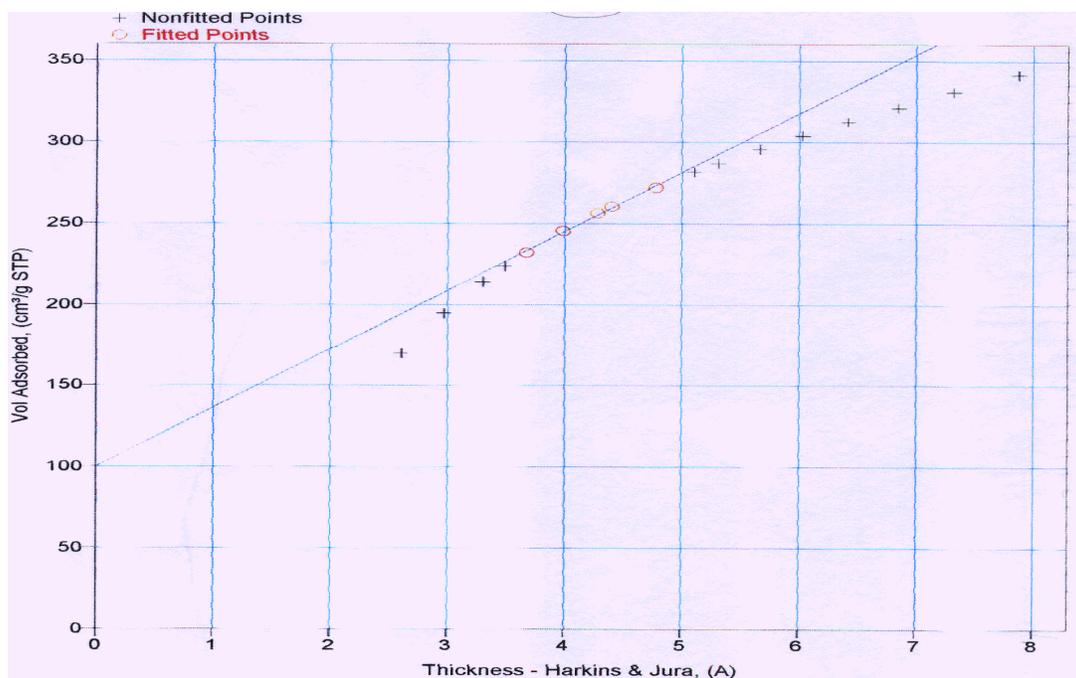
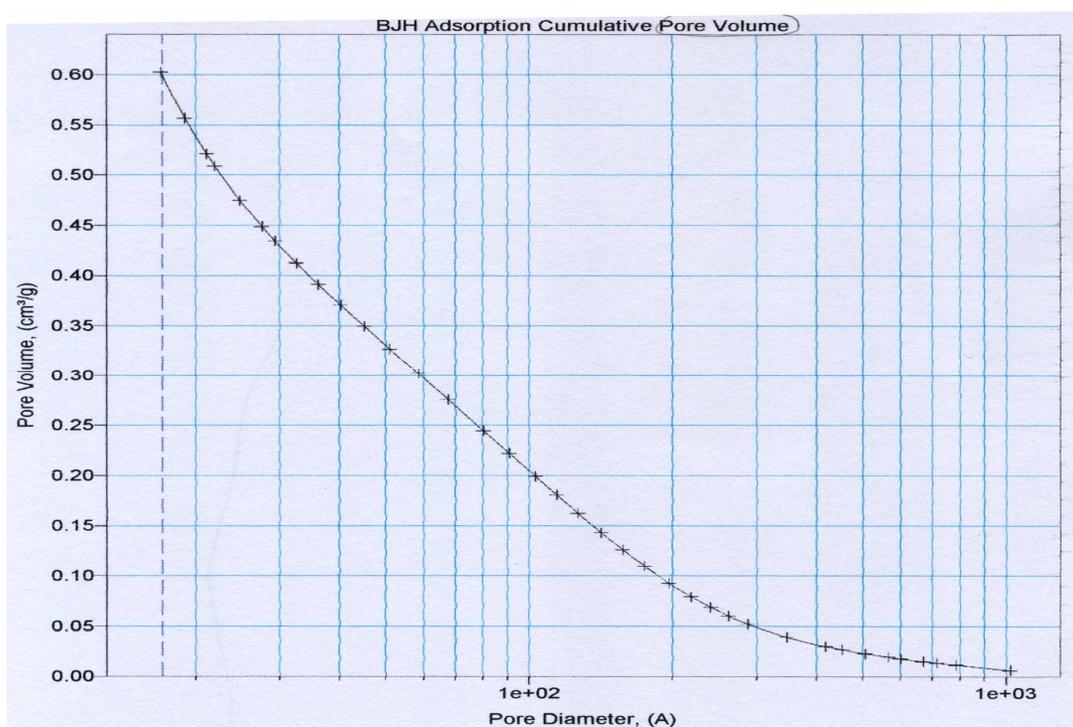


