

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

Avaliação do sistema Ru/TiO₂ com diferentes aditivos na hidrogenação do adipato de dimetila

Autora: Carolina Vignado
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elizabete Jordão
Co-orientador: Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho

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

Campinas - São Paulo Novembro de 2009

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

V683a	Vignado, Carolina Avaliação do sistema Ru/TiO2 com diferentes aditivos na hidrogenação do adipato de dimetila / Carolina VignadoCampinas, SP: [s.n.], 2009.
	Orientadores: Elizabete Jordão, Wagner Alves Carvalho. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Hidrogenação. 2. Catalisadores. I. Jordão, Elizabete. II. Carvalho, Wagner Alves. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study of different additives on Ru/TiO2 systems to dimethyl adipate hydrogenation Palavras-chave em Inglês: Hydrogenation, Catalysts Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática Titulação: Mestre em Engenharia Química Banca examinadora: Wagner Alves Carvalho, Dalmo Mandelli, Teressa Massako Kakuta Ravagnani Data da defesa: 27/11/2009 Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado defendida por Carolina Vignado e aprovada em 27 de novembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dra. Elizabete Jordão

Prof^o. Dr. Dalmo Mandelli

Prof^a. Dra. Teressa Massako Kakuta Ravagnani

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Carolina Vignado e aprovada pela banca examinadora em 27 de novembro de 2009.

E Rrof. Dra. Elizabete Jordão Orientadora

Aos meus pais pelo incentivo, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

E a todos os amigos que me acompanharam nessa trajetória.

Dedico.

Agradecimentos

À Prof.^a Dra Elizabete Jordão e ao Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho pela orientação, incentivo, confiança e amizade durante o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus pais, pelo incentivo, pelo respeito às minhas escolhas, por acreditarem sempre em mim e por terem sido compreensíveis mediante minha dedicação a este trabalho.

Aos membros da banca examinadora: Dr. Dalmo Mandelli e Dr^a Teresa Massako Kakuta.

Ao Prof. Dr. Dalmo Mandelli que ofereceu o laboratório de pesquisa da PUC-Campinas para que parte desse trabalho pudesse ser realizado.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira e ao Prof. Dr. Mário César Guerreiro por toda a ajuda e colaboração enquanto estive em Lavras e por me permitirem analisar as minhas amostras no TPR na UFLA.

Aos amigos e colegas de laboratório da Unicamp: Cris, Raphael, Flávia Cristina, Flávia, Cristiane Imenes, Marcio, Michael e em especial à Juliane pela ajuda, amizade e dedicação no decorrer desse trabalho.

À Mara, técnica do laboratório LDPC-FEQ, pela ajuda e amizade.

Aos amigos e colegas da PUC-Campinas: Karyna, Joice, Thiago, Samara, Mariane, Anielle, Adriano e em especial ao Anderson por ter me ajudado a usar o CG e pelas análises no CG-MS.

Às amigas Talita e Gisele por toda força e amizade no decorrer dessa fase.

Ao Henrique e Luciana, técnicos do laboratório da PUC-Campinas pelo auxílio diário e pela amizade.

Aos amigos da UFLA, em especial à Iara e à Cinthia por todo apoio enquanto estive em Lavras e ao técnico de laboratório Joáres pela amizade.

Às técnicas do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração, Andréa, Laís e Kelly, pelo apoio técnico, nas análises de BET, MEV e DRX.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos.

À Unicamp pela oportunidade de realização desse curso.

A todos os professores do DESQ pela paciência e compreensão pela minha formação acadêmica.

"A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É essa a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e toda arte."

(Albert Einstein)

Resumo

A hidrogenação catalítica de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres é uma reação química de grande interesse industrial e acadêmico devido à formação de uma variedade de produtos químicos e farmacêuticos. A seletividade da reação depende do local onde ocorre a quebra da ligação podendo haver a formação de muitos produtos. Em geral, esse tipo de reação é catalisada por metais do grupo VIII suportados, como o rutênio, porém, catalisadores monometálicos tem se mostrado pouco eficazes em relação ao ataque da carbonila.

O presente trabalho faz um estudo da hidrogenação do adipato de dimetila por catalisadores de rutênio suportado em titânia e promovidos por Fe, Sn, Ni e Ge. A adição desses outros metais teve como objetivo aumentar a seletividade ao ataque da carbonila e, consequentemente, levar a maiores formações do 1,6-hexanodiol, que é utilizado na produção de poliésteres, elastômeros poliuretanos, adesivos e plastificantes poliméricos.

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação de modo a obter um catalisador com teor nominal de 2% em massa de Ru e 4,7% em massa do promotor. Os suportes utilizados foram uma titânia apenas com fase anatase e outra com fase rutilo verificando-se a influência dessas fases no desempenho dos catalisadores. Todas as amostras foram calcinadas e reduzidas a 400°C, temperatura na qual ocorre o efeito SMSI (forte interação metal-suporte) que tem sido benéfico para esse tipo de reação por resultar na formação de espécies TiO_x que ativam a carbonila. As principais técnicas utilizadas para a caracterização foram microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX), adsorção de N₂ (método de B.E.T.) e redução à temperatura programada (TPR). As reações foram conduzidas em fase líquida empregando-se o 1,4-dioxano como solvente a 250°C e 50 atm de H₂ sob rotação constante de 1500 rpm em um reator Parr de alta pressão.

Os resultados obtidos demonstram que a distribuição dos produtos é alterada nos sistemas cujos promotores foram o Fe e o Sn. Além disso, observou-se um aumento na atividade catalítica. Os catalisadores promovidos por Sn apresentaram melhores seletividades na formação do diol, enquanto que o sistema catalisado por RuNi/TiO₂ apresentou alta seletividade na formação do EMM. Os catalisadores suportados em anatase apresentaram melhores resultados de atividade e seletividade.

Palavras Chave: adipato de dimetila, promotores, 1,6-hexanodiol, hidrogenação seletiva.

Abstract

The catalytic hydrogenation of dicarboxylic acids and their esters is a reaction of great interest from the academic and industrial point of view due to the formation of different precursor for chemicals and pharmaceuticals industry. The selectivity depends on the place where the hydrogenolisys occurs, with potencial formation of many products. In general this reaction is catalyzed by supported VIII metal group as ruthenium. However, monometallic catalysts has been described as ineffective to attack the carbonyl group.

This work studies the hydrogenation of dimethyl adipate by ruthenium catalysts supported on titania and promoted by Fe, Sn, Ni and Ge. The aim of these metals was to increase the selectivity to the attack of the carbonyl and thus leading to higher formation of 1,6-hexanediol, which is used in the production of polyester, polyurethane elastomers, adhesives and polymeric plasticizers.

The catalysts were prepared by wet impregnation using aqueous suspensions in order to obtain catalysts with 2 wt% in ruthenium and 4.7 wt% in promoter. It was used anatase and rutilo supports to evaluate the influence of these phases in the performance of catalysts. These samples were subjected to calcination and reduction at 400°C, to guarantee the SMSI effect leading to the formation of species TiO_x responsible for activation of the carbonyl. The techniques used for characterization were scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption (BET method) and temperature programmed reduction (TPR). The reactions were performed in a liquid phase with 1,4-dioxane as solvent, at 255°C and 50 atm of H₂, under mechanical stirring at 1500 rpm. Quantification of the reaction products was done by gas chromatography.

The addition of Sn and Fe clearly changed the distribution of the products and an increase in the catalytic activity. Catalysts promoted by Sn showed better selectivity to the formation of diol. However the performance of RuNi/TiO₂ showed high selectivity to MME as well as the monometallic systems. The catalysts supported on anatase had better results of activity and selectivity.

Keywords: dimethyl adipate, promoters, 1,6-hexanediol, selective hydrogenation

Sumário

Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	XV
Introdução	1
Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica	4
1.1 - Seleção do metal ativo, do suporte e das condições de preparação do	5
catalisador	
1.2 – Catalisadores Bimetálicos	12
1.3 – Influência das fases anatase e rutilo nas reações de hidrogenação	18
Capitulo 2 – Técnicas Experimentais	20
2.1 - Preparação dos Catalisadores	20
2.2 – Caracterização dos Catalisadores	22
2.2.1 – Difração de Raios X (DRX)	22
2.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
2.2.3 – Área superficial específica (BET)	25
2.2.4 – Análise Termogravimétrica (TGA)	27
2.2.5 – Redução à Temperatura Programada	28
2.3 – Testes Catalíticos	29
2.3.1 – Descrição do Equipamento Experimental	29
2.3.2 – Descrição do ensaio catalítico	30
2.3.3 – Análise Cromatográfica	31
2.3.4 – Expressões utilizadas na Avaliação dos Resultados	33
Capitulo 3 – Resultados e Discussão	35
3.1- Difração de Raios X (DRX)	35
3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
3.3 – Área superficial específica (BET)	40
3.4 – Análise Termogravimétrica (TGA)	41
3.4.1 – Sais Precursores	41

3.4.2 – Suportes	45
3.4.3 – Catalisadores	45
3.5 – Redução à Temperatura Programada	49
3.6 – Desempenho Catalítico	57
3.6.1 – Desempenho catalítico dos Sistemas Monometálicos	61
3.6.2 – Desempenho catalítico dos Sistemas Bimetálicos	66
3.6.3 – Desempenho do Sistema Catalítico Ru-Sn/TiO2-A com outros	74
substratos	
3.6.4 – Atuação dos promotores e possíveis rotas de reação	77
Conclusões e Sugestões	
Referências Bibliográficas	
Anexos	88

Lista de Figuras

Figura	Título	Página
1.1	Esquema reacional de hidrogenação do adipato de dimetila	
1.2	Atividade dos catalisadores suportados em alumina	
1.3	Consumo de adipato de dimetila (ADM) durante a reação em	
	presença de Ru/Al ₂ O ₃ com promotores	
1.4	Efeito de decoração nas partículas metálicas por espécies TiO _x	
1.5	Adsorção de C=O sobre o catalisador metálico suportado em titânia	
2.1	Equipamento usado para os tratamentos térmicos	
2.2	Difratograma de um material com características cristalinas e de um	
	material amorfo	
2.3	Cromatograma dos produtos obtidos por hidrogenação do adipato de	32
	dimetila	
3.1	DRX apenas dos suportes	35
3.2	DRX das amostras suportadas em TiO ₂ com fase rutilo	36
3.3	DRX para as amostras suportadas em TiO_2 com fase anatase	36
3.4	Micrografia de TiO ₂ Rutilo	37
3.5	Micrografia de Ru-Fe/TiO ₂ -R	
3.6	Micrografia de Ru-Ni/TiO ₂ -R	
3.7	Micrografia de Ru-Sn/TiO ₂ -R	
3.8	Micrografia de TiO ₂ Anatase	39
3.9	Micrografia de Ru-Sn/TiO ₂ -A	39
3.10	Micrografia de Ru-Ge/TiO ₂ -A	39
3.11	Micrografia de Ru-Fe/TiO ₂ -A	40
3.12	Termograma do RuCl ₃ .xH ₂ O	43
3.13	Termograma do SnCl ₂ .2H ₂ O	43
3.14	Termograma do Fe(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	44
3.15	Termograma do Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	45
3.16	Termograma de RuFe/TiO ₂ -A	46
3.17	Termograma de RuSn/TiO ₂ -A	46

3.18	Termograma do RuFe/TiO ₂ -R	47
3.19	Termograma de RuSn/TiO ₂ -R	48
3.20	Termograma de RuNi/TiO ₂ -R	48
3.21	Perfis de TPR dos suportes rutilo e anatase	50
3.22	Perfis de TPR de Ru/TiO ₂ -R e Ru/TiO ₂ -A	51
3.23	Perfis de TPR de RuNi/TiO ₂ -R e Ni/TiO ₂ -R	52
3.24	Perfis de TPR de RuFe/TiO ₂ -R e Fe/TiO ₂ -R	53
3.25	Perfis de TPR de RuSn/TiO ₂ -R e Sn/TiO ₂ -R	54
3.26	Perfis de TPR de RuSn/TiO ₂ -A e Sn/TiO ₂ -A	55
3.27	Perfis de TPR de RuFe/TiO ₂ -A e Fe/TiO ₂ -A	56
3.28	Perfis de TPR de RuGe/TiO ₂ -A e Ge/TiO ₂ -A	56
3.29	Principais produtos formados	58
3.30	Consumo de adipato de dimetila em sistema não catalisado	59
3.31	Consumo de adipato de dimetila em sistema catalisado por suporte	59
3.32	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por TiO2-A	60
3.33	Consumo de adipato de dimetila em sistema catalisado TiO ₂ -R	60
3.34	Produto obtido no meio reacional catalisado por rutilo	61
3.35	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/TiO2 -R	62
3.35Frodutos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/TiO_2 -A63.36Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/TiO_2 -A6		62
3.37	Consumo do adipato de dimetila (ADM) pelos sistemas	63
	monometálicos	
3.38	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Sn/TiO $_2$ -A	64
3.39	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Fe/TiO ₂ -A	64
3.40	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Sn/TiO $_2$ -R	65
3.41	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Fe/TiO ₂ -R	65
3.42	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ni/TiO ₂ -R	65
3.43	Consumo de adipato de dimetila (ADM) no branco e nos sistemas	66
	catalisados por rutênio	
3.44	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Fe/TiO $_2$ -R	68
3.45	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO ₂ -R	70
3.46	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Ni/TiO2 -R	70

3.47	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO2 -A	
3.48	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Fe/TiO2 -A	71
3.49	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Ge/TiO $_2$ -A	72
3.50	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO2 -A	75
	tendo como substrato a ε-caprolactona.	
3.51	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO2 -A	76
	tendo como substrato o EMM.	
3.52	Mecanismo de hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos	77
3.53	Mecanismo para a hidrogenação da carbonila por um catalisador de	78
	Ru/TiO ₂	
3.54	Mecanismo da reação de hidrogenação da e-caprolactona.	78

Lista de Tabelas

Tabela	Título	Página
2.1	Catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em titânia	21
2.2	Condições empregadas nos testes catalíticos	
2.3	Coeficientes angular e de correlação das curvas analíticas	33
3.1	Resultados de EDS	40
3.2	Área superficial BET dos suportes	41
3.3	Quantidade teórica dos componentes dos precursores	42
3.4	EDS dos catalisadores suportados em rutilo antes e depois da	
	calcinação. Valores em %.	
3.5	Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do ADM	67
	para taxa de conversão de ~16%.	
3.6	Conversão e formação de "outros" ao final de 15h de reação	67

Introdução

A hidrogenação catalítica de ácidos dicarboxílicos e seus ésteres é uma reação química de grande interesse para as indústrias e centros acadêmicos devido à formação de uma variedade de produtos químicos e farmacêuticos. Um desses produtos é o diol que é utilizado como matéria prima na produção de fragrâncias, cosméticos, tintas, inseticidas, polímeros, adesivos e mais recentemente na produção de polímeros biodegradáveis. Nos processos industriais de produção dos dióis, o material de partida geralmente é um ácido dicarboxílico que é convertido em éster para, em seguida, passar pela etapa de hidrogenação. Dentre os dióis, o 1,6-hexanodiol ou 1,6-hexilenoglicol é obtido através da hidrogenação catalítica do éster adípico e de seus respectivos ésteres, Equação 1.



O 1,6-hexanodiol é usado na produção de poliésteres, elastômeros poliuretanos, adesivos e plastificantes poliméricos com o objetivo de aumentar a estabilidade hidrolítica, flexibilidade, boa aderência e dureza superficial. Na produção de poliuretanos, o 1,6-hexanodiol contribui para a resistência à hidrólise, boa propriedade mecânica e baixa temperatura de transição vítrea. Na produção de poliéster contribui para o equilíbrio entre a flexibilidade e dureza de superficie melhorando a resistência ao impacto (BASF, 2009).

Esse composto é produzido industrialmente por empresas como a Basf, Bayer e Ube em condições de reação onde as faixas de temperatura e pressão variam de 170 a 240 °C e de 150 a 300 atm, respectivamente (TOBA *et al*, 1999). Normalmente, pressões e temperaturas muito altas, além de não serem economicamente viáveis acabam levando à formação de vários subprodutos. Os catalisadores convencionalmente empregados nos processos industriais para a obtenção de dióis são constituídos de crometo de cobre ou zinco (TUREK e TRIMM, 1994), dióxido de rutênio e rutênio-carbono (CARNAHAN *et al*, 1955). No entanto, catalisadores baseados em cobre são vulneráveis a ácidos carboxílicos tornando-se inativos havendo a necessidade de converter esses ácidos em seus ésteres antes do contato com o catalisador.

1

A síntese de di-álcoois a partir da hidrogenação de ácidos dicaboxílicos é muito complexa devido à baixa reatividade do grupo carbonila, bem como à formação de produtos secundários resultantes de reações paralelas. A produção do 1,6-hexanodiol a partir do adipato de dimetila leva também à formação de outros produtos como ε-caprolactona, caproato de metila e éster monometílico do ácido adípico. Além desses, ocorre a formação de ácido capróico, oxepano e 1,6-hexanol decorrentes de reações paralelas como hidrogenólise e ciclização.

Produtos como a caprolactona e o éster monometílico do ácido adípico também apresentam ampla aplicação industrial sendo que a primeira é utilizada como matéria-prima para a fabricação de poliéteres termoplásticos e o segundo como lubrificante e como plastificante na fabricação de PVC (ULLMANN, 1986).

Na Figura 1.1 é apresentado um esquema reacional de hidrogenação do adipato de dimetila que mostra a formação desses outros produtos evidenciando a dificuldade na produção do 1,6-hexanodiol seletivamente.

Dessa forma, a produção de 1,6-hexanodiol requer a utilização de catalisadores específicos, que minimizem a formação de produtos secundários ao mesmo tempo em que permitam operar sob condições mais brandas de pressão e temperatura e, nesse contexto, a catálise heterogênea é uma alternativa promissora. Os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens em relação ao uso de catalisadores homogêneos, principalmente devido ao tempo de vida útil, alta atividade catalítica, resistência a temperaturas elevadas de reação, estabilidade mecânica, facilidade na separação dos produtos e por ser de fácil reutilização (PIRKANNIEMI e SILLANPAA, 2006). Nesse estudo serão utilizados catalisadores de rutênio suportado em titânia (TiO₂), além de aditivos que contribuem para um aumento na atividade e seletividade do catalisador. O uso desses catalisadores é uma alternativa muito interessante, pois devido ao custo elevado do rutênio, uma redução na quantidade a ser utilizada é economicamente vantajosa, além disso, o uso de suportes contribui para aumentar a área superficial do material catalítico, a estabilidade térmica e química, o tempo de vida útil e diminuir sinterização. Os catalisadores foram preparados através do método de impregnação devido à sua facilidade de manipulação durante a etapa de preparação e devido ao bom desempenho catalítico na hidrogenação de compostos polifuncionais.



