

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração: Sistemas de Processos Químicos e
Informática

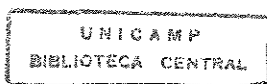
**COMPORTAMENTO DE CATALISADORES Rh-Sn E Pt-Fe
SUPORTADOS POR SÍLICA E TITÂNIA NA REAÇÃO DE
HIDROGENAÇÃO DO CITRAL**

AUTOR: VALÉRIA BUENO LOBÃO

ORIENTADOR: Prof. Dra. ELIZABETE JORDÃO

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

Junho/1999
Campinas - São Paulo
Brasil



009670

IDADE	BC
CHAMADA	UNICAMP
Ex	L781c
UNIBO BC/	26362
MOD.	229199
C	☐
D	☒
RECO	R\$ 11,00
ATA	21120189
CPD	

CM-00136417-9

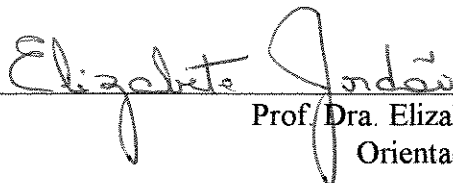
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L781c Lobão, Valéria Bueno
Comportamento de catalisadores Rh-Sn e Pt-Fe suportados por sílica e titânia na reação de hidrogenação do citral. / Valéria Bueno Lobão.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

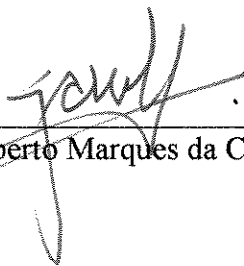
Orientadora: Elizabete Jordão.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Aldeídos. 3. Ródio. 4. Estanho. 5. Dióxido de titânio. 6. Sílica. 7. Mössbauer, Espectroscopia de. I. Jordão, Elizabete. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 15 de junho de 1999 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



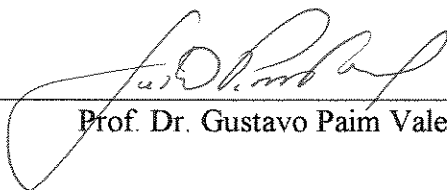
Prof. Dra. Elizabete Jordão
Orientador



Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz



Dr. David dos Santos Cunha

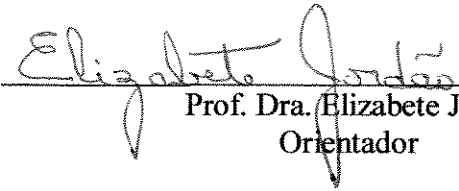


Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pela Eng^a. Valéria Bueno Lobão e aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de junho de 1999.



Prof. Dra. Elizabete Jordão
Orientador

A meus pais com todo amor
e ao meu querido César,
pelos momentos difíceis.

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	i
Lista de Figuras	iii
Resumo	vii
Abstract	ix
Agradecimentos	xi
INTRODUÇÃO	01
Capítulo 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
1.1. Catalisadores de Metais Platínicos	05
1.2. Influência do Suporte	09
1.3. Influência das Condições de Reação	11
1.3.1. Efeitos da Pré-Redução do Catalisador	12
1.3.2. Efeitos do Solvente	13
1.3.3. Efeitos da Pressão de Hidrogênio	15
1.4. Influência da Adição de Promotores a Catalisadores de Metais Platínicos	15
1.4.1. Efeitos da Adição de Ferro	17
1.4.2. Efeitos da Adição de Estanho	18
Capítulo 2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	33
2.1. Materiais	33
2.2. Pré-Tratamento dos Suportes	34
2.3. Preparação das Soluções de Impregnação da Série Rh-Sn	35
2.4. Preparação das Soluções de Impregnação da Série Pt-Fe	36
2.5. O Método de Coimpregnação com Excesso de Solvente	37
2.6. Tratamentos Térmicos	37

Capítulo 3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	41
3.1. Análise de Elementos Via Absorção Atômica	41
3.2. Espectroscopia Mössbauer	42
3.3. Análise Termogravimétrica - T.G.A.	49
3.4. Redução a Temperatura Programada - T.P.R.	55
3.5. Quimissorção de Hidrogênio e Titulação H ₂ -O ₂	63
Capítulo 4. TESTES CATALÍTICOS	71
4.1. Metodologia Experimental	71
4.2. Análise Cromatográfica	74
4.3. Expressões Usadas na Apresentação dos Resultados	76
4.4. Determinação das Condições Experimentais	76
4.5. Resultados dos Testes Catalíticos	77
4.5.1. Efeito do Suporte em Catalisadores Monometálicos à Base de Rh ou Sn	78
4.5.2. Efeito Promotor do Sn	82
4.5.3. Efeito da Temperatura de Redução no Catalisador Rh-Sn/TiO ₂	84
4.5.4. Efeito da Etapa de Calcinação no Catalisador Rh-Sn/TiO ₂	85
4.5.5. Comportamento do Catalisador Pt/TiO ₂	86
4.5.6. Efeito da Temperatura de Redução no Catalisador Pt-Fe/TiO ₂	87
Capítulo 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	89
CONCLUSÃO	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE TABELAS