Figura 7 - Isotherma de B.E.T. (adsorção-desorção) para o suporte C(HN25).



**Figura 8** - Isoterma de T-Plot para o suporte C(HN25).



**Figura 9** - Distribuição do tamanho de poros (B.J.H.) para o suporte C(HN25).

## 4. Carvão Ativado C(HN90)

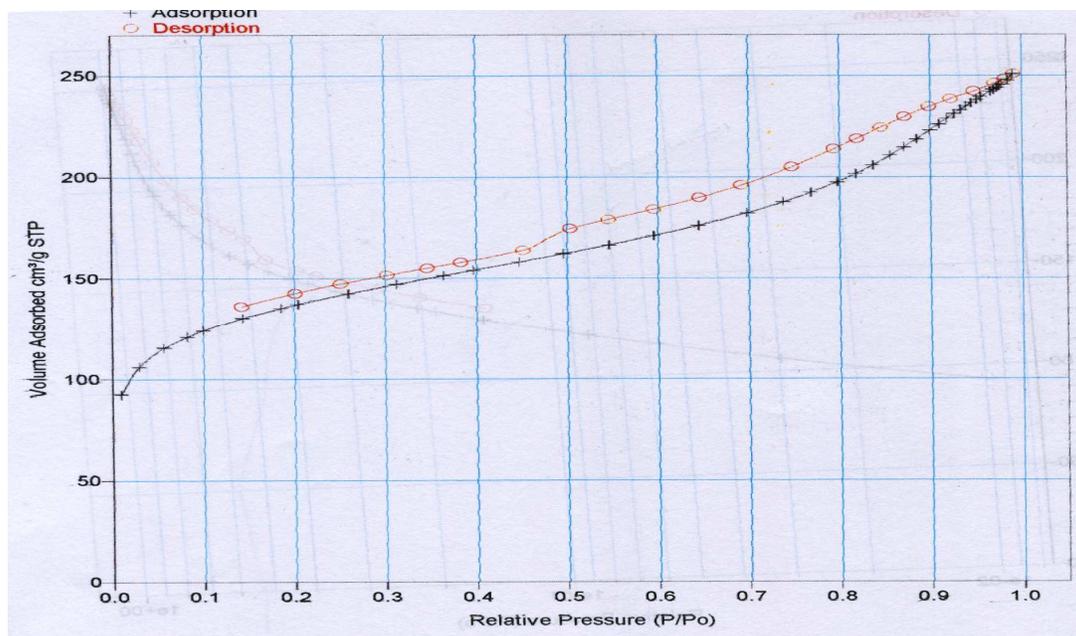


Figura 10 - Isoterma de B.E.T. (adsorção-dessorção) para o suporte C(HN90).