Figura 1.1: Esquema reacional de hidrogenação do adipato de dimetila

1. Revisão Bibliográfica

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos suportados que sejam ativos e seletivos para a reação de hidrogenação de ésteres não é muito simples devido à existência de vários fatores que podem afetar a atividade e a seletividade do catalisador. Esses fatores estão relacionados com a escolha do metal e do suporte, do metal precursor, dos métodos de preparação e ativação e das condições de reação (ARVELA *et al*, 2005).

A reação de hidrogenação de ésteres também é chamada de hidrogenólise, pois é necessário que ocorra a ruptura da ligação C-O ou O-R antes da adição de hidrogênio, sendo assim, a seletividade depende do local onde ocorre a quebra da ligação. Além disso, os ésteres apresentam baixa reatividade, pois o grupo C=O é pouco polarizável e há impedimento estérico devido a proximidade do grupamento alquila ao C=O, justificando a necessidade de elevadas pressões de hidrogênio.

Os catalisadores heterogêneos usados em reações de hidrogenação geralmente são constituídos de um metal suportado em um carregador ou suporte, sendo que o metal deve apresentar habilidade em adsorver o hidrogênio molecular fazendo com que a reação de hidrogenação seja possível. O suporte deve ser capaz de dispersar o metal na forma de pequenas partículas aumentando a área superficial específica do catalisador e a sua resistência às elevadas temperaturas de reação. Além disso, os efeitos eletrônicos, que são diferentes para cada metal e as propriedades geométricas das partículas do metal podem afetar a atividade e seletividade. As propriedades eletrônicas do metal ativo podem ser modificadas através do uso de um promotor podendo ser um suporte não inerte, um segundo metal (sendo chamados de catalisadores bimetálicos), um óxido ou outro aditivo que é capaz de causar mudanças na estrutura geométrica e eletrônica da superfície do metal ativo. Os suportes podem ser inertes ou apresentar propriedades básicas ou ácidas. Além disso, os suportes inertes podem formar ligas com o metal ativo (ARVELA *et al*, 2005).

A revisão bibliográfica apresentada nesse capítulo, a princípio, irá justificar a escolha do Ru como metal ativo, do suporte, da proporção mássica promotor/aditivo utilizada no preparo dos catalisadores, do método de preparação e das condições de ativação dos catalisadores. A seguir serão apresentados alguns trabalhos sobre catalisadores bimetálicos.

1.1 – Seleção do metal ativo, do suporte e das condições de preparação do catalisador

Diferenças nas propriedades geométricas e eletrônicas dos metais podem afetar a atividade e a seletividade da reação de hidrogenação influenciando não apenas a superfície de reação, mas também a adsorção, sendo este um pré-requisito de qualquer reação com catalisadores heterogêneos. Os metais de transição, que são usados em catálise, apresentam orbitais *d* completos e parcialmente completos. Quando o orbital *d* está completo o metal apresenta uma baixa atividade catalítica, como é o caso da prata, do ouro e do cobre, quando se encontram no estado metálico, pois a densidade eletrônica intersticial desses metais é baixa sendo difícil de formarem ligações não apresentando adsorção. No entanto, a estrutura eletrônica do metal pode ser alterada aumentando a interação do metal com o suporte, mudando o tamanho das partículas ou através da adição de um segundo metal que pode levar, por exemplo, à formação de ligas (ARVELA *et al*, 2005).

Geralmente, a hidrogenação de moléculas contendo grupamento carbonílico é realizada em presença de catalisadores suportados à base de metais do grupo 8 como o Ru e o Os, do grupo 9 como o Co, Rh e Ir, e do grupo 10 como Pt, Ni e Cd sendo que a seletividade ao ataque da ligação carbonila varia para cada metal. A escolha do catalisador Ru fundamentou-se em trabalhos de hidrogenação do adipato de dimetila e de compostos carbonílicos insaturados realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

A hidrogenação de compostos carbonílicos insaturados para a obtenção de álcoois insaturados é dificultada, pois a hidrogenação da ligação C=C é mais rápida do que a ligação C=O. Mendes *et al* (2001), estudaram a hidrogenação do ácido oléico utilizando catalisadores de RuSn/TiO₂ preparado pelo método de impregnação e RuSn/Al₂O₃ pelo método sol-gel. A hidrogenação por catalisadores monometálicos de Ru levou principalmente à formação de ácido esteárico saturado, no qual é conseqüentemente hidrogenado para a formação de álcool estearílico sendo que o catalisadores bimetálicos de RuSn levou a supressão quase total da hidrogenação por catalisadores bimetálicos de RuSn levou a supressão quase total da hidrogenação da ligação olefínica favorecendo a hidrogenação da ligação C=O, levando a formação seletiva de álcoois insaturados.

Apesar da quantidade de dados disponíveis sobre os efeitos do suporte e de promotores na hidrogenação do C=O por metais nobres, existem poucos resultados sobre a possibilidade de combinar esses efeitos nas reações de hidrogenação. Silva et al (1996) estudaram a hidrogenação do cinnamaldeído por catalisadores bimetálicos baseados em platina. Foi observado que o efeito do suporte (TiO_2) pode ser combinado com o efeito bimetálico para obter catalisadores baseados em Pt com altas atividades e seletividades ao álcool insaturado. À seguir, como já relatado, Mendes et al (2001) obtiveram melhores resultados usando o catalisador bimetálico RuSn suportado em titânia na hidrogenação do ácido oleico. Esses resultados foram, contudo, isolados e não foram feitas análises sobre o efeito combinado dos promotores e dos suportes na reação de hidrogenação. Silva et al (2003) estudaram a hidrogenação do citral por catalisadores de RuSn suportado em diferentes suportes (alumina e titânia), diferentes proporções Sn/Ru e diferentes temperaturas de redução para um melhor entendimento desses efeitos. Foi observado que o catalisador monometálico Ru/TiO2 reduzido a 400°C apresentou menor atividade na hidrogenação do citral e maiores seletividades aos alcoóis insaturados que os catalisadores Ru/Al₂O₃ e o Ru/TiO₂ reduzidos a 250°C. Como será visto a seguir, isso de deve ao efeito SMSI que contribui para a formação de sítios ativos para a seletividade na hidrogenação da ligação C=O. A adição de Sn levou a mudanças consideráveis no comportamento catalítico. O efeito da titânia na atividade e seletividade do catalisador RuSn/TiO₂ para a hidrogenação do citral foi dominante para $Sn/(Sn+Ru) \leq 0,1$, assim a temperatura de redução apresentou um efeito pronunciado nesses catalisadores. Para valores altos de razão atômica Sn/Ru o comportamento dos catalisadores de RuSn/TiO₂ se tornaram praticamente independentes da temperatura de redução, sugerindo o recobrimento preferencial do Ru⁰ por espécies de Sn que pode dificultar a migração das espécies TiO_x ou suas interações com o Ru⁰. A combinação dos efeitos bimetálicos e do suporte produzem catalisadores de Ru altamente ativos na hidrogenação do C=O.

Com base nos trabalhos de hidrogenação de compostos carbonílicos insaturados iniciou-se os estudos sobre a hidrogenação do adipato de dimetila objetivando a formação do 1,6-hexanodiol, porém para este caso a seletividade está relacionada com a ruptura das ligações C-O e O-R, sendo que ruptura da primeira resulta na formação de álcoois. Santos *et al* (2004) estudaram a hidrogenação do adipato de dimetila utilizando catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em alumina pelo método de impregnação. Primeiramente, foi avaliado o comportamento de catalisadores à base de Pd, Pt, Rh e Ru suportados em alumina, sendo que o

Ru apresentou maior atividade com menor ocorrência de reações laterais (Figura 1.2). Esta alta atividade global mostrada pelo sistema levou basicamente à formação do éster monometílico do ácido adípico. Todos esses catalisadores foram não seletivos a formação do 1,6-hexanodiol.



Figura 1.2: Atividade dos catalisadores suportados em alumina (SANTOS et al, 2004).

Com base nos resultados de atividade, o catalisador Ru/Al₂O₃ foi utilizado na avaliação dos efeitos provocados pela adição de um segundo metal, um promotor, na hidrogenação do adipato de dimetila na tentativa de melhorar a seletividade ao produto desejado. A adição de promotores diminuiu a atividade dos sistemas comparando-se com o catalisador monometálico. Segundo os autores, isso se deve a um possível recobrimento da superfície de Ru por óxidos não ativos dos aditivos (Figura 1.3). Por outro lado, a seletividade da reação foi substancialmente melhorada.



Figura 1.3: Consumo de adipato de dimetila (ADM) durante a reação em presença de Ru/Al₂O₃ com promotores (SANTOS *et al*, 2004).

Observou-se que houve formação de 1,6-hexanodiol sendo que o sistema RuSn/Al₂O₃ apresentou maior seletividade na síntese desse composto. Essas informações revelaram que a seletividade ao diol está intrinsecamente relacionada à presença de aditivos, bem como de sua natureza química. A inclusão de um componente inativo, os aditivos, na superfície de um metal ativo contribui para uma melhor atividade e seletividade. Os aditivos podem alterar as propriedades do catalisador através de diferentes mecanismos, que são resumidos em termos de fatores eletrônicos e geométricos. Normalmente o aumento da seletividade se deve aos aditivos que encontram-se no estado oxidado, sendo capazes de ativar a carbonila. Mizukami *et al* (1997) investigaram o papel do estado de oxidação do estanho e do rutênio na hidrogenação do fenilacetato de etila ao 2-feniletanol (240°C e 80 atm) sobre catalisadores suportados em alumina. Os resultados mostram que o estado de oxidação do Sn influenciou a hidrogenação do

fenilacetato de etila. A conversão e a seletividade foram bastante baixas quando o estado de oxidação do Sn no catalisador foi zero ou quatro. O estado de oxidação ótimo encontrado para a formação do 2-feniletanol foi Sn^{2+} . Isso de deve ao fato de que as espécies de Sn^{2+} atraem e ativam o grupo carboxílico do fenilacetato de etila, e então o hidrogênio ativado pelo Ru^{0} , através da dissociação, migra para o grupo carboxílico produzindo o 2-feniletanol em altos rendimentos (conversões e seletividades maiores que 70% e 84%, respectivamente).

Silva (2004) estudou a influência da natureza do suporte, Al₂O₃ e TiO₂, sobre o desempenho do catalisador bimetálico RuSn bem como a influência da razão Sn/Ru na síntese de 1,6-hexanodiol e concluiu que, para ambos os suportes, a razão Sn/Ru influencia diretamente na atividade global da reação. Silva (2004) também estudou o efeito da temperatura de redução para os catalisadores suportados em titânia na hidrogenação do adipato de dimetila e observou que a formação do 1,6-hexanodiol aumentou significativamente atingindo uma alta seletividade após 15 h de reação, quando o catalisador foi reduzido a 400 °C com razão Sn/Ru igual a 2. O aumento da temperatura de redução foi estudado com o intuito de avaliar os efeitos decorrentes da interação metal-suporte (SMSI) sobre a atividade e seletividade da reação. Esse efeito ocorre quando o catalisador é reduzido a elevadas temperaturas (acima de 300 °C). A titânia, em contato com a fase ativa, pode ser parcialmente reduzida a TiO_x (1,5 < x < 2). Outros óxidos redutíveis como a nióbia e o vanádio também apresentam esse efeito. Silva (2004) notou que houve um decréscimo na atividade global da reação que foi atribuído a um efeito de "decoração" (Figura 1.4), dos sítios de Ru⁰ pelas espécies TiO_x formadas durante o tratamento de redução (TAUSTER et al, 1978). Esse efeito pode reduzir o número de sítios superficiais capazes de adsorver as moléculas de reagentes, porém, a literatura tem demonstrado que a atividade de catalisadores suportados em titânia aumenta a hidrogenação de C=O, o que é atribuído à adsorção das moléculas de C=O na interface entre o catalisador e a camada de TiO_x, sendo o átomo de carbono adsorvido sobre o metal e o oxigênio sobre as moléculas de TiO_x, que são deficientes de oxigênio (AUGUSTINE, 1996), conforme demonstrado na Figura 1.5. Essa interação entre as partículas de metal com as espécies parcialmente reduzidas do suporte obtidas após a redução à 400°C contribui para a ativação da carbonila, ou seja, aumenta a seletividade da reação. Com base nos resultados de Silva (2004) a razão promotor/Ru igual a 2 foi utilizada na preparação dos catalisadores desse trabalho bem como a temperatura de redução de 400°C.



Figura 1.4: Efeito de decoração nas partículas metálicas por espécies TiO_x (AUGUSTINE, 1996).



Figura 1.5: Adsorção de C=O sobre o catalisador metálico suportado em titânia (AUGUSTINE, 1996).

A escolha da titânia como suporte baseou-se em trabalhos anteriores de hidrogenação de derivados carbonílicos como o ácido oléico e o citral, também realizados no LDPC por Mendes *et al* (2001) e Silva *et al* (2003). Os resultados desses trabalhos revelaram que a titânia é um suporte altamente adequado para a produção seletiva de álcoois a partir da hidrogenação de substratos contendo o grupo C=O motivando, assim, mais estudos nessa linha de pesquisa. Segundo os resultados de Fraga (2000) e Figueiredo *et al* (2005) foi possível determinar através de isotermas de adsorção de nitrogênio que a titânia apresenta características de materiais macroporosos ou não porosos, além disso, é constituída de aglomerados de partículas contribuindo para a baixa área superficial observada. Sabe-se que altas áreas superficiais contribuem para uma elevada dispersão metálica no suporte e consequentemente resultam em um material com alta atividade catalítica. No entanto, é encontrado na literatura que catalisadores impregnados em suportes com baixa área superficial resultam em sistemas com resultados interessantes, principalmente em relação à seletividade. Neste caso, sobressaem os suportes que interagem com a fase metálica, como a titânia.

Quanto ao método de preparação de catalisadores, Ishii *et al* (1996) estudaram o efeito do método de preparação do catalisador de RuSn/Al₂O₃ na hidrogenação seletiva do fenilacetato de etila ao correspondente 2-feniletanol. Eles verificaram que os valores de seletividade foram compatíveis para ambos os métodos de preparação, sol-gel ou impregnação, porém, as amostras

impregnadas exibiram os melhores resultados de atividade. Este comportamento foi explicado através de medidas de XPS, as quais, indicaram um maior conteúdo de Sn na superfície dos catalisadores impregnados do que nos sistemas obtidos via sol-gel. Isso porque os metais impregnados no suporte encontram-se próximos a superfície, enquanto que na técnica sol-gel, os componentes estão homogêneamente dispersos no sólido.

Toba *et al* (1999) avaliaram a influência de diferentes métodos de preparação de catalisadores tais como sol-gel, impregnação e combinação de ambos os métodos, nas reações de hidrogenação do ácido adípico. O catalisador obtido através do método de impregnação foi aquele que apresentou maior seletividade. Por esses motivos e devido à facilidade de manipulação ao longo do processo de preparação, os catalisadores desse trabalho foram preparados pelo método de impregnação úmida. Embora muitos autores considerem a técnica solgel como sendo ideal para a produção de álcoois, é uma etapa cara além de envolver etapas bastante complexas e de difícil aplicabilidade sob o ponto de vista industrial.

O método de impregnação para a produção de catalisadores consiste em colocar em contato com o suporte um certo volume da solução contendo o precursor da fase ativa. A seguir o material é seco para se remover o solvente. Existem dois métodos: a impregnação úmida e a seco. Na impregnação úmida, um excesso de solução é utilizada na preparação dos catalisadores e após um período de contato, o excesso de solvente é removido por secagem. Na impregnação a seco, um volume da solução de concentração apropriada é igual ou ligeiramente menor que o volume de poro do suporte. A carga máxima é limitada pela solubilidade do precursor na solução. Para ambos os métodos, a variável de operação é a temperatura, que influencia na solubilidade do precursor, na viscosidade da solução e, como conseqüência, no tempo de impregnação (CAMPANATI *et al*, 2003).

Após a etapa de impregnação, os catalisadores passam pela etapa de calcinação e redução. A calcinação é realizada na presença de ar e a temperaturas maiores do que a utilizada na reação catalítica. Essa etapa é responsável por modificações na natureza e/ou estrutura das fases presentes, estabilização das propriedades mecânicas e modificação da textura através de sinterização (que é a formação de partículas largas a partir de cristais pequenos). Além disso, essa técnica elimina componentes orgânicos, íons voláteis e instáveis e espécies indesejáveis, como o cloro proveniente de precursores metálicos que pode ocasionar o envenenamento dos catalisadores.

As condições de calcinação devem ser apropriadamente escolhidas para se obter fases estáveis nas condições de reação e ao mesmo tempo, evitar ao máximo o fenômeno de sinterização, que apresenta um efeito negativo no desempenho catalítico (CAMPANATI *et al*, 2003). Levando em consideração trabalhos anteriores (SILVA, 2004), a temperatura de calcinação utilizada nesse trabalho foi de 400°C. A seguir, o material é ativado através da redução que consiste em uma etapa na qual o catalisador, na forma oxidada, é convertido ao seu estado metálico ativando-o na sua função hidrogenante.

1.2 – Catalisadores Bimetálicos

As investigações associadas ao papel dos promotores sobre a seletividade de reações de hidrogenação de ácidos dicarboxílicos e os respectivos ésteres são limitadas. Até mesmo na hidrogenação de ácidos e ésteres carboxílicos insaturados, para os quais a literatura é relativamente abundante são poucos os trabalhos que abordam esse estudo.

A seletividade para a formação de alcoóis tem sido associada à transferência de elétrons do metal menos nobre para o mais nobre, à formação ligas e/ou íntimo contato entre os metais. Então o segundo metal pode formar liga com o metal ativo, ou pode estar no estado iônico parcialmente oxidado. A diferença na eletronegatividade entre os dois metais pode contribuir para a polarização da carbonila. Alem disso, efeitos geométricos, como mudanças na dispersão do metal (RECCHIA *et al*, 1999; REYES *et al*, 2001) e decoração do metal principal pelo segundo metal (REYES *et al*, 2003) tem sido observado em sistemas bimetálicos.

É possível encontrar na literatura informações controversas sobre o papel das ligas na hidrogenação quimioseletiva e até sobre catalisadores bimetálicos não seletivos na formação de alcoóis insaturados (SORDELLI *et al*, 1999; COUPÉ *el al*, 2000). A formação de ligas é fortemente influenciada pela seleção do metal precursor e do suporte, do pré-tratamento catalítico assim como pelo método de impregnação (ARVELA *et al*, 2005). A formação de ligas pode resultar em mudanças importantes na atividade e seletividade das reações catalíticas. Mas, ainda é

difícil compreender tais mudanças, pois vários parâmetros devem ser considerados como a segregação da superfície e a termodinâmica na formação dessas ligas. Quando um metal que é ativo em uma determinada reação forma liga com outro metal inativo, dois efeitos devem ser considerados, o já citado efeito geométrico e o efeito eletrônico. O primeiro, com o resultado da formação de ligas, o número de átomos contíguos idênticos claramente diminui e reações catalíticas que requerem grandes grupos de átomos coordenados serão mais prejudicadas do que reações que requerem pequenos grupos. O efeito eletrônico ou efeito ligante refere-se à estrutura eletrônica dos metais que se altera ao formar a liga. Logo, a adsorção e a reatividade do catalisador são alteradas (GARIN, 2004).