Número	Título	página
Tabela 1.1	Hidrogenação do crotonaldeído em fase líquida a 24°C e 25bar. TON após 16 h de reação. Catalisadores com 4 %Pt	21
Tabela 1.2	Razões entre as quantidades adsorvidas irreversivelmente de H ₂ , O ₂ , H ₂ , durante a Quimissorção de H ₂ e Titulação H ₂ -O ₂ para os catalisadores Ir e Ir-Sn suportados.	21
Tabela 1.3	Parâmetros Mössbauer para catalisadores reduzidos Sn/Al ₂ O ₃ e Ir-Sn/Al ₂ O ₃ .	22
Tabela 1.4	Parâmetros Mössbauer para amostras reduzidas de Sn/Al ₂ O ₃ e Pd-Sn/Al ₂ O ₃ .	23
Tabela 1.5	Parâmetros Mössbauer para as amostras organometálicas (MILLET <i>et al.</i> , 1997).	30
Tabela 2.1	Concentrações das soluções precursoras de Rh e Sn.	36
Tabela 2.2	Concentrações das soluções precursoras de Pt e Fe.	37
Tabela 3.1	Parâmetros Mössbauer dos compostos de Sn, medidos à temperatura do N ₂ líquido.	40
Tabela 3.2	Comparação dos parâmetros δ obtidos por Espectroscopia Mössbauer.	44
Tabela 3.3	Porcentagem em peso de Sn na forma óxida e na forma ligada e de Rh reduzido e ligado.	45
Tabela 3.4	Resultados das análises de T.G.A. sob atmosfera redutora.	49
Tabela 3.5	Resultados das análises de Quimissorção de H ₂ e Titulação H ₂ -O ₂ .	67
Tabela 3.6	Comparação entre os valores de dispersão obtidos por Quimissorção direta de H ₂ , Titulação H ₂ -O ₂ e Titulação O ₂ -H ₂ .	67
Tabela 3.7	Resultados de área metálica, dispersão e diâmetro médio das partículas obtidos a partir dos dados de Titulação H ₂ -O ₂ .	67
Tabela 4.1	Comparação entre as condições experimentais propostas por DIDILON <i>et al.</i> (1991) e aquelas determinadas para este trabalho.	77
Tabela 4.2	Resultados obtidos com a reação de hidrogenação do citral a 126°C e 50 bar de H ₂ em presença de diferentes catalisadores.	78

Tabela 4.3 Comparação entre os resultados obtidos por este trabalho e por COUPÉ (1998) com catalisadores Rh-Sn/SiO₂ não calcinados e previamente calcinados na hidrogenação do citral a 126°C e 50 bar de H₂.

85

LISTA DE FIGURAS

Número	Título	página
Figura 1.1	Isômeros formadores do citral.	01
Figura 1.2	Produtos da reação de hidrogenação do citral.	02
Figura 3.1	Representação de um espectro Mössbauer típico.	43
Figura 3.2	Espectros Mössbauer da série de catalisadores Rh-Sn/SiO ₂ , onde A = Sn/SiO ₂ (R400°C/4h) e B = Rh-Sn/SiO ₂ (R400°C/4h)	44
Figura 3.3	Espectros Mössbauer da série de catalisadores Rh-Sn/TiO ₂ , onde A = Sn/TiO ₂ (R400°C/4h); B = Rh-Sn/TiO ₂ (R400°C/4h); C = Rh-Sn/TiO ₂ (R250°C/4h) e D = Rh-Sn/TiO ₂ (C500°C/3h e R400°C/1h).	45
Figura 3.4	Diagrama de Fases Rh-Sn.	48
Figura 3.5	Perfil de T.G.A. da sílica utilizada como suporte.	51
Figura 3.6	Perfil de T.G.A. da titânia utilizada como suporte.	51
Figura 3.7	Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Rh/SiO ₂ .	52
Figura 3.8	Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Rh/TiO ₂ .	52
Figura 3.9	Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Sn/SiO ₂ .	53
Figura 3.10	Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Sn/TiO ₂ .	53
Figura 3.11	Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Rh-Sn/SiO ₂ .	54
Figura 3.12	Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Rh-Sn/TiO ₂ .	54
Figura 3.13	Esquema do dispositivo de Redução a Temperatura Programada onde V-1 e V-2 são válvulas do tipo abre-fecha e V-3 é uma válvula controladora de fluxo.	56
Figura 3.14	Perfis de T.P.R. dos precursores de Rh/SiO ₂ , Sn/SiO ₂ e Rh-Sn/SiO ₂ sem calcinação prévia.	59
Figura 3.15	Perfis de T.P.R. dos precursores de Rh/SiO ₂ , Sn/SiO ₂ e Rh-Sn/SiO ₂ previamente calcinados a 500°C/1h.	60
Figura 3.16	Perfis de T.P.R. dos precursores de Rh/TiO ₂ , Sn/TiO ₂ e Rh-Sn/TiO ₂ sem calcinação prévia.	61
Figura 3.17	Perfil de T.P.R. do precursor de Pt-Fe/TiO ₂ sem calcinação prévia.	62