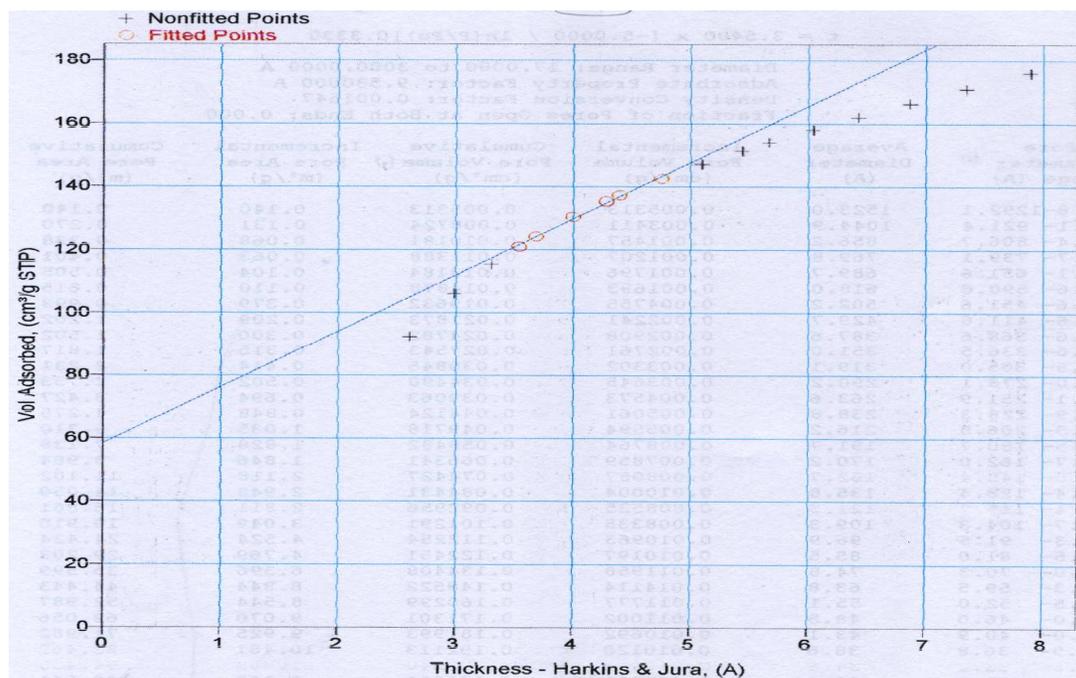


Figura 11 - Isoterma de T-Plot para o suporte C(HN90).

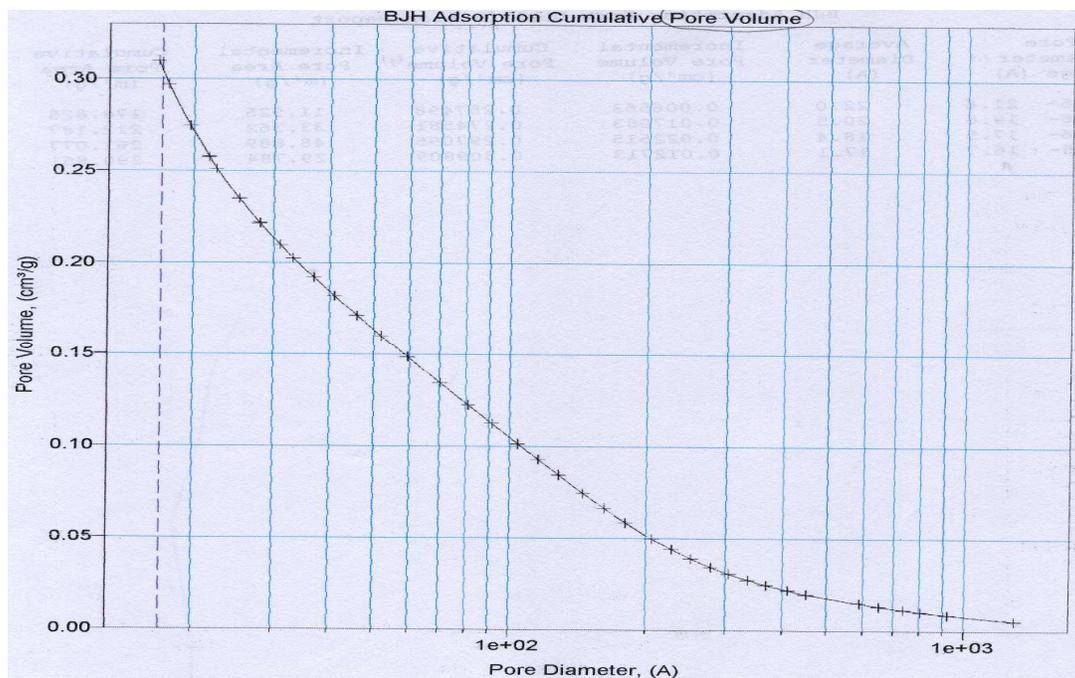


Figura 12 - Distribuição do tamanho de poros (B.J.H.) para o suporte C(HN90).