Vários catalisadores bimetálicos de rutênio têm sido recentemente estudados em hidrogenação quimioseletiva. A atividade catalítica na hidrogenação do citral diminui com a adição de Cr e Fe ao catalisador monometálico de Ru (BAEZA *et al*, 2001; SILVA *et al*, 2003) considerando que passa por um máximo com o aumento da quantidade de Sn no catalisador de Ru-Sn/TiO₂ (SILVA *et al*, 2003).

Ekou *et al* (2006) avaliaram a influência de Ge como aditivo em catalisadores de Rh/TiO₂ e Pt/TiO₂, bem como a influência da temperatura de redução na hidrogenação do citral. Essa molécula apresenta várias insaturações além do C=O, mas a hidrogenação do C=C é termodinamicamente mais favorável do que a hidrogenação da carbonila. O estudo demonstrou que a adição de germânio modificou fortemente as propriedades catalíticas dos catalisadores e que a seletividade para a hidrogenação do C=O, levando à formação de álcoois insaturados, é função da proporção de germânio. Para baixas quantidades de germânio, foi possível combinar os efeitos bimetálicos e SMSI na alta seletividade para a formação dos álcools. Para altas quantidades de germânio, o efeito bimetálico foi predominante e também demonstrou alta seletividade para a formação de álcool. Para ambos os catalisadores utilizados, também foi observado que o aumento da temperatura de redução conduziu os sistemas a apresentar maiores seletividades e um pequeno decréscimo nas atividades. No entanto, o efeito SMSI pode contribuir, em alguns casos, para um aumento tanto na seletividade como na conversão, como observado com Pt/TiO₂ para a hidrogenação do crotonaldeído (VANNICE e SEN, 1989). Foi observado que para baixas quantidades de Ge a maior seletividade foi obtida após redução a 500 °C onde os efeitos SMSI e bimetalicos ocorrem. Nesse caso, tanto o Ge oxidado quanto as espécies TiO_(2-x) participaram da ativação do C=O. No entanto, altas quantidades de Ge aliadas a redução à 500°C conduziram a baixas seletividades aos álcoois insaturados, quando comparados com àquelas obtidas após redução a 300°C.

Reyes *et al* (2002) estudaram o efeito de aditivos (Fe e Ge) em Ir/TiO₂ e Ir/SiO₂ na hidrogenação do citral bem como a influência da temperatura de redução no comportamento do catalisador. A presença de espécies iônicas, como os promotores ou espécies geradas através da redução do suporte a altas temperaturas (TiO_x) contribuiu para uma boa atividade e alta seletividade na hidrogenação do C=O. Isso foi justificado pela presença de espécies positivamente carregadas (Fe³⁺, Ge⁴⁺) que em íntimo contato com Ir são responsáveis pela polarização da ligação C=O. Foi observado que a incorporação de Fe ou Ge aos catalisadores resultou em um decréscimo na quimissorção de H₂, o que pode ser atribuído a um recobrimento parcial no metal ativo por óxidos de Fe₂O₃ e GeO₂ sem causar mudanças no tamanho da partícula.

Como continuidade do trabalho, Reyes *et al* (2003) investigaram a influência da temperatura de redução e a razão atômica Fe/Ir nas propriedades catalíticas. O catalisador foi preparado através do método de impregnação de uma solução de FeCl₃ no catalisador monometálico Ir/TiO₂ pré-reduzido. Em catalisadores reduzidos a baixas temperaturas (200°C), a incorporação de Fe levou a um aumento na atividade, atingindo um máximo de conversão quando a razão atômica Fe/Ir foi igual a 1 e decresceu para maiores proporções de ferro. Catalisadores reduzidos a altas temperaturas (500°C) exibiram uma tendência diferente. A atividade catalítica diminuiu continuamente com a incorporação do ferro. No entanto, todos os resultados de quimissorção e de MEV, foi observado que o irídio está altamente disperso. Quanto maior era a razão Fe/Ir menor a quantidade de hidrogênio quimissorvido, devido ao recobrimento partcial de Ir pelas espécies oxidadas do Fe. Ao comparar os resultados de quimissorção entre FeIr/TiO₂ reduzidos à baixa temperatura e FeIr/TiO₂ reduzidos à altas temperaturas observou-se que a adsorção de hidrogênio foi menor no segundo devido ao recobrimento do Ir pelas espécies de TiO_x.

Masalska (2008) preparou catalisadores de RuNi suportados em zeólitas para hidrogenação de compostos aromáticos. Comparando-se os catalisadores que contém apenas NiO ou RuO₂ com os catalisadores que apresentam ambos os metais ativos, observou-se um aumento na atividade catalítica do níquel, o que foi atribuído ao efeito sinérgico desses dois metais. Esse aumento na atividade catalítica se deve não apenas à presença de Ru no catalisador de Ni, mas à interação Ru-Ni que resulta em um aumento na redutibilidade do NiO. O autor relatou que o rutênio reduz primeiro que o níquel e por isso acaba favorecendo a redução de NiO por meio do efeito *spillover*. Os resultados de TPR indicam que NiO e RuO₂ encontram-se separados na superfície.

Srebowata *et al* (2007) prepararam catalisadores monometálicos e bimetálicos de Ru e Ni suportados em sílica (área superficial BET de 271 m²/g) por método de impregnação a seco. Foi mencionado, mais uma vez que Ni-Ru constituem um sistema sólido praticamente imiscível contendo duas fases ricas em Ni e Ru separadas. Por outro lado, a baixa entalpia de sublimação (e energia de superfície) do níquel comparado com o rutênio sugere a segregação do Ni para a camada mais superficial (WILLIANS e NASON, 1974). Os perfis de TPR dos precursores précalcinados mostram que ambos os precursores óxidos são reduzidos independentemente e que o rutênio facilita a redução de níquel.

Um estudo feito por Roder *et al* (1993) sugeriu que no sistema bimetálico Pd/Ag, os átomos de Ag também ficam na superfície na forma segregada ao invés de formar ligas. A alta temperatura de redução pode aumentar a mobilidade dos átomos de Ag da superfície, levando a uma estrutura superficial onde a maioria do Pd está separada por ilhas de Ag.

Outro trabalho enfocando catalisadores a base de Ru e Ni foi realizada por Crisafulli *et al* (2002) na reforma de CO₂ do metano. Os catalisadores RuNi/SiO₂ (sílica gel com área superficial BET de 490 m²/g) e RuNi/zeólita foram preparados pelo método de impregnação úmida. Para o caso do catalisador RuNi/SiO₂ foi constatado melhorias na estabilidade e desempenho catalítico o que foi atribuído ao aumento da dispersão do Ni devido à presença de Ru. Além disso, por meio de estudos de quimissorção de H₂ observou-se que quanto maior a quantidade de Ru, maior o volume de H₂ adsorvido, sugerindo que a dispersão do Ni aumenta com a quantidade de Ru. Os resultados de TPR demonstraram que as amostras bimetálicas de RuNi/SiO₂ apresentaram essencialmente um único pico de redução com um máximo de temperatura que é intermediário entre as correspondentes amostras monometálicas. A redução simultânea mostra que o níquel e o rutênio apresentam boa interação entre si sugerindo a formação de partículas bimetálicas Ni-Ru. A atividade catalítica nas amostras bimetálicas de Ni-Ru/SiO₂ é bem maior do que a soma das

atividades das amostras monometálicas de Ni e Ru correspondentes, assim excluindo que apenas o efeito do aditivo explica o aumento da atividade. Porém, como visto anteriormente, nos estudos realizados por Srebowata *et al* (2007), não foi observado formação de liga Ru-Ni. Essa diferença pode ser resultado do método de preparação que foi diferente para cada caso.

Os resultados de TPR para as amostras suportadas em zeólitas indicaram dois picos de redução para a Ni/zeólita e apenas um pico para Ru/zeólita. Os perfis para as amostras bimetálicas foram constituídos de dois picos não muito bem resolvidos que foi atribuído à redução do rutênio (menor temperatura) e níquel (maior temperatura). Foi proposto que o Ni e o Ru tendem a ser separadamente reduzidos com o efeito da segregação do Ru e Ni na superfície. Mais uma vez atribuiu-se ao Ru a habilidade de ativar o hidrogênio contribuindo para a redução do níquel. O efeito da adição de Ru na atividade da reação é menos evidente nas amostras de zeólita. A atividade do catalisador bimetálico é praticamente a soma das amostras monometálicas de Ni e Ru. Com os resultados de quimissorção, sugeriu-se que a presença de Ru não afetou a dispersão de Ni. Esses metais estão presentes na superfície catalítica, sugerindo que durante a etapa de redução eles tendem a formar agregados metálicos que são essencialmente separados com baixa interação forte metal-suporte dificultando a possibilidade de formação bimetálica (CRISAFULLI *et al*, 2002).

Nos catalisadores RuSn, de acordo com a literatura, o rutênio está presente como Ru⁰ enquanto que o Sn pode existir em três estados de oxidação (predominantemente Sn²⁺ e Sn⁴⁺ e, em menos proporção, como Sn⁰). Acredita-se que existem dois tipos de sítios ativos na superfície de Ru-Sn. O primeiro tipo é baseado na interação do Ru⁰ com Sn=O nos estados de oxidação Sn²⁺ e Sn⁴⁺. Essa interação pode explicar o aumento da dispersão do rutênio. A menor quantidade de Sn⁰ está associada com o segundo tipo de sítio ativo, com a evidência de formação de uma liga (Ru₃-Sn₇) (KLUSON e CERNE, 1995).

Santos *et al* (2005) estudando a hidrogenação do adipato de dimetila por catalisadores de RuSn impregnados em titânia e alumina observaram, através de dados obtidos por espectroscopia Mössbauer, que o estado de oxidação do estanho e as interações estanho-rutênio e estanho-suporte são diferentes de acordo com o suporte. A amostra monometálica de Sn/Al₂O₃ exibiu quatro componentes espectrais sendo que dois foram atribuídos a espécies de Sn⁴⁺ e Sn²⁺, um atribuído à interação do Sn com o suporte (SnAl₂O₅) e o outro Sn²⁺ adsorvido na alumina com ligações à íons hidroxila. No catalisador bimetálico de RuSn/Al₂O₃ também observou-se quatro componentes. Essa amostra apresentou uma distribuição similar à monometálica onde Sn⁴⁺, Sn²⁺ e SnAl₂O₅ podem ser identificados. O quarto componente foi atribuído às espécies de Ru-Sn descritas na literatura (STIEVANO *et al*, 1999) como sendo oxigênio ligado ao Sn com ligações intermetálicas entre rutênio e estanho. A análise do catalisador Sn/TiO₂ revelou diferentes interações metal-metal e metal-suporte. Foram observadas as espécies Sn⁴⁺, Sn²⁺ e Sn⁰ (β-Sn) sendo esta predominante. Para a amostra RuSn/TiO₂ foram observadas as mesmas espécies da amostra RuSn/Al₂O₄ além de superfície de Sn e dois compostos intermetálicos de Ru₃Sn₇. A superfície de Sn é geralmente descrita como uma monocamada de Sn metálico coberta por uma superfície de rutênio metálico (STIEVANO *et al*, 1999). Os dois compostos intermetálicos (Ru₃Sn₇-1 e Ru₃Sn₇-2) diferem-se basicamente pela posição em que os átomos de Sn ocupam na estrutura cristalina. Assim, a interação metal-metal é mais favorável quando RuSn estão suportados na titânia. Como as espécies oxidadas de Sn são comuns aos dois catalisadores, a seletividade ao diol foi atribuída a essas espécies, responsáveis pela ativação do C=O.

Outros trabalhos referentes ao estudo da influência de promotores foram realizados. Podemos citar a pesquisa realizada por Figueiredo (2005) que estudou a hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Pt e Pd suportados em alumina, titânia e carvão, investigando a influência de promotores Sn e K. Foi observado que os catalisadores suportados em titânia apresentaram uma maior seletividade, além disso, a adição de Sn aumentou a conversão e a seletividade dos sistemas, resultado também observado nos trabalhos anteriores citados. Concluiu-se que os átomos metálicos seriam responsáveis pela ativação do hidrogênio molecular e espécies oxidadas de Sn ativariam a carbonila.

Deshpande *et al* (1990) estudaram a influência de promotores como Ge, Pb e Sn sobre Ru para a hidrogenação do hexanodecanoato de metila. Novamente, o Sn foi o aditivo que apresentou maior atividade e seletividade ao 1-hexadecanol, enquanto que o Ge exibiu uma conversão e uma seletividade consideravelmente menores e o Pb inibiu totalmente a atividade do catalisador.

Baseado na revisão bibliográfica atribui-se o aumento da seletividade da hidrogenação da carbonila à presença de promotores. Os aditivos seriam responsáveis pela ativação da carbonila

enquanto que os átomos metálicos ativariam o hidrogênio molecular. Toba *et al* (1999) indicaram que o processo de hidrogenação deve ocorrer em três etapas: (a) ativação do grupo carboxílico pelo promotor, (b) ativação do hidrogênio pelo catalisador e (c) migração do hidrogênio ativo para o grupo carboxílico.

1.3 - Influência das fases anatase e rutilo nas reações de hidrogenação

A titânia pode ser encontrada em três formas cristalinas: anatase, que tende a ser mais estável em baixas temperaturas; brookita, que é geralmente encontrada em minerais e apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica; e rutilo, que é estável em altas temperaturas (KONTAPACDEE *et al*, 2007). A anatase pode ser transformada em rutilo quando calcinada a temperaturas próximas de 1010°C (PANPRANOT *et al*, 2006). Cada uma dessas estruturas apresenta propriedades físicas diferentes sugerindo que metais nobres suportados em titânia com diferentes formas cristalinas devem exibir diferentes propriedades catalíticas e físico-químicas. No entanto, não há muitos trabalhos que reportem sobre essas diferenças (LI *et al.*, 2004).

A anatase é mais estável nas temperaturas normalmente utilizadas nos processos catalíticos, por isso é bastante utilizada como suporte. Uma mudança significativa na atividade catalítica ocorre quando o metal suportado em óxido redutível como a titânia é aquecido na presença de hidrogênio em temperaturas relativamente altas, pois resulta na redução parcial da titânia formando espécies denominadas de TiO_x , que podem migrar sobre as partículas de metal recobrindo-as parcialmente. Esse fenômeno pode levar à diminuição da quimissorção de H₂ devido ao bloqueio físico da superfície metálica (REYES *et al*, 2003).

Estudos anteriores têm demonstrado que o rutilo apresenta maior estabilidade térmica e estrutural que a anatase. Por isso, após esses materiais passarem pela etapa de redução a 400°C, os íons Ti^{3+} fixados na superfície da anatase podem se difundir mais facilmente para a superfície do catalisador em relação ao suporte rutilo (LI *et al*, 2004; PANPRANOT *el al*, 2006). Assim, o efeito SMSI deve ocorrer com mais facilidade quando o catalisador está suportado em anatase.

Kontapakdee *et al* (2007) preparou catalisadores de Pd e Pd-Ag suportado em rutilo e anatase para a hidrogenação do acetileno. Observou-se que Pd/TiO₂-anatase apresentou maior

conversão e seletividade ao etileno. No entanto, a adição de Ag ao Pd/TiO₂-anatase resultou em menor seletividade ao etileno enquanto que o contrário ocorreu após a adição de Ag ao Pd/TiO₂-rutilo. Sugeriu-se que a adição do promotor suspendeu o efeito benéfico dos sítios de Ti³⁺ presentes na anatase. Através de análises de ressonância do eletron spin (ESR), que é uma técnica que permite detectar espécies de Ti³⁺ nas partículas de TiO₂, observou-se que apenas a anatase apresentou espécies Ti³⁺ demonstrando que Ti⁴⁺ é mais difícil de sofrer redução no rutilo devido a essa forma cristalina ser mais estável termodinamicamente e estruturalmente.

Rizhi *et al* (2006) estudaram catalisadores de Ni suportado em titânia rutilo e anatase na hidrogenação de p-nitrofenol com o objetivo de verificar o efeito da estrutura da titânia para essa reação. Foram preparados catalisadores com diversas proporções de níquel e verificou-se, através de estudos de DRX, que o rutilo apresentou melhor dispersão do metal ativo no suporte sugerindo que a estrutura da titânia apresenta uma forte influência na dispersão do metal ativo. Nos resultados catalíticos, observou-se que quanto maior a dispersão do níquel, menor é o tamanho da partícula e menor é a atividade catalítica. De acordo com os resultados de TPR, foi concluído que a forte interação metal-suporte para o níquel suportado em rutilo, faz com que a redução do níquel seja mais difícil se comparado com o níquel suportado na anatase e como resultado, a quantidade de níquel no estado metálico quando suportado no rutilo é menor do que na anatase.

Esse trabalho tem, por objetivo, estudar a influência da adição de promotores ao catalisador Ru/TiO₂ utilizado na síntese do 1,6-hexanodiol a partir da hidrogenação do adipato de dimetila. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida e caracterizados por BET, DRX, TGA e TPR para uma melhor compreensão das propriedades físicas e suas influências na reação de hidrogenação estudada. Os catalisadores foram promovidos por Fe, Sn, Ni e Ge, além disso, foi avaliada a influência das fases rutilo (TiO₂-R) e anatase (TiO₂-A).

2. Técnicas Experimentais

2.1- Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores bimetálicos foram preparados pelo método de co-impregnação em suspensões aquosas de modo a obter um catalisador com teor nominal de 2% em massa de Ru e 4,7% em massa do promotor (Tabela 2.1). Esse método consiste em dissolver dois sais metálicos em uma mesma solução de um determinado solvente e, posteriormente colocar esta solução em contato com o suporte umedecido em um evaporador rotativo, com banho a 60°C e vácuo durante 5 h. A seguir, o material foi seco em estufa por um período de 12 h, à temperatura de 60°C. O suporte utilizado foi a titânia (Synth e Aldrich, triturada e peneirada na fração média de 0,045 mm) e os sais precursores foram: RuCl₃.xH₂O (99%) – Aldrich, Fe(NO₃)₃.9H₂O (98+%) – Aldrich, SnCl₂.2H₂O (98%) – Aldrich, Ni(NO₃)₂.6H₂O (99%) – Ecibra e GeCl₂ (99%) – Aldrich.

Os catalisadores monometálicos foram preparados pelo método de impregnação adicionando ao suporte a solução contendo o sal do precursor (Tabela 2.1).

A impregnação dos catalisadores que continham germânio não foi realizada em meio aquoso, pois o precursor GeCl₄ (que é líquido) não é solúvel em água. Assim, o solvente utilizado foi o éter etílico.