Figura 3.18	Dispositivo volumétrico experimental para medidas de Quimissorção de H_2 e Titulação H_2 - O_2 .	64
Figura 3.19	Esquema de Titulação H_2 - O_2 e O_2 - H_2 .	65
Figura 3.20	Modelo da superfície (110) de TiO_2 mostrando a possível localização dos átomos de Rh proposto por FUENTES <i>et al.</i> (1985).	68
Figura 3.21	Modelo cubooctahédrico de clusters monometálicos de Rh (COQ <i>et al.</i> , 1991).	69
Figura 3.22:	Modelo de uma partícula cubooctahédrica sendo gradualmente coberta com átomos de estanho, os quais ocupam preferencialmente os vértices e, eventualmente, os planos mais densos.	70
Figura 4.1	Esquema do sistema reacional.	72
Figura 4.2	Exemplo de um resultado típico de análise cromatográfica obtido com a reação de hidrogenação do citral em presença do catalisador Pt-Fe/ TiO_2	75
Figura 4.3	Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh/ SiO_2 reduzido a 400°C/4h.	79
Figura 4.4	Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh/ TiO_2 reduzido a 400°C/4h.	79
Figura 4.5	Esquema da reação de hidrogenação do citral em presença de Rh/ SiO_2 e Rh/ TiO_2	80
Figura 4.6	Variação da composição da mistura reacional em presença de Sn/ SiO_2 reduzido a 400°C/4h.	81
Figura 4.7	Variação da composição da mistura reacional em presença de Sn/ TiO_2 reduzido a 400°C/4h.	81
Figura 4.8	Esquema da reação de hidrogenação do citral em presença de Rh-Sn/ SiO_2 e Rh-Sn/ TiO_2	82
Figura 4.9	Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh-Sn/ SiO_2 reduzido a 400°C/4h.	83
Figura 4.10	Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh-Sn/ TiO_2 reduzido a 400°C/4h.	83
Figura 4.11	Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh-Sn/ TiO_2 reduzido a 250°C/4h.	84
Figura 4.12	Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh-Sn/ TiO_2 previamente calcinado a 500°C/3h e reduzido a 250°C/4h.	86
Figura 4.13	Variação da composição da mistura reacional em presença de Pt/ TiO_2 reduzido a 190°C/4h.	87

Figura 4.14	Variação da composição da mistura reacional em presença de Pt-Fe/TiO ₂ reduzido a 400°C/4h.	88
Figura 4.15	Variação da composição da mistura reacional em presença de Pt-Fe/TiO ₂ reduzido a 190°C/4h.	88

RESUMO

Este trabalho se propõe a verificar qual é o sistema mais eficiente na hidrogenação do citral a álcoois insaturados: Pt-Fe/TiO₂, Rh-Sn/TiO₂ ou Rh-Sn/SiO₂.

Catalisadores contendo 1% de Rh e relação atômica Sn/Rh = 0,92 foram preparados pelo método de coimpregnação com excesso de solução a partir dos respectivos cloretos. Após a impregnação, os materiais precursores foram secos e reduzidos. O catalisador Rh-Sn/TiO₂ recebeu três tratamentos térmicos diferentes: uma parte foi diretamente reduzida em baixa temperatura (250°C/4h); outra parte foi reduzida em temperatura elevada (400°C/4h) e uma terceira parte foi submetida a uma etapa de calcinação (500°C/3h) anteriormente à redução (400°C/1h). O catalisador Rh-Sn/SiO₂ foi reduzido a 400°C/4h. Os materiais Pt-Fe/TiO₂ foram reduzidos em duas temperaturas diferentes: 190°C/4h e 400°C/4h. As técnicas de caracterização físico-química empregadas foram: Análise Termogravimétrica, Redução a Temperatura Programada, Espectroscopia Mössbauer, Quimissorção de H₂ e Titulação H₂-O₂. As reações de hidrogenação do citral foram realizadas a 50 bar de H₂ e 126°C sob agitação de 1500 r.p.m.

A adição de promotores (Sn e Fe) conduz a aumentos sensíveis de seletividade aos álcoois insaturados, geraniol e nerol, tendo-se em vista que, sobre catalisadores monometálicos à base de ródio suportado a produção do aldeído saturado (citronelal) é preferencial. Pt/TiO₂ apresentou seletividade moderada aos álcoois insaturados.

O efeito da mudança de suporte também foi estudado, evidenciando-se que, quando o suporte foi TiO₂, a reação foi sempre mais rápida.

Os dados da caracterização físico-química dos catalisadores Rh-Sn permitem concluir que, nos catalisadores bimetalicos houve formação de uma liga, possivelmente Rh₂Sn, com planos mais favoráveis à adsorção da carbonila (C=O). Nessa liga, os átomos de estanho vão, então, “envenenar” os sítios de adsorção da olefina (C=C). Para formar essa liga, o estanho deve ocupar, primeiramente, os sítios de baixo índice de coordenação. Como é possível evidenciar através dos resultados de Titulação H₂-O₂, Rh/TiO₂ apresentou um menor grau de dispersão do que Rh/SiO₂ e partículas da ordem de 4 nm que, provavelmente, são tridimensionais e apresentam maior proporção de átomos de baixo índice de coordenação. Desse modo, a formação da liga será mais preponderante no primeiro material do que no segundo, o que pode ser confirmado pelos resultados de T.P.R. e de Espectroscopia Mössbauer. Propõe-se que, no caso da sílica, essa liga encontra-se sobreposta a partículas de ródio puro que têm sua redução dificultada, enquanto que uma parcela de Rh puro é responsável pelas baixas seletividades a citronelal e citronelol.