## 5. Carvão Ativado C(HN90-N2/300)

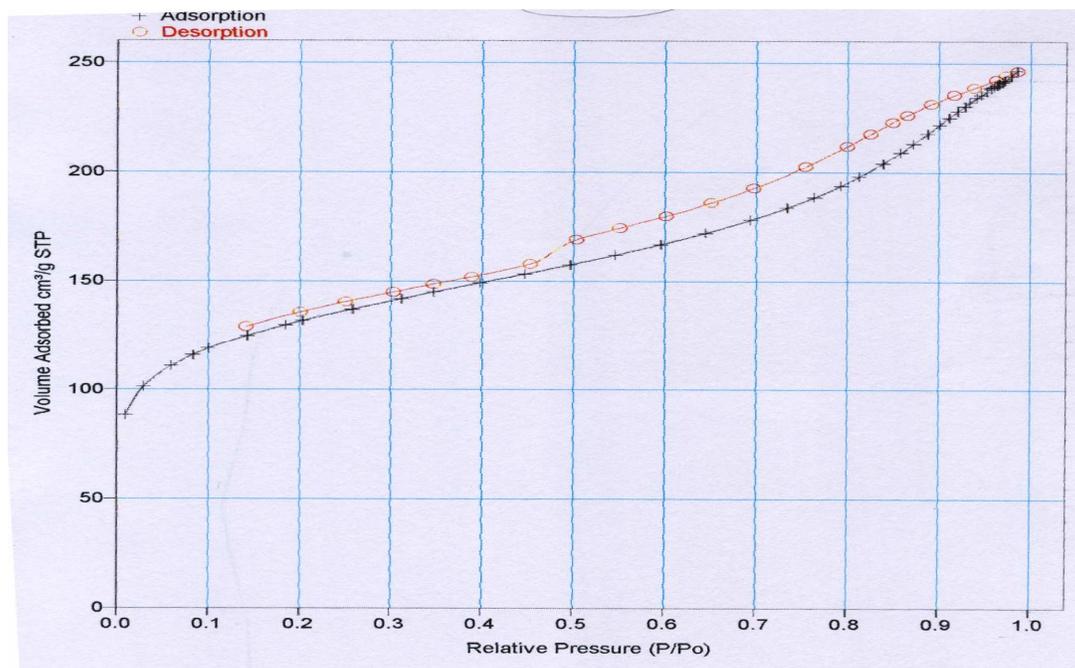


Figura 13 - Isotherma de B.E.T. (adsorção-dessorção) para o suporte C(HN90-N2/300).

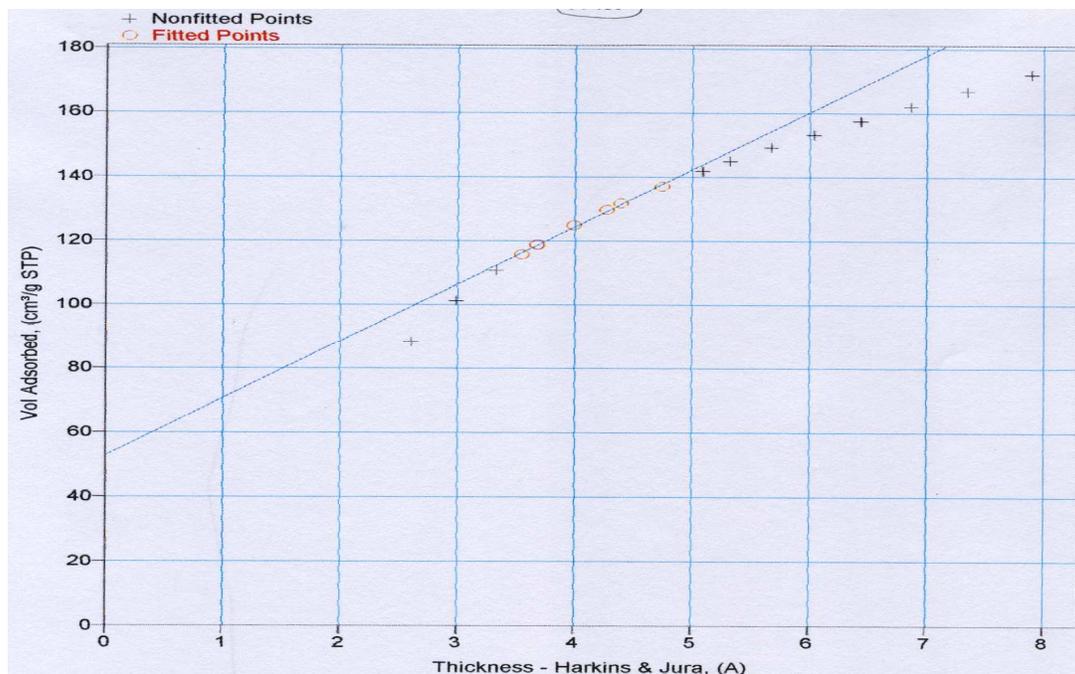


Figura 14 - Isoterma de T-Plot para o suporte C(HN90-N2/300).