A quantidade de água presente no precursor RuCl₃.xH₂O foi estimada a partir da análise termogravimétrica (seção 3.4.1) e assim foi possível calcular a massa necessária de precursor para obter 2% em massa de rutênio.

Para a ativação, os catalisadores foram previamente calcinados a 400 °C sob fluxo de ar sintético e com uma vazão de 50 mL/min por 4 h e reduzidos sob fluxo de hidrogênio, com uma taxa de aquecimento de 50 °C/h e manutenção da temperatura final de 400 °C por 2 h. (SANTOS, 1999). A redução e a calcinação foram realizadas em uma célula de vidro ou de quartzo na qual há uma placa porosa de vidro sinterizado, onde foi colocado o catalisador, e em suas extremidades há adaptações para entrada e saída de gás (Figura 2.1).



Figura 2.1: Equipamento usado para os tratamentos térmicos

Catalisadores	Ru (% massa)	Aditivos (% massa)
RuSn/TiO ₂ -R	2	4,7
RuFe/ TiO ₂ -R	2	4,7
RuNi/ TiO ₂ -R	2	4,7
RuGe/TiO ₂ -A	2	4,7
RuSn/TiO ₂ -A	2	4,7
RuFe/TiO ₂ -A	2	4,7
Ru/TiO ₂ -R	2	-
Sn/TiO ₂ -R	-	4,7
Fe/TiO ₂ -R	-	4,7
Ni/TiO ₂ -R	-	4,7
Ru/ TiO ₂ -A	2	-
Sn/TiO ₂ -A	-	4,7
Fe/TiO ₂ -A	-	4,7
Ge/ TiO ₂ -A	-	4,7

Tabela 2.1- Catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em titânia.

Titânia fase cristalina anatase = TiO_2 -A; Titânia fase cristalina rutilo = TiO_2 -R
2.2- Caracterizações dos Catalisadores

A caracterização físico-química dos sistemas catalíticos e a avaliação de características estruturais dos sólidos, como constituição das fases, a dispersão metálica, redutibilidade das espécies foram avaliadas pelas seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA), redução à temperatura programada (TPR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2.2.1- Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é um método de caracterização que possibilita obter informações sobre a estrutura do suporte, composição dos materiais cristalinos, identificação das fases e determinação do tamanho das partículas. É uma das técnicas mais indicadas na identificação de fases cristalinas presentes em catalisadores heterogêneos. Isso é possível, porque os cristais são formados por átomos que são separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de ondas dos raios X (ALBERS, 2008).

Na análise faz-se a varredura da amostra com variação contínua do ângulo de incidência do feixe monocromático de raios X e este interage com os átomos presentes originando o fenômeno de difração. Quando os átomos recebem um feixe de radiação de comprimento λ e sob um ângulo de incidência θ , eles se difratam em várias direções, sendo que em algumas dessas direções ocorre formação de interferências construtivas (ALBERS, 2008; SILVA, 2000). Esses feixes são detectados e os resultados são fornecidos em um difratograma (Figura 2.2) que relaciona a intensidade do sinal refletido pela amostra em função do ângulo de incidência da radiação.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 2), que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originam:

$$n\lambda = 2d \, \mathrm{sen}\theta$$
 (2)

d = distância interplanar (Å)

- θ = ângulo de incidência do feixe de difração
- n = número inteiro de comprimento de onda (ordem de difração)
- λ = comprimento de onda (Å)

Essa técnica apresenta algumas vantagens como simplicidade e rapidez do método, possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e confiabilidade dos resultados obtidos já que o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina.



Figura 2.2: Difratograma de um material com características cristalinas e de um material amorfo.

As análises foram realizadas em um equipamento X'Perts, da Phillips, utilizando uma tensão de 40 kV e uma corrente de 40 mA. A faixa de ângulo variou de 10 a 100° com velocidade de varredura de 0,02°/s no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ UNICAMP.

2.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização que determina o tamanho das partículas, a morfologia das partículas suportadas além de fornecer informações sobre a composição química por meio da análise da energia de raios X produzida pela interação

dos elétrons com a matéria. Esse equipamento fornece informações em detalhes, pois é capaz de produzir imagens de alta ampliação e alta resolução (UFOP, 2008).

O principio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio através da aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Esses feixes interagem com a superfície da amostra gerando vários sinais como, raios x, fótons de fluorescência de raios X, elétrons transmitidos, elétrons difratados, elétrons secundários, elétrons de Auger e outros. Essas emissões são captadas fornecendo informações, tais como composição cristalográfica e topografia da superfície.

Ao microscópio de varredura pode ser acoplado o sistema de EDS ou EDX (Energy-Dispersive electron probe X-ray analysis), que possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios x característicos (DUARTE, 2003). Quando o feixe de elétrons incide sobre o material, elétrons internos são removidos, e ocorrem decaimentos para preencher as lacunas formadas. Após retornarem para a sua posição inicial, liberam a energia adquirida que é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector mede a energia desse elétron, sendo assim, possível determinar que elementos químicos estão presentes na amostra, já que os elétrons de cada átomo apresentam energias distintas (DUARTE, 2003).

O limite de detecção dessa técnica é da ordem de 1%. Uma das desvantagens do sistema EDS é a limitação da análise pelo Z médio da região ionizada, pois somente os elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados por esta técnica. E uma das vantagens do uso do MEV-EDS é a rapidez e facilidade na preparação das amostras. (DUARTE, 2003). Esse equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos.

A MEV foi realizada em microscópio Leica-Zeiss LEO 440, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia composto por Si(Li) com janela de Be, Oxford 7060. Foram realizadas análises de EDS com mapeamento elementar, no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ-UNICAMP.

Os minerais não condutores de corrente elétrica para que possam ser analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na deposição, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (ouro, paládio ou carbono) sobre a superfície do mineral, possibilitando a condução de corrente elétrica (DUARTE, 2003). Sendo assim, a etapa

inicial da análise foi a deposição de ouro na superfície das amostras, sob vácuo durante 180 s, obtendo uma espessura de 92 Å. As amostras foram então transferidas para um porta-amostras do microscópio onde são bombardeadas por feixes de elétrons que interagem com os átomos do sólido. Os elétrons secundários são direcionados a formar a imagem da superfície e, as emissões de raios X, para análise elementar.

2.2.3 – Área superficial específica (BET)

A área superficial específica de um sólido pode ser medida por fisissorção. A fisissorção é uma adsorção que envolve interações de van der Waals e ocorre quando um gás (adsortivo), é colocado em contato com um sólido (adsorvente) e é a base da técnica de BET que é comumente utilizada para a medição da área superficial dos sólidos.

A massa do material a ser analisado é colocada em um tubo de volume conhecido e aquecido a vácuo para a remoção de gases. O tubo da amostra e o tubo padrão de mesmo volume são resfriados até a temperatura de nitrogênio liquido (-196 °C) e uma quantidade conhecida de gás nitrogênio é introduzida nos tubos resfriados. Após o equilíbrio, a pressão é medida e a seqüência repetida com sucessivos pulsos de nitrogênio. Conhecendo o volume do sistema, a temperatura e a quantidade de nitrogênio adicionada em cada pulso, a quantidade de nitrogênio adsorvida pode ser calculada.

Em um gráfico de volume adsorvido *versus* p/p_0 (p = pressão, p_0 = pressão de saturação) a adsorção obedece a equação de Langmuir em pressões baixas (Equação 3).

$$\frac{V}{V_{M}} = \frac{K(p/p_{0})}{[1 + K(p/p_{0})]}$$
(3)

 V_M = volume da monocamada

K = constante

No entanto, acima de $p/p_0 = 0,1$, a adsorção em multicamadas se torna importante. Um modelo teórico para descrever esse tipo de processo de adsorção foi descrito por Brunauer, Emmett e Teller, que formularam a equação de BET (Equação 4) (SATTERFIELD, 1980).

$$\frac{V}{V_M} = \frac{cp}{\left[p_0 - p\right]\left[1 + (c - 1)p / p_0\right]}$$
(4)

c: calor de adsorção e condensação.

É difícil de se determinar V_M por meio da equação acima. Então, outro método foi desenvolvido transformando a equação 3 em uma equação linear (Equação 5) (SATTERFIELD, 1980).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C - 1)}{C.V_m} \cdot (p / p_0)$$
(5)

 P_0 = pressão de saturação do gás;

P = pressão do gás na temperatura do experimento;

V = volume de gás adsorvido a pressão P;

 V_m = volume de gás correspondente à monocamada;

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

Experimentalmente, pode-se variar a pressão P e obter os correspondentes valores de V. Desta forma, é possível construir um gráfico $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ em função de P, ou P/P₀, e assim obter uma

equação da reta y = a.x + b que apresenta as relações abaixo:

$$a = \frac{(C-1)}{V_m C} \tag{6}$$

$$b = \frac{1}{V_m C} \tag{7}$$

$$V_m = \frac{1}{S+1} \tag{8}$$

Então, determina-se a constante V_m e, o número de moléculas adsorvidas na monocamada (N_m) é obtido facilmente pela equação dos gases ideais. A área superficial é obtida por:

$$S_g = S_m . N_m \tag{9}$$

Onde,

 $S_g =$ área superficial específica.

 S_m = área ocupada por uma molécula de gás na monocamada, que para o N₂ é 16, 2 Å².

 N_m = número de moléculas adsorvidas na monocamada.

O objetivo principal da equação de BET é descrever as isotermas do tipo II.

Muitas pesquisas utilizam o método de BET para a determinar a área superficial específica dos catalisadores, ou seja, a área total (metal + suporte) e a distribuição do tamanho dos poros. Neste trabalho, esse método foi empregado para a determinação da área superficial dos suportes, ou seja, a área acessível para a impregnação dos sais precursores.

Os suportes foram analisados em um aparelho ASAP 2010 da Micromeritics, Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ – UNICAMP.

2.2.4- Análise Termogravimétrica (TGA)

Essa técnica foi empregada com o objetivo de estudar o comportamento do suporte, dos aditivos e do metal ativo com relação à variação de temperatura. Baseia-se na variação da massa de uma determinada amostra em função do aumento linear de temperatura. Assim, através de análises termogravimétricas dos catalisadores pós-impregnados, pode-se obter informações a respeito da temperatura na qual as impurezas originárias da fase de preparação podem ser eliminadas. Além disso, é possível estimar a quantidade de água de cristalização nos precursores hidratados.

A instrumentação necessária inclui basicamente: uma balança termogravimétrica de grande sensibilidade, um forno elétrico para aquecimento da amostra, um programadorcontrolador de temperatura, um sistema pneumático para os gases de tratamento e um sistema de aquisição e tratamento de dados. A massa da amostra é então colocada na balança e as condições de análise são definidas. A seguir, aciona-se o aquecimento e os dados são obtidos de forma on line gerando o termograma em tempo real (perda de massa versus temperatura). As análises foram realizadas em um analisador térmico Netzsch TG 209 do Laboratório de Química da PUC-Campinas. A velocidade de aquecimento foi de 10°C min⁻¹, na faixa de 30 °C a 850°C em atmosfera de oxigênio.

2.2.5- Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redução à temperatura programada (TPR) é uma técnica de baixo custo e muito utilizada para o estudo da redutibilidade de diferentes espécies metálicas ou não presentes em um catalisador. É uma das principais técnicas de caracterização de catalisadores, devido à sua simplicidade operacional e disponibilidade de equipamentos comerciais.

O catalisador é colocado em um reator tubular em contato com um fluxo de mistura gasosa redutora, contendo uma pequena quantidade de gás redutor, geralmente H₂ (<5%) diluído em um gás inerte (nitrogênio ou argônio), e um aumento linear de temperatura. O perfil de redução do material é obtido através da diferença entre a concentração da mistura gasosa na entrada e na saída do reator, medida através de um detector de condutividade térmica (TCD), em função do tempo (SANTEN *et al*, 1993). O reator tubular é posicionado no interior de um forno, que pode ser programado para diferentes condições de temperatura. O TCD é conectado a um computador que através de um software faz a aquisição dos dados.

O perfil de redução obtido é composto de um ou mais picos de consumo de H₂ contendo informações qualitativas a respeito do estado de oxidação das espécies presentes. Também é possível obter informações quantitativas sobre a concentração do componente no catalisador sendo que, qualquer deslocamento na escala de temperatura pode indicar uma possível interação entre metais ou formação de ligas, no caso de catalisadores bimetálicos. Além disso, também é possível avaliar, qualitativamente, as interações fase ativa-suporte, influência das condições de pretratamento às quais o material foi submetido, natureza das espécies precursoras e influência dos aditivos usados como promotores catalíticos (SILVA, 2000).

A análise dos dados obtidos de um catalisador bimetálico é feita em comparação com os resultados do catalisador monometálico, tendo em vista que qualquer deslocamento dos picos na

escala de temperatura pode ser um indício de uma interação metal-metal ou formação de ligas (FIGUEIREDO, 2005).

No presente estudo, as análises de TPR (Chembet 300, Quantachrome) foram realizadas em um reator de quartzo na forma de um tubo em U, um forno elétrico, um programador linear de temperatura, um detector de condutividade térmica, um uma corrente gasosa constituída de uma mistura redutora de 5% $H_2 - 95\%$ N₂, e uma corrente de gás inerte de referência, N₂. A massa utilizada em cada análise foi de 50 mg do catalisador calcinado. O processo de redução foi iniciado pela passagem de uma mistura de gás redutor, com uma vazão de 80 mL/min, a temperatura da análise foi programada para variar de 25 a 950°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises foram realizadas na Universidade Federal de Lavras, no CAPQ (Centro de Análises e Prospecção Química) do Departamento de Química.

2.3- Testes Catalíticos

2.3.1 – Descrição do Equipamento Experimental

A hidrogenação do adipato de dimetila foi realizada em um reator *Parr* de alta pressão, constituído de aço inoxidável 316 com capacidade de 300 mL onde foi colocado o catalisador e o solvente. Esse reator apresenta um eixo de agitação mecânica com regulagem de velocidade e um sistema de alimentação gasosa. Na parte superior do reator há um frasco de aço onde é colocado o reagente e o padrão interno que são injetados no meio reacional por ação de um gás reagente em alta pressão.

O sistema reacional foi acoplado a um módulo controlador de temperatura que, por meio de um termopar instalado dentro do reator, possibilita o controle da temperatura durante a reação. A agitação foi feita por meio de uma hélice de quatro pás em ângulo, atingindo um máximo de 1700 rpm. Esse sistema foi inicialmente purgado três vezes com nitrogênio e, em seguida, com hidrogênio para a retirada total do oxigênio. A coleta das amostras foi efetuada por meio de uma

válvula agulha adaptada com uma placa porosa para a retenção do catalisador. A pressão de hidrogênio foi mantida constante no decorrer da reação através de um tanque pulmão com pressão de H_2 maior que a do reator. A faixa de pressão de operação permitida no reator é de 1 a 50 atm e o limite de temperatura é de 260 °C.

O sistema de alimentação gasosa é composto por um reservatório de alta pressão com capacidade máxima de armazenamento gasoso de 126 atm, uma válvula pneumática que controla manualmente a saída de gás do reservatório e um módulo controlador de pressão. O reservatório possui um tradutor que permite medir a quantidade de gás liberado por monitoramento da queda de pressão durante o teste catalítico.

2.3.2 – Descrição do ensaio catalítico

As reações foram conduzidas em meio líquido, empregando-se 1,4-dioxano como solvente a 250°C e 50 atm de H₂ sob rotação constante de 1500 rpm. A velocidade de agitação foi considerada como suficiente para manter o sistema isento de limitações difusionais. Essas condições reacionais foram estabelecidas através de estudos anteriores realizados por Toba *et al* (1999), exceto a velocidade de agitação, que foi determinada por Silva *et al* (1996). A escolha do solvente foi baseada no fato de que alguns prováveis produtos da reação, como o 1,6-hexanodiol e o ácido adípico serem solúveis no dioxano. Em trabalhos anteriores, vários outros solventes testados, como a água, etanol, butanol, pentanol, e octanol não foram capazes de garantir um meio homogêneo, mesmo sob a temperatura da reação (TOBA *et al*, 1999).

Os reagentes usados nas reações foram: adipato de dimetila (99%) – Aldrich, Tetradecano (99%) – ICN, Dioxano (99,8%) – Merck, Hidrogênio 5.0 analítico (99,999%) – White Martins e Nitrogênio 5.0 analítico (99,999%) – White Martins.

Na Tabela 2.2 são apresentadas as condições reacionais.

Pressão de H ₂	50 atm
Temperatura da reação	255°C
Taxa de agitação	1500 rpm
Massa do catalisador	1,4 g
Concentração do ADM	407 mmol/L
Volume do meio reacional	100 mL
Temperatura de ativação	255°C
Tempo de ativação	60 min
Pressão de H ₂ durante a ativação	50 atm

Tabela 2.2- Condições empregadas nos testes catalíticos

2.3.3 – Análise Cromatográfica

As quantificações dos produtos obtidos em fase líquida foram feitas por cromatografia gasosa em um cromatógrafo HP-6890 equipado com uma coluna capilar (100% polietilenoglicol) de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μ m de espessura de filme. O detector utilizado foi por ionização em chama tendo o N₂ como gás de arraste.

As análises foram realizadas através de curvas de calibração, pelo método do padrão interno. O n-tetradecano foi escolhido como padrão interno por ser inerte na reação e por apresentar excelente separação em relação aos demais compostos presentes na reação.

As condições empregadas na análise cromatográfica foram:

- Coluna: temperatura inicial 93°C por 4,5 min, aquecimento de 43°C/min até 180°C permanecendo por 7 min, 45°C/min até 220°C permanecendo por 7 min e isotérmico a 220°C por 3 min.
- Detector: 300°C, fluxo de H₂ de 30 mL/min, fluxo de ar de 80 mL/min.
- Injetor: volume de injeção de 1,0 µL

A identificação dos produtos desconhecidos foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu CGMS-QP2010. A Figura 2.3 apresenta um cromatograma com os principais produtos obtidos na hidrogenação do adipato de dimetila.