Não se exclui a possibilidade de que a liga simplesmente envenene os sítios de adsorção da C=C enquanto ions Sn⁺ seriam responsáveis pela ativação da carbonila para reagir com o hidrogênio adsorvido sobre Rh⁰.

O sistema mais eficiente, que associa bons resultados de conversão e seletividade a geraniol e nerol é Pt-Fe/TiO₂.

ABSTRACT

This work intends to verify which is the most efficient system in the hydrogenation of citral to unsaturated alcohols: Pt-Fe/TiO₂, Rh-Sn/TiO₂ or Rh-Sn/SiO₂.

Catalysts having 1% of Rh and Sn/Rh = 0,92 (at./at.), 4,7% of Pt and 0,3% of Fe were prepared by the wet impregnation from chlorated precursors solutions, thereafter they were dried. Rh-Sn/TiO₂ was submitted to a three different treatments: a fraction of these materials was directly reduced at low temperature (250°C/4h) and other at high temperature (400°C/4h); another fraction was earlier submitted to a calcination treatment (500°C/3h) prior to reduction (400°C/1h). Rh-Sn/SiO₂ was directly reduced at 400°C/4h and the Pt-Fe/TiO₂ catalysts was reduced at two different temperatures: 190°C/4h and 400°C/4h. The characterization techniques used in this study were: Termogravimetric Analysis, Temperature Programmed Reduction, Mössbauer Spectroscopy, H₂ Chemisorption and H₂-O₂ Titration. The reactions of hydrogenation of citral were realized to 50 bar of H₂ and 126°C with stirring speed of 1500 r.p.m.

The addition of promoters (Sn and Fe) leads to increments of selectivity to unsaturated alcohols, geraniol and nerol, taking account that the formation of saturated aldehyde (citronellal) is preferential in the presence of rhodium monometallic supported catalysts.

The effect of change of support was studied too and was verified that, when the support was titania, the activity of reaction was more pronounced.

Results of physical-chemical characterization of the catalysts indicates that the formation of an alloy has occurred in the bimetallic materials. Possibly, it's Rh₂Sn, that has more favourable planes to the adsorption of C=O. In this alloy, the tin atoms will poison the sites of adsorption of C=C. Tin atoms ought to segregate to the sites of low coordination index to form this alloy. The results of Titration H₂-O₂ allow to evidence that Rh/TiO₂ has more lower dispersion values than Rh/SiO₂ and particles of 4 nm, so the metallic particles most likely have a three-dimensional structure, that have more proportion of atoms with low coordination index in the former material, to where the tin atoms will ought to segregate first. The formation of the alloy will be more predominant in the former material, what can be confirmed by the T.P.R. and Mössbauer Spectroscopy results. In the case of silica, it's suggested that the alloy is upon to isolated rhodium particles that have difficult reduction, while a portion of isolated rhodium is responsible for the low selectivity to citronellal and citronellol.

It's not excluded the possibility that the role of the alloy is only to poison the adsorption sites of the C=C, while Sn^{tn} will be responsible by the activation of C=O that will react with the adsorbed hydrogen on the Rh⁰.

The most efficient system, that joins good results of conversion and selectivity to geraniol and nerol, is Pt-fe/TiO₂.

AGRADECIMENTOS

Sou profundamente grata à **Prof. Dra. Elizabete Jordão** pela orientação, apoio e amizade dedicados ao longo deste trabalho.

Sou também muito grata ao **Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz** pelo incentivo para a realização deste curso.

Agradeço também ao **Prof. Dr. David dos Santos Cunha** que muito colaborou com essa tese na determinação da dispersão por Volumetria de Gases com sugestões e orientação.

Agradeço ao **Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo** e ao **Prof. Gustavo Paim Valença** pela contribuição como membros da banca examinadora, bem como por suas sugestões ao longo do trabalho.

Ao **Prof. Dr. Anuar Abras**, do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, pela atenção em realizar as análises de Espectroscopia Mössbauer.

Ao **Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes** pelo interesse com o qual acompanhou o desenvolvimento deste trabalho.

Sou ainda profundamente grata ao amigo e companheiro **Sandro Pioli Zella**, técnico do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos - DESQ - FEQ - UNICAMP.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação, particularmente **Júlio, Fernando e Adriana** pela amizade, colaboração e estímulo à realização deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química e ao Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos e Informática da UNICAMP pela acolhida calorosa de seus professores e técnicos.

À CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos.

Agradeço à minha família pela compreensão e paciência nas horas mais difíceis.

Finalmente, agradeço sinceramente a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

A Deus, por tudo.

INTRODUÇÃO

Freqüentemente, na indústria de química fina, é necessário realizar uma semi-hidrogenação de compostos orgânicos poli-insaturados, seja para a produção de gêneros alimentícios (aromatizantes), seja para a obtenção de produtos de perfumaria e síntese de fragrâncias, que requerem a formação seletiva de álcoois alílicos. Por esse motivo, a hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados aos correspondentes álcoois insaturados tem grande importância no campo industrial.