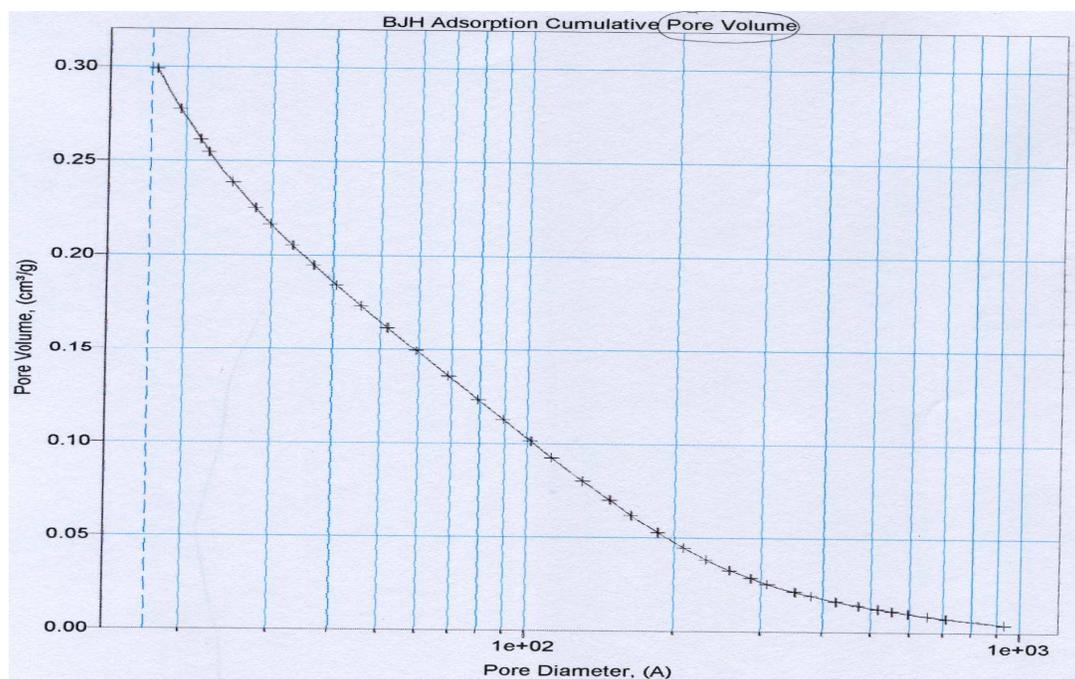


Figura 15 - Distribuição do tamanho de poros (B.J.H.) para o suporte C(HN90-N2/300).