Figura 2.3: Cromatograma dos produtos obtidos por hidrogenação do adipato de dimetila

Foram construídas curvas de calibração para a determinação das concentrações a partir de padrões de elevada pureza para os produtos metanol, hexano, 1-hexanol, ε-caprolactona, 1,6-hexanodiol, ácido capróico e éster monometílico do ácido adípico. A equação da reta e os coeficientes obtidos são apresentados na Equação 10 e na Tabela 2.3.

$$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = a \frac{m_{prod}}{m_{pi}} \tag{10}$$

Produto	Coeficiente Angular	Correlação
Metanol	0,050	0,9945
Hexano	0,3628	0,9974
1-Hexanol	0,3731	0,9968
ε-Caprolactona	0,3783	0,9948
1,6-Hexanodiol	0,3707	0,9954
Ácido Capróico	0,3685	0,9978
Adipato de Dimetila	0,4042	0,9981
Éster Monometílico do Ácido Adípico	0,3555	0,9936

Tabela 2.3- Coeficientes angular e de correlação das curvas analíticas

2.3.4. Expressões utilizadas na Avaliação dos Resultados

A seletividade dos produtos foi calculada através da Equação 11.

$$Selectividade(\%) = \frac{(C_i)_t}{\sum_i^n (C_{produtos})_t} \times 100 \quad (11)$$

onde:

- (C_i)_t é a concentração de um determinado composto em um dado tempo t, em mmol/L
- $\sum_{i}^{n} (C_{produtos})_{t}$ é a soma das concentrações de cada produto encontrado na amostra para o instante *t*, em mmol/L

A fração de adipato de dimetila consumida na reação, ou a conversão de adipato de dimetila para um determinado tempo foi calculada por meio da expressão 11.

$$X_{ADM} = \frac{\left(C_0 - C_t\right)}{C_0} \times 100 \tag{12}$$

onde:

- X_{ADM} =conversão percentual de adipato de dimetila no tempo t, (%);
- C_0 = concentração inicial de adipato de dimetila (mmol/L);
- C_t = concentração de adipato de dimetila no tempo t, (mmol/L).

3- Resultados e Discussão

3.1- Difração de Raios X (DRX)

O uso dessa técnica foi necessário para obter informações sobre a estrutura do suporte e verificar a presença dos materiais impregnados que estejam na forma cristalina.

Através dos difratogramas, foi possível verificar, com base na avaliação das posições das raias de difração, ou seja, através dos ângulos nos quais os feixes de raios x foram difratados da amostra, que a titânia fornecida pela Synth é constituída apenas de fase rutilo (de acordo com os picos característicos em $2\theta = 28$, 36, 42 e 57°) que apresenta uma estrutura tetragonal. Já a titânia da Aldrich é constituída apenas da fase anatase (picos característicos em $2\theta = 25$, 37, 48, 55, 56, 62, 71 e 75°) com estrutura octaédrica (PANPRANOT *et al*, 2006; JONGSOMJIT, *et al*, 2005). Os suportes apresentam alta cristalinidade ao longo da faixa angular estudada mostrada pelos picos definidos no difratograma (Figura 3.1).



Figura 3.1: DRX apenas dos suportes

A correlação desses picos com a estrutura dos sólidos foi realizada mediante comparação com um banco de dados disponível no software X'Pert HightScore.

Verifica-se através das Figuras 3.2 e 3.3 que não foi possível observar sinais da presença Ru e de seus possíveis compostos. Isso sugere que o metal ativo encontra-se na forma de pequenas partículas altamente dispersas na superfície do suporte podendo ser menores que 3-4 nm. Levando em consideração a resolução do difratômetro e a quantidade de metal ativo e de promotores utilizada na impregnação, não houve possibilidade de identificação destas espécies pelo equipamento (SILVA *et al*, 1996; CLAUS *et al*, 1997).



Figura 3.2: DRX das amostras suportadas em TiO₂ com fase rutilo



Figura 3.3: DRX para as amostras suportadas em TiO₂ com fase anatase

3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 3.4 a 3.7 mostram as micrografías do suporte rutilo e dos respectivos catalisadores bimetálicos, enquanto as Figuras 3.8 a 3.11 mostram as micrografías da anatase e dos catalisadores bimetálicos nela suportados.

As micrografias dos suportes revelaram a existência de partículas aglomeradas, sem estrutura definida, o que levou a uma reduzida área superficial, como será visto nos resultados das análises de BET.

Os resultados de micrografías, após a impregnação, revelaram uma estrutura bastante heterogênea constituída de aglomerados de formas irregulares, porém, com a tendência de formar partículas esféricas, resultado também observado em trabalhos anteriores (FIGUEIREDO, 2005). O material impregnado pode estar mais aglomerado por estar mais úmido que os suportes durante a análise.

De acordo com os resultados de EDS, o metal ativo e os promotores encontraram-se bem distribuídos na superfície do suporte.





Figura 3.4: Micrografia de TiO₂ Rutilo



Figura 3.7: Micrografia de Ru-Sn/TiO₂-R



Figura 3.8: Micrografia de TiO₂ Anatase



Figura 3.9: Micrografia de Ru-Sn/TiO₂-A



Figura 3.10: Micrografia de Ru-Ge/TiO₂-A



Figura 3.11: Micrografia de Ru-Fe/TiO₂-A

A Tabela 3.1 mostra a quantidade impregnada, de acordo com os resultados semiquantitativos de EDS. Todos os catalisadores apresentaram uma relação promotor/Ru próxima da esperada (em torno de 2,0).

A impregnação do germânio não foi possível, de acordo com os resultados de MEV e TPR. O precursor GeCl₂, que está no estado líquido, apresenta baixo ponto de ebulição (83°C) e pode ter sido volatilizado durante o procedimento de impregnação que foi realizado sob vácuo.

Catalisador	Ru (%)	Promotor (%)	Promotor/Ru
RuFe/TiO ₂ -R	1,72	3,84	2,23
RuNi/TiO ₂ -R	1,89	3,38	1,79
RuSn/TiO ₂ -R	1,55	3,14	2,02
RuFe/TiO ₂ -A	1,93	4,58	2,37
RuSn/TiO ₂ -A	1,14	2,36	2,07

Tabela 3.1- Resultados de EDS

3.3 – Área superficial específica (BET)

As áreas superficiais dos suportes foram realizadas por meio da avaliação das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas a -195,8 °C. Esses valores estão indicados na Tabela 3.2.

Com base nesses resultados espera-se que a dispersão do metal ativo seja maior quando suportado em titânia com fase rutilo devido à sua maior área superficial. Os resultados de adsorção indicam que a isoterma é do tipo II, de acordo com a classificação de Brunauer. Esse tipo de isoterma é bastante freqüente e representa adsorção física multimolecular em sólidos não porosos.

Suporte	$S_{BET} (m^2 g^{-1})$
TiO ₂ Anatase	9,8
TiO ₂ Rutilo	15,5

Tabela 3.2- Área superficial BET dos suportes

Não foram realizadas análises de BET para os catalisadores, pois, como visto em trabalhos anteriores (FIGUEIREDO, 2005; ALONSO *et al*, 2002), não ocorrem diferenças significativas na área superficial após o processo de impregnação.

3.4 – Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas tiveram como objetivo estudar o comportamento dos catalisadores em relação à perda de massa com a temperatura para avaliar se as condições de calcinação foram apropriadas. Para efeito comparativo, foram realizadas análises termogravimétricas dos sais precursores e dos suportes.

3.4.1 – Sais Precursores

Na Tabela 3.3 estão apresentadas as porcentagens teóricas dos componentes dos precursores.

Com os resultados termogravimétricos, foi possível observar que todos os sais precursores apresentaram perdas de massa continua e rápida, indicando que as espécies removidas interagem com o seu ambiente de forma similar (Silva, 2000).

Precursores	Componentes (% em massa)						
	H ₂ O	Cl	NO ₃	Ru	Sn	Fe	Ni
RuCl ₃ .x H ₂ O	8,78	46,89	-	44,56	-	-	-
SnCl ₂ .2H ₂ O	15,97	31,42	-	-	52,60	-	-
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	40,13	-	46,04	-	-	13,82	-
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	37,17	-	42,65	-	-	-	20,18

Tabela 3.3- Quantidade teórica dos componentes dos precursores

A Figura 3.12 apresenta o resultado da análise termogravimétrica para o sal precursor de rutênio. A primeira perda de massa (8,8%) entre 50 e 200°C pode ser atribuída à perda de água adsorvida e de hidratação. O segundo pico (perda de massa de 61,8%), entre 335 e 500°C indica remoção de cloro presente no sal precursor. Mas é possível que uma parte do rutênio na forma de óxido, RuO₂, esteja saindo com o cloro. É encontrado na literatura que este é volátil e, por isso, pode ser perdido durante a calcinação a altas temperaturas (TAHARA *et al*, 1997). A partir do resultado de perda de massa atribuída à saída de água, foi possível estimar a quantidade da mesma nesse precursor e, a partir disso, estimar a quantidade dos outros componentes presentes. Os cálculos para estimar a quantidade de água está mostrada na equação (13).

$$\frac{18,0x}{18,0x+207,4} = 0,0878$$

$$x = 1,1$$
(13)

Sendo que, 18,0 é o peso molecular da água e 207,4 é o peso molecular de RuCl₃. A partir desse resultado, foi possível calcular a quantidade necessária de precursor para obter 2% em massa de rutênio nos catalisadores estudados.



Figura 3.12: Termograma do RuCl₃.xH₂O

Na Figura 3.13 está apresentado o termograma do sal precursor de SnCl₂.2H₂O sendo possível observar dois picos de perda de água, um a 54°C e outro em 150°C. A perda total de água é de 12,3% estando próximo ao valor teórico de 15,9%. Em 444°C observa-se um pico continuo de perda de massa de 70,3% que se deve à perda de cloro e possivelmente de estanho, pois as quantidades teóricas de Sn e Cl, de acordo com a estequiometria, são, respectivamente 52,6 e 13,4%.



Figura 3.13: Termograma do SnCl₂.2H₂O

Na Figura 3.14 está apresentado o termograma do $Fe(NO_3)_2.9H_2O$. Para esse caso observa-se dois picos de perda de massa. O primeiro pico se deve à perda de uma parte da água (24,3%). Ao segundo pico, que apresentou perda de 58,9%, pode ser atribuída a perda de água de hidratação e nitrato. Observou-se que a massa residual foi de 17,9%, valor este próximo da quantidade teórica de ferro na amostra (13,8%) indicando que não ocorre perda de ferro mesmo a elevadas temperaturas.



Figura 3.14: Termograma do Fe(NO₃)₂.9H₂O

Na Figura 3.15 está apresentado o termograma do Ni(NO₃)₂.6H₂O. Pode-se observar três perdas de massa. A primeira delas, indica a perda de água de hidratação (18,5%). O segundo e o terceiro pico podem estar relacionados à perda de nitrato (55,3%). A massa residual dessa análise foi de 25,1% que é próximo do valor teórico de níquel na amostra (20,2%), podendo-se sugerir que não houve perda do metal.



Figura 3.15: Termograma do Ni(NO₃)₂.6H₂O

3.4.2 – Suportes

Os termogramas obtidos para os suportes apresentaram picos apenas nos instantes iniciais da análise, motivo pelo qual não houve necessidade de apresentá-los. Esses picos podem estar relacionados à eliminação de água adsorvida do ambiente pelo sólido. No restante da análise não é observado nenhum pico significativo, além disso, a perda de massa total é mínima demonstrando que a titânia apresenta estabilidade térmica. As massas residuais do rutilo e anatase foram, respectivamente, 97,5% e 98,8%.

3.4.3 – Catalisadores

As atribuições das perdas de massa dos catalisadores às espécies removidas foram realizadas com base nas curvas de TGA/DTG dos sais precursores e dos suportes.

Na Figura 3.16 está apresentado o termograma do catalisador RuFe/TiO₂-A. É possível observar dois picos de perda de massa. Comparando-se os resultados dessa analise com o

termograma do sal precursor de ferro (Figura 3.11) é possível atribuir à primeira perda de massa (1,1%) à perda de água adsorvida e o segundo pico à perda de nitrato (2,9%).



Figura 3.16: Termograma de RuFe/TiO₂-A

Na Figura 3.17 observa-se que o termograma do catalisador RuSn/TiO₂-A apresenta duas perdas de massa significativas. A primeira perda de massa (1,1%) está relacionada à saída de água adsorvida e de hidratação. A segunda perda de massa (1,5%) relaciona-se à saída de cloreto e apresenta uma perda de massa continua semelhante aos termogramas dos sais precursores.



Figura 3.17: Termograma de RuSn/TiO₂-A

Na figura 3.18 está apresentado o termograma do RuFe/TiO₂-R e é possível observar dois picos de perda de massa. Da mesma forma que o catalisador RuFe/TiO₂-A, a primeira perda de massa (2,7%) está relacionada à saída de água adsorvida pelo sólido e a segunda perda (4,4%) a saída do nitrato. É possível verificar que há uma perda de massa de 0,75% a 381°C. Esse pico não é observado no sal precursor de ferro (Figura 3.11), mas pode estar relacionado à perda de cloreto de acordo com a análise termogravimétrica do RuCl₃.xH₂O.



Figura 3.18: Termograma do RuFe/TiO₂-R

Na Figura 3.19 está apresentado o termograma do catalisador RuSn/TiO₂-R sendo possível observar perdas de massa do inicio da análise até cerca de 400°C. As primeiras perdas de massa podem estar relacionadas à saída água adsorvida e de hidratação que geralmente ocorre até 200°C. Acima dessa temperatura, pode estar ocorrendo perda do cloreto e estanho.



Figura 3.19: Termograma de RuSn/TiO₂-R

Na Figura 3.20, é possível observar que o catalisador RuNi/TiO₂-R apresenta elevada perda de massa do começo da análise até cerca de 120°C (6,0%) que está relacionado a saída de água adsorvida pelo sólido. No decorrer da análise, há uma pequena perda de massa de 2,9% entre 198,3e 297,8°C que pode estar indicando saída de nitrato. Em 259,8°C observa-se outra perda de massa (2,2%) que pode estar relacionada com a saída de cloreto originário do precursor de rutênio.



Figura 3.20: Termograma de RuNi/TiO₂-R

Foram realizadas análises de EDS para os catalisadores suportados em rutilo antes e depois da calcinação a fim de verificar as possíveis perdas de massa após esse tratamento e comparar os resultados com os obtidos por TGA (Tabela 3.4).

valores en /o.					
Precursores	Cl	Ru	Sn	Fe	Ni
RuSn/TiO ₂ -R	2,08	1,41	3,20	-	-
RuSn/TiO ₂ -Rc*	0,29	1,55	3,14	-	-
RuFe/TiO ₂ -R	0,90	1,61	-	3,99	-
RuFe/TiO ₂ -Rc	0,21	1,72	-	3,84	-
RuNi/TiO ₂ -R	1,00	1,13	-	-	3,12
RuNi/TiO ₂ -Rc	0,57	1,89	-	-	3,38

Tabela 3.4- EDS dos catalisadores suportados em rutilo antes e depois da calcinação. Valores em %.

* "c" indica o material calcinado

É possível verificar, de acordo com a Tabela 3.4 que não há perdas de massa do metal ativo e dos promotores. No entanto, observa-se que ocorre perda de cloro após a calcinação e isso está de acordo com os resultados observados por TGA.

Com base nos resultados apresentados, as condições de calcinação utilizadas para o preparo dos catalisadores foram adequadas, já que não houve perdas significativas do metal ativo e dos promotores, apenas remoção de cloro e nitrato. O cloro apresenta um efeito negativo no desempenho de catalisadores diminuindo a capacidade de adsorção de hidrogênio.

3.5 – Redução à Temperatura Programada

O uso dessa técnica teve por objetivo avaliar qualitativamente os efeitos provocados pelo suporte e pelo promotor na redutibilidade do metal ativo. Dependendo da posição dos picos é possível verificar a interação metal-metal, metal ativo-promotor, metal-suporte, avaliar a formação de ligas e analisar os estados de oxidação das espécies.

Numerosos estudos sobre catalisadores bimetálicos de Ru-Fe, Ru-Ni e Ru-Sn podem ser encontrados na literatura, mas a comparação dos resultados de caracterização aqui obtidos com a literatura nem sempre é direta, já que cada autor usa diferentes suportes, métodos de preparação e proporção entre metal ativo e promotor. No entanto, os resultados a seguir apresentados foram comparados com alguns resultados obtidos por outros autores na tentativa de encontrar esclarecimentos quanto à temperatura de redução e a interação entre os metais e o suporte.

Na Figura 3.21 é possível observar que os suportes rutilo e anatase não apresentam picos de redução.



Figura 3.21: Perfis de TPR dos suportes rutilo e anatase

A Figura 3.22 apresenta os perfis de TPR para os catalisadores monometálicos de rutênio suportado em titânia com fase rutilo (R) e fase anatase (A). Observa-se que o rutênio sofre redução em temperaturas ligeiramente mais baixas quando suportado em rutilo. É encontrado na literatura que o rutilo, por ser termodinamicamente mais estável que a anatase, apresenta menor interação metal-suporte (LI *et al*, 2004). Assim, sugere-se que o rutênio apresente maior interação com a anatase do que com o rutilo, o que dificulta a sua redução na anatase.



Figura 3.22: Perfis de TPR de Ru/TiO₂-R e Ru/TiO₂-A.

De acordo com a Figura 3.22 o catalisador de Ru suportado em anatase apresentou apenas um pico de redução entre 175 e 250°C relacionado à redução do RuO₂ a Ru⁰ enquanto que a amostra de Ru suportado em rutilo é constituída de dois picos de redução entre 125 e 242°C também relativos à redução do RuO₂ a Ru⁰ (JINXIANG *et al*, 1988). No caso do rutilo, o primeiro pico pode estar relacionado à redução do rutênio que apresenta uma interação ainda mais fraca com o suporte, demonstrando que o rutilo é responsável por uma interação mais baixa entre metal ativo e suporte comparando-se com a anatase.

De modo geral, os perfis de TPR das amostras bimetálicas são constituídos de dois picos de redução, atribuídos, respectivamente à redução do rutênio e dos promotores, indicando que estariam separados na superfície do suporte. A exceção é do RuSn/TiO₂-R, onde o primeiro pico indica a redução de uma liga formada pelos metais. Observa-se que os promotores são reduzidos em temperaturas menores do que nas amostras monometálicas. Isso se deve à presença do rutênio, que contribui para a ativação do hidrogênio favorecendo a redução dos promotores através do efeito *spillover* (MASALSKA, 2008; CRISAFULLI *et al*, 2002).

Na Figura 3.23 é apresentado o perfil de redução do Ni/TiO₂-R e RuNi/TiO₂. Observa-se que a amostra monometálica apresenta dois picos de redução não totalmente separados indicando que a redução do níquel não ocorre em uma única etapa, o que está de acordo com outros estudos (CRISAFULLI *et al*, 2002). O perfil da amostra bimetálica é constituído de dois picos grandes de

redução (com máximos em 228 e 335°C). O primeiro deles, é atribuído à redução do rutênio, como já mencionado, e o segundo à redução do níquel. Nota-se que a temperatura de redução do rutênio teve um ligeiro aumento com a presença de níquel. Assim, se sugere que o níquel contribuiu para uma melhor dispersão do rutênio no suporte. Com o aumento da dispersão, tem-se uma diminuição no tamanho das partículas de rutênio. Assim, uma maior interação dessas partículas com o suporte é esperada, resultando em temperaturas maiores de redução (HALLER, 1989).