A seletividade dessa reação depende da adição de hidrogênio em uma determinada posição do sistema conjugado, a qual se processa em diferentes etapas, podendo produzir: o álcool insaturado, o aldeído insaturado e o enol, que isomeriza a aldeído saturado. Hidrogenações subseqüentes podem produzir ainda o álcool saturado e o hidrocarboneto correspondente, embora a ocorrência deste último, pela hidrogenólise de ligações C-O, não seja freqüente.

Obter álcoois insaturados através da hidrogenação de carbonilas é uma etapa difícil de ser atingida pois, sobre a maioria dos metais platínicos, a hidrogenação da ligação olefínica é favorecida termodinamicamente. Alguns dos fatores que podem afetar a seletividade a álcoois insaturados são: naturezas do metal e do suporte, condições de preparação, solvente empregado e a adição de promotores.

Recentemente, as reações de hidrogenação de aldeídos insaturados passaram a ser consideradas como reações-modelo, a fim de estabelecer alguma relação entre seletividade e estrutura do catalisador. A maior parte dos trabalhos citados na literatura relata a hidrogenação do aldeído cinâmico e crotonaldeído.

O citral é um membro da família dos aldeídos α,β -insaturados, cuja ocorrência se dá como uma mistura dos dois isômeros *cis* e *trans*, respectivamente: geranial e neral, e que apresenta três tipos de insaturação: uma função aldeídica, uma dupla ligação conjugada e uma dupla ligação isolada:

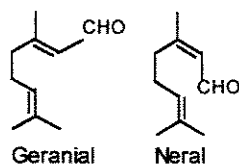


Figura 1.1: Isômeros formadores do citral.

Conforme o sítio de hidrogenação, na primeira etapa da reação é possível obter, a partir de cada isômero, três diferentes produtos: *cis* ou *trans* 3,7-dimetil 2-octenal, nerol ou geraniol (a partir do isômero *cis* ou *trans*) e citronelal. Estes produtos podem ainda sofrer hidrogenação, conforme o esquema apresentado a seguir.