## 6. Carvão Ativado C(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

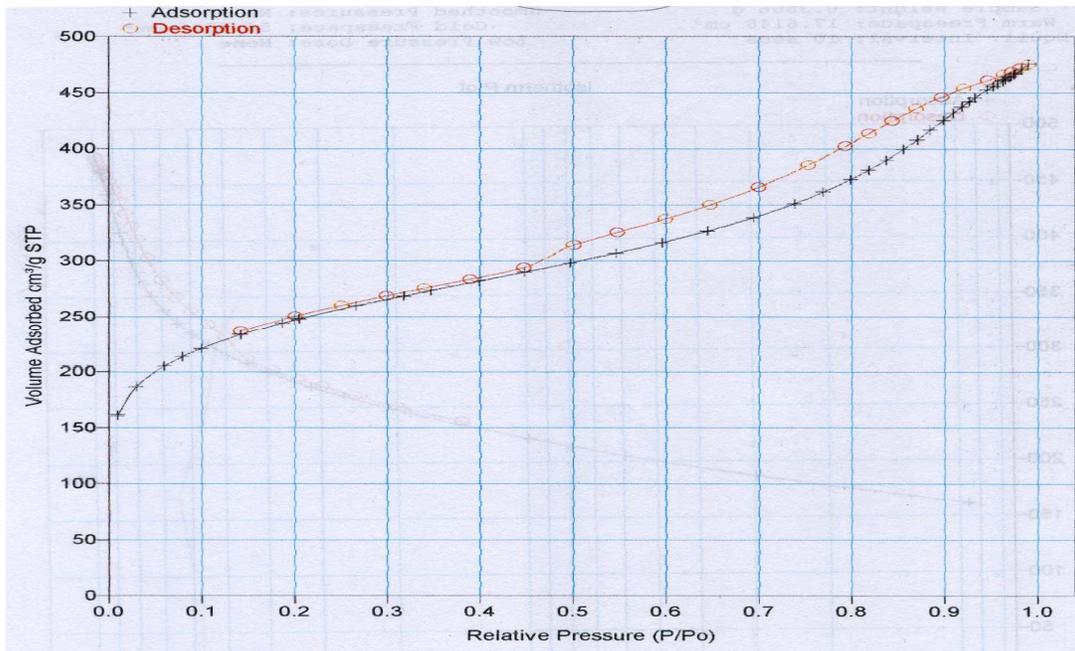


Figura 16 - Isoterma de B.E.T. (adsorção-dessorção) para o suporte C(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

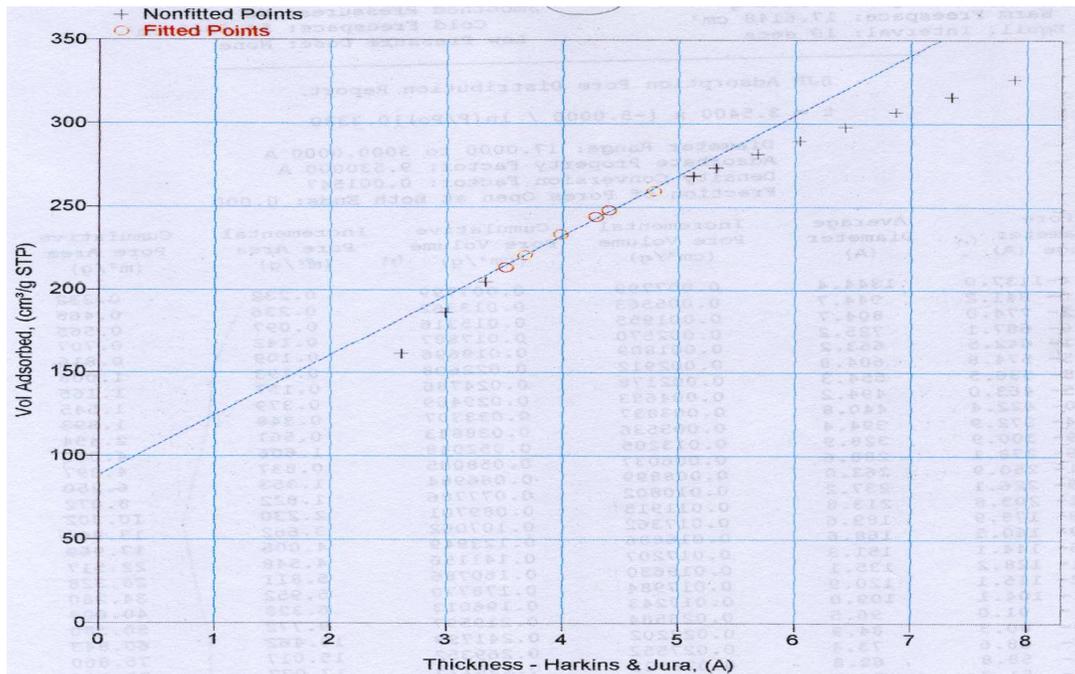


Figura 17 - Isoterma de T-Plot para o suporte C(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