Da mesma forma que Crisafulli *et al* (2002) propuseram, ao analisar amostras de Ru-Ni suportadas em zeólita, que é possível sugerir que Ni e Ru tendem a ser reduzidos separadamente com um efeito de segregação do Ru e do Ni na superfície. No entanto, considerando que Ni reduz em temperaturas menores na presença de Ru é provável que este reduza primeiro e ative o hidrogênio favorecendo a redução do níquel pelo efeito *spillover*. Srebowata *et al* (2007) prepararam catalisadores de Ru-Ni suportado em sílica e verificaram, através de estudos de TPR, que esses metais encontram-se separados na superfície e sofrem redução independentemente. O rutênio, mais uma vez, facilita a redução no níquel. Foi sugerido que Ni-Ru constituem um sistema sólido praticamente imiscível contendo duas fases ricas em Ni e Ru separadas.



Figura 3.23: Perfis de TPR de RuNi/TiO₂-R e Ni/TiO₂-R.

Na amostra de Fe/TiO₂-R (Figura 3.24) a redução teve inicio a partir de 318°C e finalizou por volta de 900°C, sendo possível observar três picos a 453, 568 e 833°C que podem estar

relacionados, respectivamente, à redução de $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ (DECYK, 2005). Reyes *et al* (2003), que trabalharam com catalisadores de Ir-Fe/TiO₂ na hidrogenação do citral, verificaram por meio de análise de TPR, que Fe_2O_3 suportado em titânia é reduzido em duas etapas, em 300 e 563°C. Assim, foi sugerido a redução das seguintes espécies: $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$ e $FeO \rightarrow Fe^0$. Nota-se que a segunda temperatura de redução obtida por Reyes *et al* (2003) é próxima da temperatura obtida nesse trabalho e, na verdade, pode ser atribuída a redução de $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ e não a redução total do oxido, como foi sugerido pelos autores. Os resultados de TPR observados por Reyes et al (2003) foram obtidos até 600°C, razão pela qual os autores não obtiveram a terceira etapa de redução.

No perfil de TPR da amostra de RuFe/TiO₂ observa-se dois picos de redução. O primeiro deles, com máximo de redução em 307° C está relacionado ao Ru que também sofreu redução em temperaturas maiores comparando-se com o perfil de TPR de Ru/TiO₂-R, demonstrando mais uma vez que o promotor auxiliou na dispersão do metal ativo. O segundo pico indica que o processo de redução do Fe neste catalisador ocorreu em uma única etapa e em temperatura menor do que na amostra monometálica indicando que o rutênio, através do efeito *spillover*, contribui para a redução dos óxidos de ferro. Esses estudos permitem concluir que após a etapa de redução a 400°C, apenas uma pequena fração de Fe₂O₃ é reduzida, ou seja, a maior parte encontra-se na forma de oxidada. É possível sugerir, então, que o Fe está depositado no suporte e não se encontra associado com o Ru.



Figura 3.24: Perfis de TPR de RuFe/TiO₂-R e Fe/TiO₂-R.

O perfil de redução da amostra de Sn/TiO₂-R (Figura 3.25) indica apenas um pico em torno de 600°C, atribuído à redução do Sn em uma única etapa (SILVA *et al*, 2003). Na amostra bimetálica RuSn/TiO₂-R observa-se apenas um pico de redução em 253°C indicando que houve interação entre o Sn e o Ru. Neste caso temos a possibilidade de formação de liga, como observado em trabalhos anteriores (SANTOS *et al*, 2005). A redução do rutênio em temperaturas maiores pode ser decorrente tanto da sua interação com o Sn quanto de sua maior dispersão na presença do promotor, como observado nos casos anteriores.



Figura 3.25: Perfis de TPR de RuSn/TiO₂-R e Sn/TiO₂-R.

Na Figura 3.26, onde se tem o perfil de TPR de RuSn suportado em anatase, observa-se que existem dois picos de redução indicando que, para esse caso, não houve formação de ligas. Além disso, o rutênio é reduzido quase na mesma faixa de temperatura da amostra monometálica, diferentemente do que ocorre quando o suporte é o rutilo. Nos catalisadores bimetálicos, é possível que os promotores tenham contribuído para uma maior dispersão do metal ativo no rutilo resultando em uma maior dificuldade na redução do rutênio devido à sua maior interação com o suporte.



Figura 3.26: Perfis de TPR de RuSn/TiO₂-A e Sn/TiO₂-A.

Na Figura 3.27, a amostra Fe/TiO₂-A apresentou redução entre 260°C e 800°C. É possível observar duas etapas de redução, sendo que no segundo pico, que não está muito bem resolvido, pode estar ocorrendo a redução de duas espécies de ferro, $Fe^{2+} e Fe^+ e o primeiro pico pode estar relacionado com a redução do Fe³⁺ à Fe²⁺. Da mesma forma que o Sn suportado em anatase, o ferro está sendo reduzido em temperaturas menores quando comparado com as amostras de Fe e Sn suportado em rutilo. De acordo com os resultados obtidos por Nobile (1989), partículas de ferro quando suportado em rutilo são bem menores do que quando suportado em anatase. Assim, é possível que o Fe e o Sn estejam mais dispersos no rutilo, daí a necessidade de temperaturas maiores para a redução dessas espécies. No perfíl de TPR da amostra de RuFe/TiO₂-A, observase dois picos de redução. O primeiro deles, a 252°C pode estar relacionado à redução do rutênio e à primeira etapa da redução do Fe³⁺, já que a intensidade desse pico está maior quando comparado com a amostra Ru/TiO₂-A. Por isso, não é possível confirmar se houve formação de uma liga entre o Ru e o Fe já que, de acordo com a amostra Fe/TiO₂-A, a primeira etapa de redução do Fe ocorre próximo à temperatura de redução do ferro através do efeito$ *spillover*.



Figura 3.27: Perfis de TPR de RuFe/TiO₂-A e Fe/TiO₂-A.

Na Figura 3.28 está apresentado o perfil de TPR da amostra de Ge/TiO₂-A e RuGe/TiO₂-A. Na amostra bimetálica, observa-se apenas um pico de redução a 235°C que está relacionado à redução no rutênio. Já na amostra monometálica não é possível observar nenhum pico de redução, mas, de acordo com a literatura (EKOU *et al*, 2006), o germânio sofre redução a cerca de 500°C, quando suportado em titânia, indicando que não houve impregnação do Ge no suporte.



Figura 3.28: Perfis de TPR de RuGe/TiO₂-A e Ge/TiO₂-A.

A baixa interação promotor-Ru observada nas amostras bimetálicas, de acordo com os resultados de TPR, pode ser explicada considerando-se que os promotores e o Ru estão sujeitos à forte interação metal-suporte que, de alguma maneira, dificulta a possibilidade de formação de ligas bimetálicas (CRISAFULLI *et al*, 2002). Uma forte influência do suporte na determinação da intensidade de interação entre o metal ativo e o promotor é descrito na literatura em outros sistemas bimetálicos. Quanto maior a interação entre o metal e o suporte, menor é o grau de formação de agregados metálicos. Assim, mais uma vez é possível confirmar que a anatase apresenta uma interação metal suporte mais forte do que o rutilo, ao comparar o comportamento de redução do RuSn/TiO₂-A e RuSn/TiO₂-R. A interação metal-suporte mais fraca no rutilo pode ter possibilitado a interação entre Sn e Ru.

3.6 – Desempenho Catalítico

A reação de hidrogenação do adipato de dimetila pode resultar na formação de diversos produtos como lactonas, ésteres, álcoois, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. A quantificação dos produtos dessa reação foi realizada por cromatografia gasosa construindo-se curvas de calibração para metanol, n-hexano, 1-hexanol, adipato de dimetila, ácido hexanóico, caprolactona, 1,6-hexanodiol e éster monometílico do ácido adípico. No entanto, alguns compostos não foram quantificados devido à inexistência de padrão comercial disponível para a construção da curva de calibração. Alguns produtos foram identificados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas, como o 6-hidroxi-hexanoato de metila, formado em elevadas quantidades em alguns sistemas.

Neste trabalho, os principais produtos das reações catalisadas foram hexano, hexanol, 1,6hexanodiol, ácido hexanóico, ε-caprolactona, 6-hidroxi-hexanoato de metila e éster monometílico do ácido adípico (Figura 3.29). Além desses produtos, ocorre a formação de alguns compostos que não foram identificados e que, por conveniência, foram chamados de 'outros'. A quantidade de "outros" formada pelos sistemas estudados pode estar relacionada com parte do adipato de dimetila e outros produtos ainda adsorvidos na superfície do catalisador; formação de produtos pouco voláteis e não quantificáveis por CG (formação de oligômeros) e, ainda, pode estar relacionada com perdas durante a coletada por volatilização. Os valores dos "outros", indicados
ao longo do texto, foram obtidos a partir da quantidade, em porcentagem, necessária para fechar o balanço de massa.



Figura 3.29: Principais produtos formados

As quantidades dos produtos obtidas no meio reacional dos catalisadores estudados foram apresentados em gráficos de concentração (mmol/L) x tempo (h). Os gráficos seletividades (%) x tempo (h) estão apresentados no anexo A.

Um estudo prévio foi realizado na ausência de catalisador. Como resultado a conversão de adipato de dimetila foi de apenas 3,6% na primeira hora de reação (Figura 3.30), sendo que os principais produtos obtidos foram caproato de metila, hexano, oxepano e éster monometílico.



Figura 3.30: Consumo de adipato de dimetila em sistema não catalisado (FIGUEIREDO, 2005).

Além do teste em branco, fez-se uma reação utilizando apenas o suporte. Na Figura 3.31 e 3.32 são apresentados, respectivamente, o comportamento de consumo do adipato de dimetila (1,9%) e os produtos formados utilizando como suporte a anatase.



Figura 3.31: Consumo de adipato de dimetila em sistema catalisado por TiO₂-A.



Figura 3.32: Produto obtido no meio reacional catalisado por TiO₂-A

Nas Figuras 3.33 e 3.34 observa-se, respectivamente, o comportamento no consumo do adipato de dimetila (7,3%) e a formação de produtos para o sistema catalisado por rutilo.



Figura 3.33: Consumo de adipato de dimetila em sistema catalisado por TiO₂-R



Figura 3.34: Produto obtido no meio reacional catalisado por TiO₂-R

É possível observar que as reações catalisadas por anatase e rutilo levam à formação de EMM de forma similar e em concentrações mais altas do que no teste em branco. No caso do rutilo, os produtos classificados como "outros" é de 3,1% ao final de 10 h de reação enquanto que isso não foi observado pelo sistema catalisado por anatase que apresentou reduzida conversão do substrato.

3.6.1 – Desempenho catalítico dos Sistemas Monometálicos

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 3.35 e 3.36, observa-se que os catalisadores monometálicos Ru/TiO₂-R e Ru/TiO₂-A apresentaram seletividade na formação do EMM ao final de 15 h de reação (27,0% e 41,0% respectivamente) resultado da quebra de um dos grupos O-CH₃ estando de acordo com resultados de outros sistemas monometálicos de rutênio usados na hidrogenação do adipato de dimetila (SANTOS 2005; FIGUEIREDO, 2005). Observou-se formação de ε -caprolactona, 6-hidroxi-hexanoato de metila (HHM) e diol em pequenas concentrações. As conversões finais e a quantidade de outros formada para Ru/TiO₂-R foram, respectivamente, 16,7% e 7,9% e para Ru/TiO₂-A foram 17,1% e 8,8%. A formação de diol, por esses sistemas, pode estar relacionada à presença de espécies TiO_x, que podem ter sido formadas durante a etapa de redução. Essas espécies atuam como sítios de Lewis ativando a

carbonila. É possível observar que o Ru/TiO₂-R formou EMM de forma muito semelhante ao suporte (Figura 3.32). No caso do Ru/TiO₂-A, a formação desse produto foi maior em comparação ao suporte (Figura 3.34), podendo-se sugerir que o rutênio suportado em anatase apresenta maior atividade catalítica, possivelmente devido à maiores espécies TiO_x formadas que auxiliam na adsorção do substrato e conseqüentemente na sua hidrogenação (como será discutido posteriormente).



Figura 3.35: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/TiO₂-R



Figura 3.36: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/TiO₂-A

Foram feitas reações com os catalisadores monometálicos de Fe, Sn e Ni para avaliar a atividade dos promotores e os produtos que podem ser formados na ausência de rutênio nesses

sistemas. Na Figura 3.37 estão apresentadas as conversões desses sistemas catalíticos. Foi possível observar que os sistemas Ni/TiO₂-R e Sn/TiO₂-A apresentaram maiores conversões (17,6% e 18,0%, respectivamente), enquanto os sistemas contendo Fe foram os menos ativos.



Figura 3.37: Consumo do adipato de dimetila (ADM) pelos sistemas monometálicos.

Nas Figuras 3.38 à 3.42 estão apresentados os resultados do comportamento catalítico para os metais Sn, Ni e Fe suportado em rutilo e Sn e Fe suportado em anatase. Observa-se que o principal produto formado por esses sistemas é o éster monometílico do ácido adípico. Nos casos dos sistemas Sn/TiO₂-R e Sn/TiO₂-A é possível observar que o éster monometílico é produzido rapidamente nas primeiras horas de reação, sendo, a seguir, consumido até atingir uma concentração constante. A formação de "outros", de acordo com o balanço de massa, foram, 7,8% para Sn/TiO₂-R e 14,5% para Sn/TiO₂-A. Nesses sistemas observou-se a produção de diol, em pequenas concentrações. Nesses casos, é possível que o Sn²⁺ já esteja atuando em sua função como promotor e ao mesmo tempo auxiliando o processo de hidrogenação do adipato de dimetila, já que há formação de EMM logo nas primeiras horas e isso não foi observado nos demais sistemas estudados. Pode-se sugerir que o Sn²⁺ apresente maior afinidade com o oxigênio do que as possíveis espécies oxidadas de ferro e níquel presentes nos outros sistemas, uma vez que não foi observado consumo do EMM.

Observa-se que o comportamento na formação do EMM por Fe/TiO₂-R foi muito similar ao sistema catalisado apenas pelo suporte rutilo (Figura 3.34). A quantidade de "outros" formada

é a mesma do observado na reação catalisada pelo suporte em 10h de reação (3,1% de outros). Da mesma forma, observa-se que o sistema Fe/TiO₂-A leva à formação de EMM, porém, em concentrações menores do que no sistema catalisado apenas pelo suporte. Sendo assim, é possível sugerir que, nesse caso, os suportes são responsáveis pela conversão do ADM e formação do EMM e que o ferro é totalmente inativo na ausência de rutênio.

O sistema catalisado por Ni/TiO₂-R apresentou comportamento característico dos sistemas monometálicos de rutênio, no que diz respeito à formação dos produtos EMM, caprolactona, diol e HHM podendo-se sugerir que o Ni⁰, presente nesses sistemas esteja atuando como hidrogenante da mesma forma que o Ru⁰. Como o níquel está atuando como metal ativo, é possível que espécies reduzidas da titânia se formaram, o que justificaria o comportamento similar ao catalisador monometálico de Ru.



Figura 3.38: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Sn/TiO₂-A



Figura 3.39: Produto obtido no meio reacional catalisado por Fe/TiO₂-A



Figura 3.40: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Sn/TiO₂-R



Figura 3.41: Produto obtido no meio reacional catalisado por Fe/TiO₂-R



Figura 3.42 Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ni/TiO₂-R

3.6.2 – Desempenho catalítico dos Sistemas Bimetálicos

É possível verificar, de acordo com a Figura 3.43, que houve um aumento na conversão do ADM nos catalisadores bimetálicos, sugerindo que a presença de aditivos contribuiu para o aumento na conversão do substrato. Isso se deve à presença de sítios ácidos de Lewis devido às espécies catiônicas dos aditivos presentes que favorecem a polarização do C=O levando ao aumento na taxa de hidrogenação. Os catalisadores mais ativos foram o Ru-Sn/TiO₂-A, Ru-Fe/TiO₂-A e RuSn/TiO₂-R que apresentaram, respectivamente, conversões finais de 52,9, 54,6 e 51,5%. O consumo de adipato de dimetila nos sistema catalisados por rutênio é apresentado na Figura 3.43.



Figura 3.43. Consumo de adipato de dimetila (ADM) no branco e nos sistemas catalisados por rutênio.

A Tabela 3.5 apresenta os resultados de seletividade para os principais produtos formados.

Catalisador	Seletividade (%)						
	diol	Ác. Hex	CPL	HHM	EMM	hexano	outros
Ru/TiO ₂ - R	5,6	2,8	8,1	9,0	27,0	-	47,5
Ru/TiO ₂ - A	2,2	-	2,2	3,8	40,4	-	51,4
Ru-Fe/TiO ₂ -R	4,0	1,0	13,7	16,2	16,8	-	48,4
Ru-Ni/TiO ₂ - R	3,7	5,7	4,1	5,2	33,4	1,8	46,1
Ru-Sn/TiO ₂ - R	10,7	1,7	10,2	17,6	3,7	-	56,1
Ru-Fe/TiO ₂ - A	24,3	-	6,6	23,2	-		45,9
Ru-Sn/TiO ₂ - A	34,1	-	9,0	28,6	4,0		24,3

Tabela 3.5- Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do ADM para taxa de conversão de ~16%.

diol = 1,6-hexanodiol, Ac. Hex = ácido hexanóico, CPL = ε-caprolactona, HHM = 6-hidroxi-hexanoato de metila, EMM = éster monometílico do ácido adípico

A Tabela 3.6 apresenta os resultados de conversão final.

Catalisador	Conversão (%)
Ru/TiO ₂ -R	16,7
Ru/TiO ₂ -A	17,1
Ru-Fe/TiO ₂ -R	43,9
Ru-Ni/TiO ₂ -R	24,4
Ru-Sn/TiO ₂ -R	51,5
Ru-Fe/TiO ₂ -A	54,6
Ru-Sn/TiO ₂ -A	52,9

Tabela 3.6- Conversão e ao final de 15h de reação.

As distribuições de produtos obtidos por esses catalisadores estão apresentadas nas Figuras 3.44 - 3.48.

A adição de Sn e Fe levou a mudanças na distribuição dos produtos diminuindo a formação do EMM. Observa-se que o HHM, que requer a hidrogenação de um dos grupos éster

do ADM, é produzido com alta seletividade por esses catalisadores bimetálicos (Figuras 3.44, 3.46, 3.47 e 3.48). A adição de Sn levou a maiores seletividades na formação do diol. Essa diferença de seletividade deve estar relacionada com a afinidade ou capacidade de ativar a ligação C=O que é diferente para cada espécie oxida (Santos, 2004).

A distribuição de produtos exibida pelo catalisador Ru-Fe/TiO₂-R (Figura 3.44) indica alta seletividade na formação de HHM (concentração final de 20,7 mmol/L), cuja concentração aumentou até o final da reação (Equação 14). Percebe-se também que ocorre formação de éster monometílico do ácido adípico e que a sua concentração aumenta até o período de 5 h, a partir do qual tende a decair indicando que está sendo hidrogenado.



O n-hexano, formado em pequenas concentrações, pode ser resultado da hidrogenação do 1,6-hexanodiol (Equação 15).