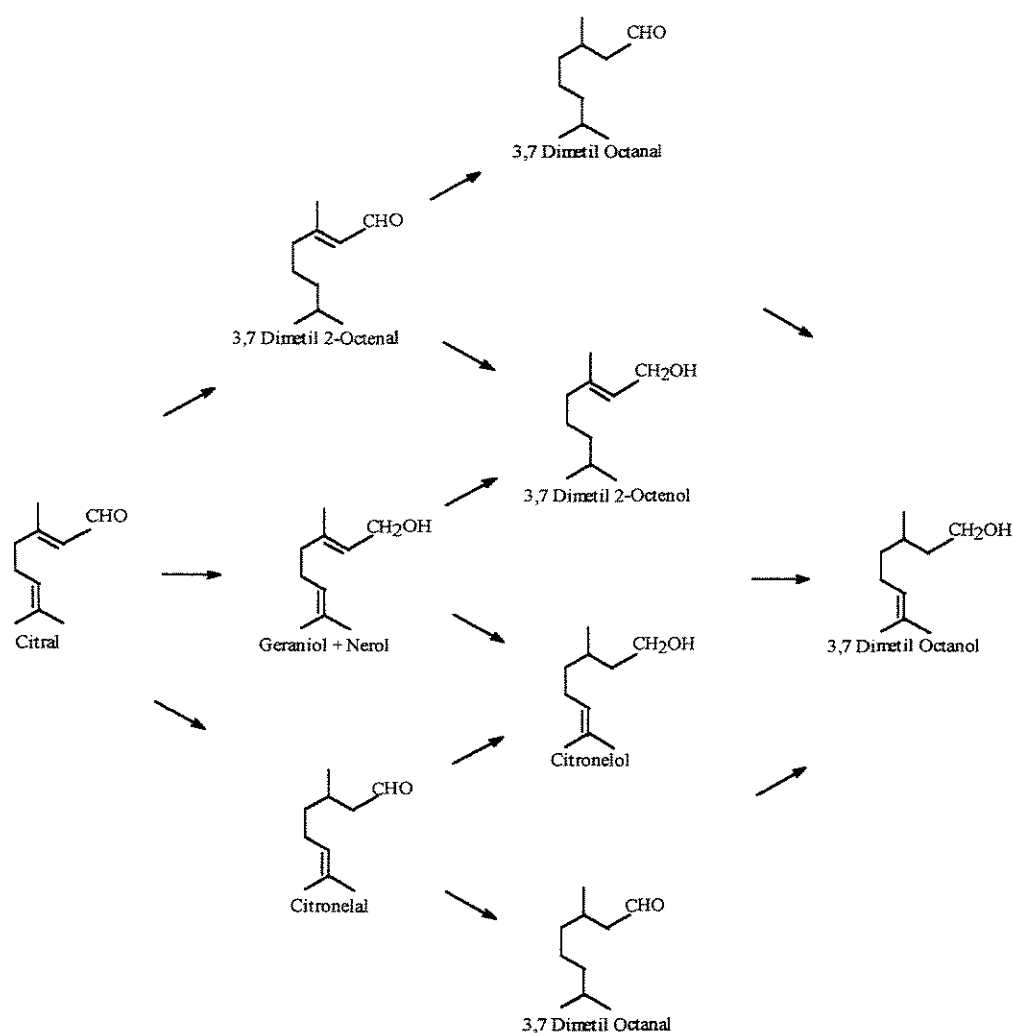


Figura 1.2 : Produtos da reação de hidrogenação do citral

Normalmente, sobre metais platínicos suportados, a hidrogenação do citral conduz à formação do álcool insaturado (citronelol), principalmente se o solvente utilizado for um álcool. Mas, do ponto de vista industrial, os produtos mais importantes são os álcoois insaturados: geraniol e nerol, os quais são usados na indústria de perfumaria, com a finalidade de atribuir um particular frescor às fragrâncias cítricas e florais, e na indústria alimentícia, para acentuar notas cítricas.

O geraniol também vem sendo aplicado a pesquisas direcionadas ao desenvolvimento de princípios ativos para a cura de tumores malignos, tais como o câncer de pâncreas e de fígado, obtendo-se, como resultado, uma significativa redução da taxa de crescimento de células humanas cancerosas do pâncreas, BURKE *et al.* (1997), e do fígado, KWAN *et al.* (1992).

Outra importante aplicação para esses álcoois, de acordo com KIM *et al.* (1995), está na ação antibacterial contra a *Samonella typhimurium*, uma bactéria patogênica causadora de infecções alimentares.

Tendo em vista a importância da reação de hidrogenação do citral aos álcoois insaturados, o presente trabalho tem por objetivo estudar a reação de hidrogenação do citral em presença de catalisadores Rh-Sn e Pt-Fe suportados sob os seguintes aspectos:

- Estudar o efeito do suporte em catalisadores monometálicos à base de Rh.
- Verificar se a adição dos promotores (Sn e Fe) conduz a aumentos sensíveis de atividade e seletividade aos álcoois insaturados, geraniol e nerol.
- Determinar qual é a temperatura ideal de redução de sistemas bimetálicos Rh-Sn suportados por titânia.
- Comparar os comportamentos dos catalisadores Rh-Sn/SiO₂ e Rh-Sn/TiO₂.
- Estudar a influência da temperatura de redução sobre o comportamento de catalisadores Pt-Fe/TiO₂ na reação de hidrogenação do citral.
- Determinar qual é o sistema mais eficiente na hidrogenação do citral a álcoois insaturados: Pt-Fe/TiO₂, Rh-Sn/TiO₂ ou Rh-Sn/SiO₂?

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os estudos pioneiros a respeito da hidrogenação seletiva do citral datam de 1898, mas foram os trabalhos de ADAMS e GARVEY (1926) que deram suporte para as subseqüentes pesquisas no campo da catálise heterogênea. Empregando catalisadores platínicos em presença de sais de ferro e/ou zinco, os autores concluíram que esses sais promovem a redução do citral e impedem as subseqüentes reduções de geraniol e nerol.

Os trabalhos de SOKOL'SKII *et al.* (1978) e COURT *et al.* (1990), com Ni/Cr₂O₃ e metais platínicos demonstraram que a natureza do catalisador, solvente e condições de reação têm um papel significativo no direcionamento da reação e na seletividade a citronelol.

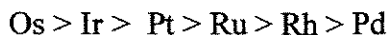
Mais recentemente, a adição de promotores a catalisadores de metais platínicos suportados confirmou que é possível obter seletivamente álcoois insaturados.

1.1. CATALISADORES DE METAIS PLATÍNICOS

Alguns estudos, como os de KASPAR *et al.* (1994), COQ *et al.* (1993) e SATAGOPAN *et al.* (1994), demonstraram que os metais platínicos, suportados ou não, apresentam seletividades específicas aos álcoois insaturados:

- Ir e Os são os mais seletivos;
- Pd, Rh e Ni não são seletivos;
- Pt, Ru e Co têm seletividades moderadas.

Assim sendo, GIROIR-FENDLER *et al.* (1998) propuseram a seguinte ordem para a seletividade a álcoois insaturados:



DELBECQ e SAUTET (1995) mostraram que a seletividade dos metais pode ser racionalizada em termos das diferenças de expansão radial das bandas *d*. Quanto maior a banda, mais fortes serão as interações repulsivas com a C=C e mais baixa será a probabilidade de sua adsorção. Dessa forma, a banda *d*, cuja largura foi aumentada na série Pd < Pt < Ir e Os, explica as seletividades obtidas experimentalmente.

Realmente, catalisadores de Rh e Pd suportados são mais seletivos a aldeídos saturados.