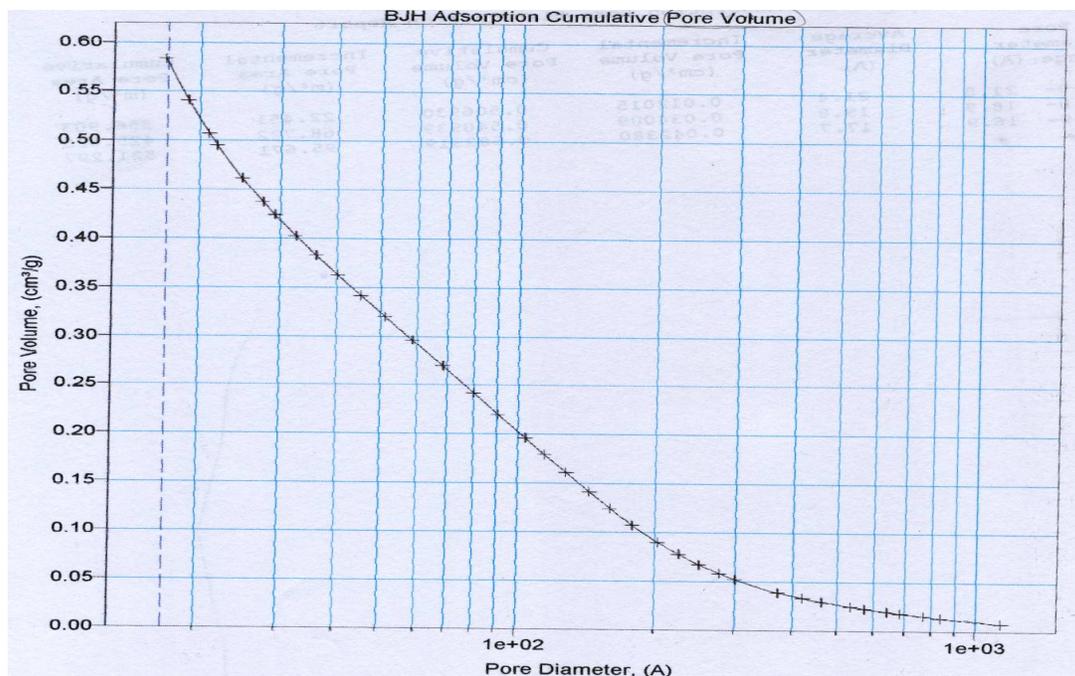


Figura 18 - Distribuição do tamanho de poros (B.J.H.) para o suporte C(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

## 7. Carvão Ativado C(KOH)

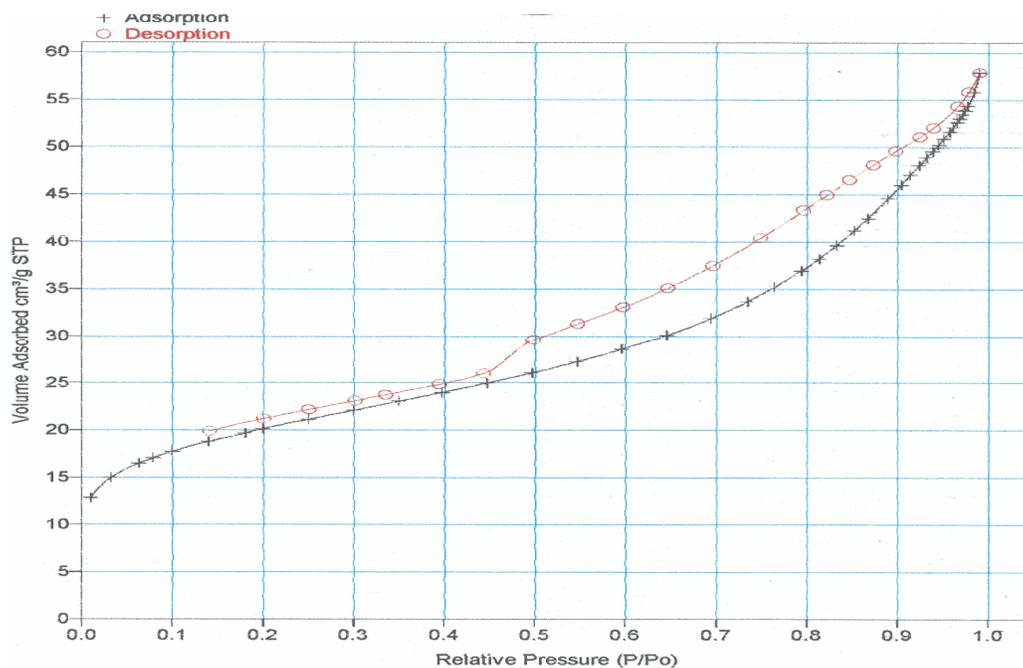


Figura 19 - Isotherma de B.E.T. (adsorção-dessorção) para o suporte C(KOH).