Figura 3.44: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Fe/TiO₂-R

A formação de ε-caprolactona (9,8 mmol/L) pode ter ocorrido através de hidrogenação, do adipato de dimetila levando a formação de 6-hidroxi-hexanoato de metila que, por adição intramolecular, pode resultar na formação da lactona, Equação 16. A formação desse composto também pode estar relacionada às propriedades redutíveis da titânia, que favorecem a migração de espécies TiO_x para sítios não seletivos e promotores de reações indesejadas, alterando a sua atividade e seletividade levando à formação de ε -caprolactona. De maneira semelhante, a formação da ε -caprolactona também pode ocorrer a partir do EMM.



A formação de diol é observada após de 2 h de reação apresentando uma concentração final de 7,9 mmol/L.

Para o sistema catalisado por RuSn/TiO₂-R observa-se um aumento contínuo na produção de 1,6-hexanodiol atingindo uma concentração de 39,8 mmol/L ao final de 15 h de reação. Nesse caso é possível observar que a formação do diol passou a ser significante a partir de 7 h de reação até o final da mesma. Isso sugere que a sua formação passa por um período de indução necessário para a obtenção de sítios catalíticos seletivos ao diol (Figura 3.45). Nesse sistema também é possível observar que a concentração do éster monometílico diminui em função do tempo até ser totalmente convertido. Observa-se também formação de HHM (25,5 mmol/L), ácido hexanóico (1,8 mmol/L) e ε -caprolactona (6,9 mmol/L). O uso de Sn como promotor tornou o catalisador mais seletivo ao diol do que o uso de Fe e Ni.



Figura 3.45: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO₂-R.

Já o sistema catalisado por RuNi/TiO₂-R apresentou uma alta seletividade na formação de EMM, da mesma forma que ocorre nos sistemas monometálicos de rutênio, atingindo 30,6% ao final de 15 h de reação (33,8 mmol/L). É provável que o níquel esteja hidrogenando o ADM da mesma forma que o rutênio, levando à quebra da ligação O-CH₃ (Figura 3.46). De acordo com os resultados de TPR observou-se que a maior parte do níquel reduziu em temperaturas menores que 400°C, logo ele não esta agindo como promotor. Assim, os sítios de TiO_x podem estar atuando na polarização do grupamento C=O, levando à baixa seletividade na formação do diol (3,6 mmol/L) e dos demais produtos dessa reação da mesma forma que o catalisador Ru/TiO₂-R.



Figura 3.46: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Ni/TiO₂-R

A reação catalisada por RuSn/TiO₂-A e RuFe/TiO₂-A (Figuras 3.47 e 3.48) não levou à formação de hexano e de ácido hexanóico, ao contrário dos sistemas anteriores que apresentaram a fase rutilo como suporte. A reação apresentou apenas como produtos o diol, o HHM, a ε -caprolactona e o éster monometílico. Esses catalisadores apresentaram elevada seletividade na formação de diol (85,4 mmol/L e 46,4 mmol/L, respectivamente), maior do que o resultado encontrado quando o suporte foi o rutilo. O comportamento na formação de HHM e de ε -caprolactona foi semelhante ao sistema catalisado por RuSn/TiO₂-R, apresentando concentrações finais, respectivamente, de 29,0 mmol/L e 5,5 mmol/L, para o catalisador RuSn/TiO₂-A, e 22,6 mmol/L e 6,1 mmol/L para o catalisador RuFe/TiO₂-A.



Figura 3.47: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO₂-A



Figura 3.48: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Fe/TiO₂-A

Na Figura 3.49 está apresentado o comportamento catalítico do sistema RuGe/TiO₂-A. A conversão e a quantidade de "outros" em 15h de reação, foram, respectivamente, 23,1% e 13,8% resultados próximos daqueles obtidos pelo sistema monometálico de rutênio. Mais uma vez comprova-se que não houve sucesso na impregnação do germânio. Por esse motivo, os resultados de atividade e seletividade não foram incluídos, respectivamente na Figura 3.43 e na Tabela 3.5.



Figura 3.49: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Ge/TiO₂-A.

É possível observar que a formação do HHM, em todos os sistemas estudados, tende a estabilizar com o tempo não havendo consumo para a formação de outros produtos. Além disso, a quantidade formada é semelhante entre os sistemas RuFe suportado em ambos os suportes, da mesma forma que entre RuSn suportado em rutilo e anatase. A principal diferença entre os sistemas suportados em rutilo e anatase é o consumo do éster monometílico do ácido adípico que é maior quando o catalisador está suportado na fase anatase. Além disso, observa-se que nesses sistemas a quantidade de diol formada é maior, sendo possível sugerir que isso se deve ao maior consumo do EMM. Os sistemas com baixa conversão do EMM, como o RuFe/TiO₂-R, RuNi/TiO₂-R incluindo os catalisadores monometálicos, apresentaram baixa ou nenhuma seletividade ao diol.

Sabe-se que a titânia existe em 3 principais formas cristalinas: anatase, rutilo e brookite. Cada uma dessas estruturas exibe propriedades físicas diferentes. Isso sugere que metais nobres suportados em titânia com diferentes formas cristalinas devem exibir diferentes propriedades catalíticas e físico-químicas. No entanto, não há muitos trabalhos que reportem essas diferenças (LI *et al*, 2004). A anatase é menos estável termodinamicamente e estruturalmente que o rutilo, então, após a redução a 400°C, os íons Ti³⁺ fixados na superfície da anatase podem difundir-se mais facilmente para a superfície do catalisador do que quando o suporte é o rutilo (LI *et al*, 2004). Em outras palavras, o efeito SMSI ocorre mais facilmente quando o suporte utilizado é a anatase e isso pode estar contribuindo para a alta seletividade observada nos sistemas RuSn/TiO₂- A e RuFe/TiO₂-A. Nesse estudo, a possível interação metal-suporte pode ter sido suficiente para criar sítios catalíticos, mas não tão forte para inibir a adsorção de hidrogênio sobre as partículas do metal ativo, já que a atividade catalítica desses catalisadores é maior comparando-se com os catalisadores suportados em rutilo. Parece que quanto maior a quantidade de sítios ácidos de Lewis, maior é a conversão e seletividade na formação do diol. Como já discutido, os sítios ácidos de Lewis são responsáveis pela adsorção das moléculas na posição C=O e assim, o rutênio próximo hidrogena a molécula seletivamente levando à formação dos outros produtos. Já os sistemas com poucos sítios, essa adsorção é mínima dificultando a hidrogenação do ADM e do EMM. Além disso, diversos estudos têm confirmado que sítios metálicos isolados apresentam baixa atividade na hidrogenação da carbonila, que se deve à fraca adsorção da carbonila pelos metais (SANTOS *et al*, 2004; SILVA *el al*, 2003; ARVELA *et al*, 2005).

Outro fator que pode estar interferindo na atividade catalítica e na seletividade da reação é o tamanho das partículas do metal ativo que parece ser maior quando suportado em titânia com fase cristalina anatase de acordo com os resultados obtidos por TPR. O tamanho das partículas de metal é importante na hidrogenação seletiva em catalisadores bimetálicos e alguns resultados encontrados na literatura indicam que as partículas mais largas tem sido benéficas em hidrogenação seletiva para a formação de alcoóis (REYES et al, 2002). A possibilidade de existir a dependência do tamanho das partículas ou da dispersão na atividade e seletividade tem sido muito discutida nos últimos anos (SINGH et al, 2001). A mudança no tamanho das partículas do metal pode afetar as propriedades eletrônicas e geométricas. Partículas menores são mais eletronegativas do que as partículas maiores. Além disso, o numero de arestas e cantos, que podem apresentar diferentes atividades e seletividades, aumenta em partículas menores. Então, mudanças nas partículas de metal podem simultaneamente alterar outras propriedades do metal. Na hidrogenação do citral (SINGH et al, 2001), por exemplo, foi observado que o número de turnover aumenta com o aumento do tamanho das partículas de Pt quando a variação ocorre entre 1 e 5 nm, enquanto que efeitos menores foram observados para partículas entre 5 e 30 nm. Alguns estudos sobre a hidrogenação de aldeídos (ENGLISCH e JENTYS, 1997; CHANBERS et al, 1997) consideraram que a seletividade ao álcool insaturado aumenta com o aumento do tamanho das partículas. Observou-se que na hidrogenação do crotonaldeído em fase líquida partículas largas de Pt foram mais ativas e sofrem desativação mais lentamente que as partículas menores. Além disso, as partículas menores favorecem as reações secundárias.

Um estudo realizado por Rizhi *et al* (2006), no qual foi avaliado a influência das fases rutilo e anatase na hidrogenação do p-nitrofenol demonstrou que o metal ativo está mais disperso no rutilo sugerindo que a estrutura da titânia apresenta uma forte influência na dispersão do metal ativo. Nos resultados catalíticos, observou-se que quanto maior foi a dispersão, menor é o tamanho da partícula e menor é a atividade catalítica. Esse comportamento parece ter ocorrido nos sistemas RuFe/TiO₂-R e RuFe/TiO₂-A. De acordo com os resultados de TPR, foi discutido que o rutênio está mais disperso no rutilo e de acordo com os resultados catalíticos, o catalisador RuFe/TiO₂-R apresentou menor atividade do que quando suportado em anatase.

Parece que o efeito promotor das espécies de TiO_x também depende do tamanho das partículas de metal (ENGLISCH *et al*, 1997). Resultados indicam que quando partículas largas de Pt são promovidas por TiO_x , são obtidos maiores seletividades e atividades na formação do álcool, enquanto que o efeito do TiO_x é menor em partículas menores.

Sendo assim, o aumento da seletividade e atividade dos catalisadores bimetálicos não está relacionado a apenas um fator, mas sim à atribuição conjunta de vários fatores, como mudanças no tamanho das partículas do metal ativo, natureza da fase cristalina e aos sítios ácidos de Lewis (que se deve ao estado de oxidação dos promotores e à presença de espécies reduzidas do suporte).

3.6.3 – Desempenho do Sistema Catalítico Ru-Sn/TiO₂-A com outros substratos

Com o objetivo de melhor compreensão sobre as conversões dos produtos formados na reação do adipato de dimetila, esse substrato foi substituído pelo éster monometílico do ácido adípico, 1,6-hexanodiol e ε-caprolactona. O catalisador RuSn/TiO₂-A foi escolhido para esse estudo por apresentar melhores resultados de atividade e seletividade em relação aos demais sistemas.

É possível observar na Figura 3.50 que a ε-caprolactona, cuja conversão foi total, se converte a 1,6-hexanodiol apresentando cerca de 74% de seletividade a esse composto. A quantidade de "outros" ao final da reação foi de 23,7%. A equação 17 representa a reação geral de formação do diol a partir da ε-caprolactona.



Figura 3.50: Produto obtido no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO₂-A tendo como substrato a ε-caprolactona.

A reação com o 1,6-hexanodiol como substrato apresentou conversão de apenas 22,0% não havendo formação de nenhum dos produtos principais.



O uso de éster monometílico do ácido adípico como substrato forneceu os produtos apresentados na Figura 3.51 apresentando conversão total. É possível observar que foram formados os mesmos produtos obtidos por meio da conversão do adipato de dimetila por esse mesmo catalisador (Equações 18, 19 e 20). Esse fato demonstra que o éster monometílico do ácido adípico é um produto intermediário. Porém, nesse caso, a ε-caprolactona forma-se logo no inicio da reação apresentando aumento de concentração até o período de 4 h com posterior consumo até o final da reação. A concentração do diol aumenta no decorrer da reação podendo ser conseqüência da conversão da ε-caprolactona que é proporcional a formação do diol até 8h de reação. Depois desse período, a concentração do diol continua aumentando, mesmo com baixa conversão da ε-caprolactona, indicando que o EMM pode se converter diretamente ao diol.



Figura 3.51: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO₂-A tendo como substrato o EMM.



Comparando-se esses resultados com aqueles obtidos por meio da hidrogenação do adipato de dimetila sugere-se que parte da formação do diol está relacionada à formação de ε -caprolactona. Como observado nos sistemas monometálicos, a maior parte dos produtos formados é éster monometílico que aumenta no decorrer das reações com baixa conversão aos outros produtos. Quando esse éster e o ADM são altamente consumidos (como ocorreu na maioria dos sistemas bimetálicos) é observado formação de maiores quantidades de ε -caprolactona e diol.

3.6.4 – Atuação dos promotores e possíveis rotas de reação

A catálise heterogênea envolve as seguintes etapas: (1) adsorção das moléculas de reagentes, nesse caso o H₂, na superfície metálica de Ru e adipato de dimetila; (2) dissociação de algumas ou todas as moléculas de H₂ adsorvidas (Ru-H₂ será dissociada à Ru-H) ativando-as para a reação; (3) reação de hidrogenação nas moléculas de substrato adsorvidas e (4) dessorção dos produtos adsorvidos na superfície metálica.

DESHPANDE *et al* (1990) propôs um mecanismo de formação de alcoóis a partir da hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos, apresentado na Figura 3.52.



Figura 3.52: Mecanismo de hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos (DESPHANDE et al, 1990).

De acordo esse mecanismo, o Ru^0 que está interagindo com Sn^{2+} ou Sn^{4+} é responsável pela ativação do hidrogênio molecular. As espécies óxidas de Sn, que são sítios ácidos de Lewis, apresentam afinidade pelo oxigênio da carbonila e polarizam o C=O considerado inerte na reação. Isso facilita a transferência de hidrogênio do sítio adjacente Ru-H. Esse primeiro passo leva à formação do carbânion instável que é convertido à aldeído por eliminação espontânea do grupo OCH₃. Porém, esse aldeído é rapidamente convertido ao álcool por hidrogenação catalítica, o que justificaria a impossibilidade de sua identificação no meio reacional.

Outro mecanismo foi proposto por Mendes *et al* (2001) ao estudar a hidrogenação do ácido oléico por catalisadores de rutênio suportado em alumina e titânia (Figura 3.53). Os resultados indicaram que o sistema catalisado por Ru suportado em titânia apresentou maior atividade na hidrogenação do grupo carboxila levando à formação de álcool. Assim, foi proposto que as espécies de TiO_x , que são deficientes em oxigênio, estariam ativando a carbonila contribuindo para a sua hidrogenação, como já discutido em outras partes desse trabalho.



Figura 3.53: Mecanismo para a hidrogenação da carbonila por um catalisador de Ru/TiO₂.

Além desses mecanismos de formação direta do diol a partir do ADM, é possível propor também um mecanismo de formação do diol a partir da ε -caprolactona baseando-se nos resultados obtidos na seção 3.6.3. De acordo com estudos efetuados por Gerben *et al* (2004), que trabalharam com reações de hidrogenação de lactonas com 4, 5 e 6 carbonos para formar diois, foi proposto que o mecanismo de reação se procede primeiro através da hidrogenação da carbonila, a partir do qual o anel da lactona se abre para formar o diol ou ácido hexanóico (Figura 3.54). Observou-se, de fato, a formação de ácido hexanóico nos sistemas suportados em rutilo, mas a quantidade formada foi muito baixa. No caso da reação tendo como substrato a ε caprolactona, não se observou formação de ácido hexanóico, portanto, nesse trabalho, a tendência maior é a conversão ao diol.



Figura 3.54: Mecanismo de reação de hidrogenação da ε-caprolactona (modificado de GERBEN *et al* 2004)

De modo geral, a seletividade na hidrogenação da carbonila está relacionada à presença de espécies positivamente carregadas ou à presença de polaridade na superfície de ligas metálicas sendo que para ambos os casos trata-se de sítios ácidos de Lewis. Para os sistemas RuFe/TiO₂-A

e RuFe/TiO₂-R, como visto nos resultados de TPR, não observou-se formação de ligas metálicas. Assim, as espécies Fe^{3+} ou Fe^{2+} são responsáveis pela polarização do C=O. Reves *et al* (2002) estudaram o efeito de aditivos (Fe e Ge) em Ir/TiO2 e Ir/SiO2 na hidrogenação do citral. A hidrogenação do C=O foi atribuída às espécies Fe³⁺ e Ge⁴⁺ que estão em contato com Ir⁰. Um resultado diferente foi encontrado por Baeza et al (2001), ao estudar a hidrogenação do citral por catalisadores de rutênio suportado em grafite e carvão. Foi observado, através de estudos de TPR e experimentos de Calorimetria, que houve a formação de uma liga Ru-Fe e que o ferro encontrase na forma reduzida. De acordo com Baeza et al (2001), a formação de uma liga e seu papel na hidrogenação de aldeídos insaturados tem apresentado controversas discussões. Na hidrogenação do citral por catalisadores de Rh-Sb suportado em sílica, a liga formada quase não apresentou hidrogenação do C=O e não se observou efeitos eletrônicos devido à transferência de elétrons do Sn para o Rh. Por outro lado, Claus (1998) encontrou a maior seletividade ao álcool na hidrogenação do cronotaldeido em catalisadores M-Sn/SiO2 (M = Rh, Pt ou Ru). Esse autor considerou que sítios bimetálicos de $Rh^{\delta-}$ - $Sn^{\delta+}$ (liga) atuam na hidrogenação do C=O. Voltando aos resultados de Baeza et al (2001), as ligas de rutênio com um metal mais eletropositivo, como o ferro, apresenta uma superfície polarizada, que é necessária para a interação com o átomo de oxigênio do grupo carbonila. Então, as espécies de ferro da liga agem como sitio de Lewis para a ativação da ligação C=O, que passa a ser facilmente hidrogenada através da adição do hidrogênio quimissorvido dos sítios vizinhos de rutênio. Esse pode ser o caso do catalisador RuSn/TiO₂-R que apresentou boa seletividade na formação do 1,6-hexanodiol e que segundo resultados de TPR, pode apresentar formação de liga.

Como já discutido anteriormente, para o caso do catalisador RuNi/TiO₂ não há possibilidade de o níquel estar agindo como sítio de Lewis pois encontra-se na forma metálica, alem disso, seu comportamento catalítico é semelhante aos catalisadores monometálicos de rutênio. Porém, quando se compara a atividade catalítica ao final de 15 h dos catalisadores monometálicos de Ru/TiO₂-R (16,72%) e Ni/TiO₂-R (17,65%) com o catalisador que apresentou ambos os metais ativos (conversão de 24,37%), observa-se um aumento na atividade catalítica que se deve à atuação desses dois metais na hidrogenação não seletiva do adipato de dimetila.