PAK *et al.* (1980) estudaram a hidrogenação do citral a citronelol em presença de metais platínicos não suportados (platina, paládio, níquel e ródio), em meio alcoólico e na faixa de pressão de 2 a 10 MPa. Eles constataram que a seletividade a citronelol obedeceu à seguinte ordem: Rh > Ni > Pt > Pd, de forma que a ativação da C=O foi, então, determinada pela capacidade do metal em formar ligações σ . Sobre Rh, a hidrogenação do citronelal, produzido na primeira etapa da reação, a álcool saturado ocorreu de forma consecutiva, isto é, somente após todo o citral ter sido convertido em citronelal é que citronelol foi produzido. Com base nas configurações eletrônicas dos metais empregados nesse estudo, paládio tem a menor capacidade em formar uma ligação σ , o que pode explicar sua ineficiência em relação à hidrogenação do grupo carbonila do citral. Também foi observado que as velocidades de adsorção e ativação do hidrogênio foram significativamente menores sobre Rh do que em Pt e Pd. É importante notar ainda que, em todos os sistemas estudados, houve uma queda na velocidade de reação, provavelmente relacionada à adsorção de citronelal na superfície do catalisador.

DIDILLON *et al.* (1991) verificaram que o sistema Rh/SiO₂, pré-calcinado a 300°C/1h e reduzido a 300°C/1h, é totalmente não seletivo aos álcoois insaturados, geraniol e nerol.

Em seu trabalho, PONEC (1997) relata que espécies fracamente ligadas são as que mais contribuem para o equilíbrio da reação catalítica. Nem todas as espécies que são adsorvidas de forma dissociativa podem ser consideradas não reativas. Sobre metais platínicos a reatividade da olefina é sempre maior que a da carbonila, o que, provavelmente, deve estar relacionado à força de ligação da adsorção.

HUBAUT *et al.* (1986, 1989) verificaram que, com catalisadores à base de óxido de cromo-cobre, empregados nas reações de hidrogenação em fase gasosa do crotonaldeído, metilvinilcetona e metacroleína, a 40°C e pressão atmosférica (0,1MPa), a seletividade aos álcoois insaturados é fortemente dependente da estrutura do substrato, sendo controlada por um impedimento estérico e efeitos eletrônicos induzidos pelos grupos metil substituintes. Nas reações de hidrogenação do citral e do aldeído cinâmico sobre esses mesmos catalisadores, os produtos obtidos foram, no primeiro caso, citronelal e nerol e, no segundo caso, aldeído di-hidrocinâmico e álcool cinâmico.

Na hidrogenação do citral, HUBAUT (1992) observaram ainda que os álcoois insaturados e o aldeído saturado podem competir pelos sítios ativos com o reagente inicial quando se emprega pressão de hidrogênio elevada ($p_{H_2} > 1\text{atm}$, ou seja, $p_{H_2} > 0,1\text{MPa}$). A adsorção de ambos os produtos, citronelal e nerol, sobre o catalisador foi mais fraca do que a adsorção do citral. À pressão atmosférica (0,1MPa), citral e nerol são consumidos igualmente, mas o citral ainda é mais reativo do que o nerol.

NERI *et al.* (1997) também observaram uma adsorção competitiva entre substrato e produtos com o emprego de catalisadores Ru/Al₂O₃ na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico. Eles constataram que a C=C adsorve fracamente nas faces da partícula de Ru, tanto que, quanto menor a dispersão (maior o tamanho de partícula), menores são as constantes de velocidade específica da hidrogenação da C=C. Como a força de adsorção da

C=O independe do tamanho de partícula de Ru, o aumento das partículas proporciona um aumento da atividade específica de hidrogenação da C=O, porque a olefina é fracamente adsorvida nessas faces.

Para DELBECQ e SAUTET (1995), essa dificuldade em hidrogenar primeiro a carbonila depende fortemente da natureza do metal e do tipo de face exposta. Esses pesquisadores estudaram as hidrogenações do aldeído cinâmico, acroleína, crotonaldeído e prenal sobre superfícies de Pt e Pd. A seletividade a álcoois insaturados foi discutida em termos da adsorção competitiva das ligações olefínica e carbonílica na superfície do metal. De acordo com os autores, a seletividade à hidrogenação da C=O pode ser melhorada através da diminuição da energia de adsorção da olefina como um resultado do aumento das interações repulsivas com o metal. Isto pode ocorrer devido à presença de grupos substituintes, ao emprego de metais que apresentam orbitais *d* mais extensos, tais como o Ir e o Os, ou à existência de uma maior proporção de faces densas (111), o que tornaria preferencial a interação com a C=O. Assim, a presença de sítios ácidos ou o enriquecimento da superfície metálica com elétrons provenientes da interação com o suporte ou promotor favoreceriam a adsorção da C=O. Os mesmos autores (1996) também relatam que, sobre uma liga Pt-Fe, as moléculas de aldeídos α,β -insaturados são mais fracamente adsorvidas e apresentam uma maior tendência a adsorver via C=O do que sobre platina pura.

BIRCHEM *et al.* (1996) verificaram que, conforme a face exposta do metal, a hidrogenação do prenal, que também é um aldeído α,β -insaturado, pode se processar via C=C ou C=O. Por exemplo, a face Pt(111), que tem estrutura muito condensada, provoca um efeito estérico para a acomodação dos grupos metílicos do prenal, de forma que a adsorção da C=O torna-se preferencial sobre esses planos; já a estrutura “enrugada” da superfície de Pt(110), que não apresenta esse efeito estérico, é capaz de adsorver a C=C e formar o aldeído saturado. As superfícies de Pt(553), que apresentam “terraços” e “degraus” de Pt(111), são capazes de adsorver tanto a C=C quanto a C=O, embora a produção de álcoois insaturados seja mais modesta.