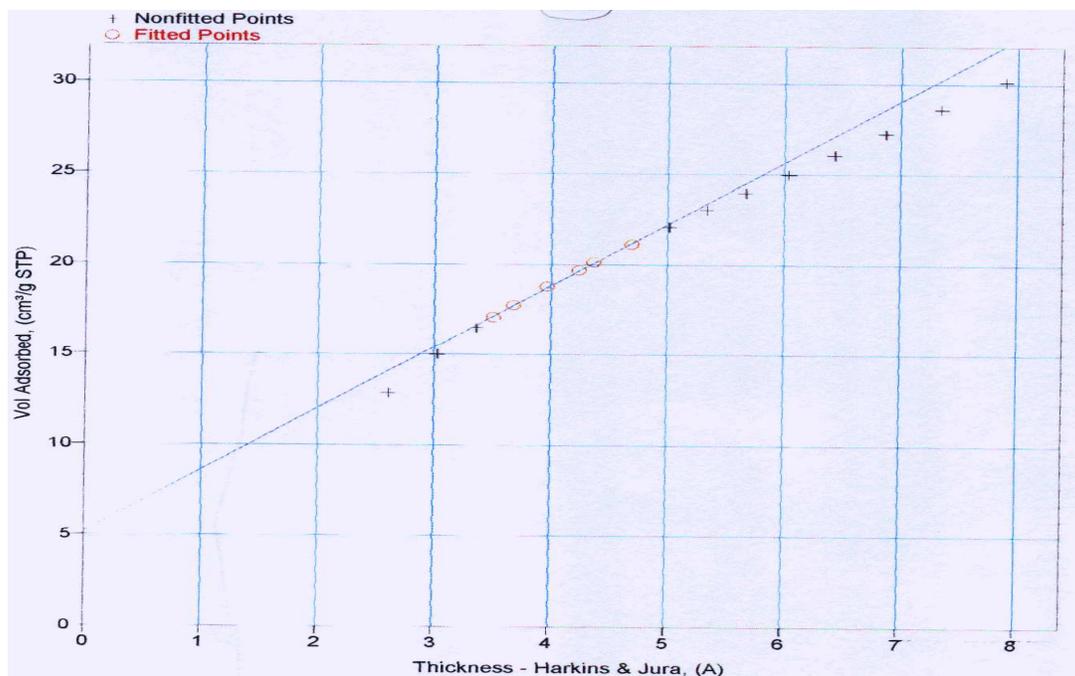


Figura 20 - Isoterma de T-Plot para o suporte C(KOH).

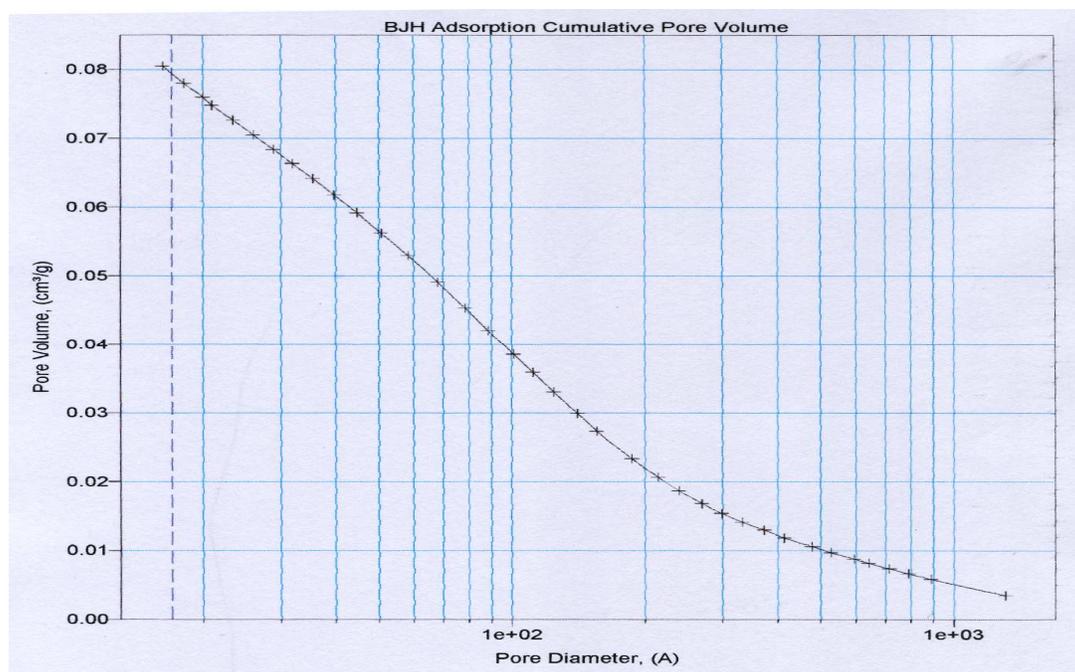


Figura 21 - Distribuição do tamanho de poros (B.J.H.) para o suporte C(KOH).