No caso do catalisador RuGe/TiO₂-A, sabe-se que não houve impregnação do germânio. Caso isso fosse possível, de acordo com a literatura, não haveria formação de ligas e o germânio estaria no estado oxidado agindo como sítio de Lewis. Sierra *et al* (1996), fizeram um estudo de caracterização do catalisador RuGe/Al₂O₃ variando a quantidade de rutênio e germânio. Os resultados obtidos mostraram que o germânio está presente na forma óxida, mesmo sendo reduzido a altas temperaturas (600°C). Alem disso, foi observado que esse promotor modifica o catalisador de duas maneiras: (1) aumenta a dispersão do rutênio e (2) pode cobrir a superfície do rutênio com os óxidos do germânio. O item dois não parece ter ocorrido em nenhum dos catalisadores estudados nesse trabalho, já que se observou um aumento na atividade catalítica após a adição dos promotores. Foi comprovado, por esses pesquisadores, que esse catalisador não forma ligas bimetálicas quando suportado em alumina. O efeito do germânio é diminuir o tamanho das partículas que se manifesta quando o número de coordenação do rutênio diminui. Esse aumento da dispersão pode ser explicado devido à forte interação entre os óxidos de germânio e o rutênio não reduzido Ru^{δ^+} sobre as partículas de rutênio, provavelmente antes da ativação. Essa interação previne a formação de partículas largas de rutênio resultando em melhor dispersão. Por outro lado, como consequência disso, o germânio pode estar cobrindo a superfície das partículas de rutênio (SIERRA et al, 1996). Não foi encontrado nenhum estudo sobre RuGe suportado em titânia na literatura, apenas catalisadores monometálicos e bimetálicos de germânio interagindo com outro metal.

Conclusões e Sugestões

A partir dos resultados obtidos ao longo deste trabalho, verificou-se que a seletividade ao diol está relacionada com a presença de sítios ácidos de Lewis que correspondem aos promotores positivamente carregados, espécies TiO_x e/ou à presença de polaridade na superfície de ligas metálicas. Essas espécies apresentam afinidade pelo oxigênio da carbonila ativando-a para a hidrogenação.

Nos catalisadores monometálicos de rutênio observou-se alta seletividade na formação do EMM com formações de outros produtos, entre eles o diol, em pequenas concentrações. De acordo com os resultados obtidos, boa parte da formação do EMM se deve ao suporte já que ocorre a formação desse composto mesmo na ausência de rutênio. O diol formado pelos catalisadores monometálicos pode ser resultado da presença das espécies TiO_x formadas após o tratamento de redução.

A presença de promotores resultou em maiores conversões e mudanças na distribuição dos produtos, principalmente quando o Sn e o Fe foram utilizados como aditivos. De acordo com os resultados de TPR, observou-se que essas espécies estão na forma óxida, atuando como sítios de Lewis. Porém, o níquel encontra-se no estado metálico quando o catalisador é reduzido a 400°C e, de acordo com os resultados catalíticos, não houve grandes mudanças na distribuição dos produtos, apenas um pequeno aumento na conversão do ADM, indicando que o níquel, no estado metálico, atua junto com o rutênio na hidrogenação não seletiva do ADM, pois, além disso, o comportamento é semelhante aos respectivos catalisadores monometálicos.

Com relação ao tipo de titânia utilizada como suporte, os catalisadores suportados em anatase apresentaram melhores resultados. De acordo com os resultados de TPR e BET, é possível supor que o rutênio encontra-se mais disperso no rutilo. Sendo assim, as partículas de rutênio estariam menores no rutilo em relação à anatase. É possível que a dispersão e o tamanho das partículas interfiram na atividade e seletividade da reação. Partículas menores são mais eletronegativas. Então, partículas maiores de rutênio apresentariam vantagens nesse tipo de reação, pois seriam menos eletronegativas. Além disso, o efeito promotor das espécies de TiO_x é maior quanto maior é o tamanho das partículas do metal ativo.

Os catalisadores que apresentaram melhores resultados de conversão e seletividade foram o RuSn/TiO₂-R, RuSn/TiO₂-A e RuFe/TiO₂-A. Há indícios de formação de liga apenas no primeiro. A dificuldade na formação de ligas metálicas está relacionada com a forte interação metal-suporte que dificulta a interação promotor-Ru. Talvez, o rutilo, por apresentar menor interação metal-suporte em comparação com a anatase, pode ter possibilitado a formação de liga RuSn.

Utilizando-se outros substratos constatou-se que o EMM apresentou comportamento similar ao ADM em relação ao desempenho catalítico indicando que ele é um produto intermediário da reação como sugerido em estudos anteriores. Além disso, parte da formação do diol está relacionada à conversão da ε-caprolactona indicando que este também pode agir como um produto intermediário da reação.

Para trabalhos futuros é possível sugerir que se avalie a reutilização dos catalisadores estudados e verificar se o metal ativo não está se lixiviando do suporte. Outro trabalho interessante seria avaliar a influência de diferentes proporções dos aditivos e metal ativo na reação de hidrogenação do adipato de dimetila para os catalisadores promovidos por Fe e Ni.

Outra possibilidade de estudo é alterar a temperatura de redução de forma que o Ni não seja reduzido para a forma metálica atuando como sítio ácido de Lewis.

Referências Bibliográficas

ALBERS, A.P.F., MELCHIADES, F.G., MACHADO, R., BALDO, J.B., BOCHI, O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. Disponível em http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n305/a0848305. pdf> Acesso em 18 jun.2008, 21:25.

ALONSO, G.C., JORGE, L.M.M., SANTOS, O.A.A. Caracterização de Catalisadores de Rutênio Aplicados na Hidrogenação Seletiva de Aldeídos α , β - Insaturados. V ERCat, 2002. Anais do V Encontro Regional de Catálise, Maringá, p. 1.

ARVELA, P. Maki, HAJEK, J., SALMI, T., MURZIN, D.Yu. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 292, p. 1, 2005

AUGUSTINE, R. L., Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist. New York: M. Dekker, 1996. 647p.

BAEZA, B. B., RUIZ, A.G., RAMOS, I. Rodríguez. Hydrogenation of Citral on Actived Carbon and Hight-Surface-Area Graphite-Supported Ruthenium Catalysts Modified with Iron. Journal of Catalysis, v.204, p. 450, 2001.

BASF. Disponível em: <<u>http://www2.basf.us/diols/bcdiolshdo.html</u>>. Acesso em 18 dez. 2009.

CAMPANATI, M., FORNASARI, G., VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, V. 77, p. 299, 2003.

CARNAHAN J. E., FORD T. A., GRESHAM W.F., GRIGBY W. E. e HAGER G.F. Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Acids to Alcohols. **J.Am.Chem Soc**, v.77, p.3766, 1955.

CHAMBERS, A., JACKSON, S.D., STIRLING, D., WEBB, G. Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Supported Copper Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 168, p. 301, 1997.

CLAUS, P., SCHIMPF, S., SCHODEL, R., KRAAK, P., MORKE, W., HONICKE, D. Hydrogenation of crotonaldehyde on Pt/TiO₂ catalysts: Influence of the phase composition of titania on activity and intramolecular selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 165, p. 429, 1997.

CLAUS, P. Selective Hydrogenation of α , β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds. **Topics in Catalysis**, v. 5, p. 51, 1998.

COUPÉ, J.N., JORDÃO, E., FRAGA, M.A., MENDES, M.J., A comparative study of SiO₂ supported Rh–Sn catalysts prepared by different methods in the hydrogenation of citral. Applied Catalysis A: General. v. 199, p. 45, 2000.

CRISAFULLI, C., SCIRE, S., MINICO, S., SOLARINO, L. Ni-Ru bimetallic catalysts for CO₂ reforming of methane. **Appied Catalysis A: General**, v. 225, p.1, 2002.

DESHPANDE V. M., PATTERSON W.R. e NARASIMHAN C. S. Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts - I.Characterization. Journal of Catalysis, v.121, p.165, 1990.

DUARTE, L.C., JUCHEM, P.L., PULZ, G.M., BRUM, T.M.M., CHODUR, N., LICCARDO, A., FISCHER1, A.C., ACAUAN, R.B. Aplicações de Microscopia Eletronica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. v. 30, p.3, 2003.

DECYK, P., TREJDA, M., ZIOLEK, M. Iron containing mesoporous solids: preparation, characterisation, and surface properties. **C. R. Chimie**. V.8, p. 635, 2005

EKOU, T., VICENTES A., , LAFAYE, G., ESPECEL, C., MARECOT, P. Bimetallic Rh-Ge and Pt-Ge catalysts supported on TiO_2 for citral hydrogenation II. Catalytic properties. Applied Catalysis A: General, v. 314, p.73, 2006.

ENGLISCH, A., JENTYS, J.A. Structure Sensitivity of the Hydrogenation of Crotonaldehyde over Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂. Journal of Catalysis, v. 166, p. 25, 1997.

FIGUEIREDO, F.C.A., "A hidrogenação do Adipato de Dimetila em presença de catalisadores à base de Pt e Pd" – Dissertação de Mestrado – UNICAMP – Julho (2005).

FIGUEIREDO, F.C.A., JORDÃO, E., CARVALHO, W.A. Dimethyl adipate hydrogenation at presence of Pt based catalysts. **Catalysis Today**, p. 223-229, 2005.

FRAGA, M.A. "Preparação, Caracterização e Avaliação de Catalisadores Heterogêneos à base de Pt na Hidrogenação Enantiosseletiva do Piruvato de Metila em presença de Cinconidina." – Tese de Doutorado – UNICAMP – Maio (2000).

GARIN, François. Environmental catalysis. Catalysis Today, v. 89, p. 255, 2004

HALLER, G.L., RESASCO, D.E., Metal–Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides. Advances in Catalysis, v. 36, p. 173, 1989.

ISHII, K., MIZUKAMI, F., NIWA, S.I., TOBA M., USHIJIMA, H., SATO, T. Effects of Raw Materials and Preparation Methods of Catalysts on the Selective Hydrogenation of Ethyl Phenylacetate. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 73, p. 465, 1996.

JIMXIANG, L. Characterization of supported ruthenium catalysts by thermal analysis, **Thermochimica Acta**, v. 123, p. 121, 1988.

JONGSOMJIT, B., SAKDAMMUSON, C., PRASETHDAM, P. Dependence of crystalline phases in titania on catalytic proprieties during CO hydrogenation of Co/TiO₂ catalysts. **Materials Chemistry and Physics**, v.89, p.295, 2005.

KLUSON, P., CERVENY, L. Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 128, p. 13, 1995.

KONTAPAKDEE, K., PANPRANOT, J., PRASERTHDAM, P. Effect of Ag addition on properties of Pd-Ag/TiO₂ catalysts containing different TiO₂ crystalline phases. **Catalysis Communication**, v. 8, p.2166, 2007.

LI, Y., XU, B., FRAN, Y., FENG, N., QIU, A., HE, J.M.J., YANG, H., CHEN, Y.Y. The effect of titania polymorph on the strong metal-support interaction of Pd/TiO_2 catalysts and their application in the liquid phase selective hydrogenation of long chain alkadienes. Journal of Molecular Catalysis, v. 216, p. 107, 2004.

MASALSKA, A. Hydrogenation of aromatic compounds during gas oil hydrodewaxing I. Effect of ruthenium content and method of nickel catalyst preparation. **Catalysis Today**, v. 137, p. 439. 2008.

MENDES, M. J., SANTOS, O. A. A., JORDÃO, E. e SILVA, A. M. Hydrogenation of Oleic Acid over Ruthenium Catalysts. **Applied Catalysis A: General** v.217, p.253, 2001.

MIZUKAMI F. KIKUCHI R., NIWA S., TOBA, M. USHIJIMA H., ITOU K. Hydrogenation of Ethyl Phenylacetate to 2-phenylethanol by ruthenium/tin/alumina Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.165, p.309, 2007.

KIKICHI, R., MIZUKANI F., NIWA, S., TOBA, M., USHIJIMA, H., ITOU, K. Hydrogenation of Ethyl Phenylacetate to 2-Phenylethanol by Ruthenium/tin/alumina Catalysts. Elimination of need for high temperature activation of the catalysts with hydrogen; optimum oxidation state of tin. **Applied Catalysts A: General**, v. 165, p. 309, 1997.

NOBILE, A., DAVIS, W., Importance of the Anatase-Rutile Phase Transition and Titania Grain Enlargement in the Strong Metal-Support Interaction Phenomenon in Fe/TiO₂ Catalyst. **Journal of Catalysis**, v.116, p. 383, 1989.

PANPRANOT, J. KONTAPAKDEE, K PRASERTHDAM, P. Seletive Hydrogenation of acetylene in excess ethylene on micron-sized and nanocrystalline TiO₂ supported Pd catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 314, p. 128, 2006.

PIRKANNIEMI, K., SILLANPAA, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. Chemosphere, Finlandia, v. 48, p. 1047, 2006.

RECCHIA, S., DOSSI, C., FUSI, A., SORDELLI, L., PSARO, R. Outstanding Performances of Magnesia-Supported Platinum–Tin Catalysts for Citral Selective Hydrogenation. Journal of Catalysis, v.184, p.1, 1999.

REYES, P., PECCHI, G., FIERRO, G., Surface Structures of Rh–Cu Sol–Gel Catalysts and Performance for Crotonaldehyde Hydrogenation. Langmuir, v.17 p. 522, 2001

REYES, P., ROJAS, H., FIERRO, J.L.G. Effect of Fe/Ir ratio on the surface and catalytic properties in citral hydrogenation on Fe-Ir/TiO₂ catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 203, p. 203, 2003.

REYES, P., ROJAS, H., PECCHI, G., FIERRO, J.L.G. Liquid-phase hydrogenation on citral over Ir-supported catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 179, p. 293, 2002.

RIZHI, C., DU, Y., XING, W., XU, N. The Effect of Titania Structure on Ni/TiO₂ Catalysts for p-Nitrophenol Hydrogenation. **Chinese J. Chem. Eng.** v, 14, p. 665, 2006.

RODER, H., SCHUSTER, R., BRUNE, H., KERN, K., Phys. Rev. Lett. v. 71, p. 2086, 1993.

SANTEN, R. A., LEEUWEN, P. W.N, MAULIJN, J. A. Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1993. 460p.

SANTOS, A, S.M., SILVA, A.M., JORDÃO, E., FRAGA, M.A. Hydrogenation of dimethyl adipate over bimetallic catalysts. **Catalysis Communications**, v.5, p. 377, 2004.

SANTOS, O. A. A., "Hidrogenação Seletiva do Ácido Oléico em Catalisadores de Rutênio" – Tese de Doutorado – UNICAMP – Fevereiro (1999).

SANTOS, S.M., JORDÃO, E., FRAGA, M.A. Performace of RuSn catalysts supported on different oxides in the selective hydrogenation of dimethyl adipate. Catalysis Today. v. 107, p. 250, 2005.

SATTERFIELD, C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice. New York: McGraw-Hill, 1980. 432p.

SHAW, D.J. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. São Paulo: Edgard Blüches Ltda, 1975. 184p.

SIERRA, M.C.S., RIUZ, J.G., PROIETTI, M.G., BLASCO, J. EXAFS study of monometallic and bimetallic ruthenium based catalysts: Ge-K-edge environment in RuGe/Al₂O₃ and structural effects of CO adsorption. Journal of molecular catalysis A: Chemical. v. 108, p. 95. 1996.

SILVA, A. B., JORDÃO, E., MENDES, M. J., FOUILLOUX, P. Effect of metal – support interaction during selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on platinum based bimetallic catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.148, p.253, 1996.

SILVA, A. M., "Hidrogenação seletiva do adipato de dimetila a 1,6-hexanodiol em presença de catalisadores suportados de Ru e Sn" – Tese de Doutorado – UNICAMP – Abril (2004).

SILVA, A.M., SANTOS, O.A.A., MENDES, M.J., JORDÃO, E., FRAGA, M.A. Hydrogenation of citral ruthenium-tin catalytsts. **Applied Catalysis A: General**, v. 241, p. 155, 2003.

SILVA, J.W., "Influencia dos aditivos Fe, Sn e Zn em catalisadores à base de rutênio para hidrogenação parcial do benzeno" – Dissertação de Mestrado – UNICAMP – Agosto (2000).

SINGH, U.K, VANNICE, M.A. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts - a review. **Applied Catalysis A: General**, v. 213, p. 1, 2001.

SORDELLI, L. PSARO, R., VLAIC, G., CEPPARO, A., RECCHIA, S., C DOSSI, C., ZANONI, A.F.R. EXAFS Studies of Supported Rh-Sn Catalysts for Citral Hydrogenation. Journal of Catalysis, v. 182, p. 186, 1999.

SREBOWATA, A., SADOWSKA, M., JUSZCZYK, W., KASZKUR, Z., KOWALCZYK, Z., NOWOSIELSKA, M., KARPINSK, Z. Hydrogen-assisted dechorination of 1,2-dichoroethane over silica-supported nickel-ruthenium catalysts. **Catalysis Communications**, v.8, p.11, 2007.

STIEVANO, L., CALOGERO, S., WAGNER, F.E., GALVAGNO, S., MOLONE, C. Mossbauer characterization of carbon supported ruthenium-tin catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 103, p. 9545, 1999.

TAHARA, K., NAGAHARA, E., ITOI, Y., NISHIYAMA, S., TSURUYA, S., MASAI, M. Liquid-phase hydrogenation of carboxylic acid on supported bimetallic Ru-Sn-Alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 154, p. 75, 1997.

TAUSTER S. J., FUNG S. C. e GARTEN R. L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TIO₂. Journal of American Society, v.100, p.170, 1978.

TOBA, M., TANKA, S.I., NIWA, S.I., MIZUKAMI, F., KOPPÁNY, S., GUEZI, L., CHEAH, K.Y., TANG, T. Synthesis of alcohols and diols bu hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru-Sn-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 189, p. 243, 1999.

TUREK T. E TRIMM D. L. The Catalytic Hydrogenolysis of Esters to Alcohols. Catal. Rev.-Sci.Eng., v 36(4), p.645, 1994.

ULLMANN, Fritz. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a. Ed., Weinhein (1985), vol A1 e A5.

Ullmann's Enclyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a. Ed., Weinhein (1986), vol. A1 e A5.

VANNICE, M.A., SEN, B. Metal Supporte Effects on the intramolecular selectivity of crotonaldehyde hydrogenation over platinum. **Journal of Catalysis**, v.115, p.65, 1989.

WILLIAMS, F.L., NASON, D. Binary alloy surface compositions from bulk alloy thermodynamic data. **Surface Science**, v. 45, p.377, 1974.

Anexos

Anexo A

As Figuras 1-15 apresentam o comportamento catalítico dos catalisadores estudados, em termos de seletividade.

1. Catalisadores Monometálicos



Figura 1: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/TiO₂ (R)



Figura 2: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/TiO₂ (A)



Figura 3: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ni/TiO₂ (R)



Figura 4: Produto obtido no meio reacional catalisado por Fe/TiO₂ (A)

89



Figura 5: Produto obtido no meio reacional catalisado por Fe/TiO₂ (R)



Figura 6: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Sn/TiO₂ (A)



Figura 7: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Sn/TiO₂ (R)

2. Catalisadores Bimetálicos



Figura 8: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Fe/TiO₂-R



Figura 9: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Ni/TiO₂-R



Figura 10: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO₂-R.



Figura 11: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Fe/TiO₂-A



Figura 12: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO₂-A



Figura 13: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Ge/TiO₂-A.

3. Reações com outros substratos



Figura 14: Produto obtido no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO₂-A tendo como substrato a ε-caprolactona.


Figura 15: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/TiO₂-A tendo como substrato o EMM.