NITTA *et al.* (1989), BECCAT *et al.* (1990) e GALVAGNO *et al.* (1991) constatarem a existência de um efeito estérico das moléculas de aldeído cinâmico e prenal sobre superfícies metálicas planas mas, de acordo com GALVAGNO *et al.* (1993b), a variação do tamanho da partícula de Ru não apresentou nenhum efeito nas reações de hidrogenação do crotonaldeído e do citral. Tal fato foi atribuído à inexistência de grupos causadores do impedimento estérico.

NITTA *et al.* (1989) observaram que a seletividade a álcoois insaturados, no caso da reação de hidrogenação do aldeído cinâmico sobre $\text{Co}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$, aumentou com o aumento do tamanho dos cristais de Co no catalisador. Baseados nos dados da hidrogenação competitiva entre aldeídos saturados e álcoois insaturados, os autores explicaram esses resultados em termos da força de adsorção do reagente e dos produtos intermediários nas diferentes superfícies de Co metálico, de forma que a adsorção do álcool insaturado na superfície do catalisador demonstrou ser mais fraca que a adsorção dos aldeídos, quer insaturado ou saturado.

BECCAT *et al.* (1990) compararam a hidrogenação do crotonaldeído e do prenal (metil crotonaldeído) sobre as faces de Pt(111) e concluíram que, na presença do

grupo metil, a hidrogenação da ligação olefinica diminui uma ordem de magnitude, enquanto que a hidrogenação da carbonila não sofreu alteração.

Em seu estudo da hidrogenação do aldeído cinâmico sobre catalisadores Ru/C, GALVAGNO *et al.* (1991, 1993b) sugerem que o reagente orgânico pode ser adsorvido na superfície do Ru através da C=C e da C=O e que, sobre átomos localizados nas quinas e arestas das partículas metálicas, predomina a adsorção da C=C. O aumento do tamanho das partículas do Ru, de 6nm com 1%Ru/C para 16,8nm, com 10%Ru/C, houve uma diminuição da formação de aldeído saturado. Uma possível explicação para esses resultados é que, sobre maiores partículas de metal, ocorre um efeito estérico que impede a aproximação do anel aromático, devido à presença de uma barreira de energia. Na hidrogenação do citral, onde o anel aromático não está presente, não foram observadas diferenças na distribuição dos produtos ocasionadas por diferentes tamanhos de partícula.

De fato, COQ *et al.* (1993a), com o emprego de catalisadores Ru/Al₂O₃, cujos tamanhos de partícula variaram de 1 a 15nm, na reação de hidrogenação da acroleína, puderam observar que pequenas partículas de Ru são menos seletivas ao álcool alílico.

PONEC (1997) afirma que a presença de grupos substituintes, tais como radicais metil, etil, fenil, etc., diminui a capacidade de adsorção da olefina devido a um efeito estérico entre os elétrons existentes na superfície do metal e nos orbitais (σ) totalmente preenchidos dos substituintes.

Dessa forma, conclui-se que o comportamento de um catalisador pode ser influenciado pelo grau de dispersão do componente ativo, isto é, o tamanho dos cristais expostos determina as proporções relativas de átomos nas quinas, arestas e faces dos cristais, e que, átomos em diferentes posições cristalográficas podem ter propriedades catalíticas diferentes, resultantes das diferentes estruturas geométricas e/ou eletrônicas.

Como as moléculas insaturadas podem adsorver na superfície do metal de várias maneiras e com forças interativas diferentes, impedimentos estéricos recíprocos entre a superfície metálica e as moléculas podem, por sua vez, modificar a geometria de adsorção e, por consequência a seletividade ao álcool insaturado, quando, por exemplo, ocorrer o impedimento da adsorção da olefina.

Outro fator que pode atuar no sentido de aumentar a seletividade à carbonila é o efeito estérico causado por uma forte adsorção do aldeído saturado, produzido na primeira etapa, que impede a adsorção de novas moléculas pela C=C, e força a adsorção via C=O.

Em recente trabalho, GIROIR-FENDLER *et al.* (1998) ressaltam que as seletividades intermediárias de platina, rutênio e cobalto podem ser modificadas por vários fatores tais como: escolha do suporte, condições de preparação, solvente empregado e a adição de promotores. Mas não espera que o mesmo possa acontecer com o ródio, já que sua seletividade a álcoois insaturados é nula.

1.2. INFLUÊNCIA DO SUPORTE

GIROIR-FENDLER *et al.* (1998) afirmam que alguns suportes podem interagir com as partículas metálicas através de efeitos ligantes. Dessa forma, suportes doadores de elétrons produziram o mesmo efeito de moléculas básicas, desde que as partículas metálicas fossem muito pequenas e com uma elevada proporção de átomos interagindo com o suporte.

Em trabalho a respeito da hidrogenação do aldeído cinâmico, GIROIR-FENDLER *et al.* (1998) atribuíram as elevadas seletividades a álcool cinâmico, observadas com o sistema Me/Grafite, onde Me = Pt, Ru e Rh, em relação a Me/C, preparados da mesma maneira e com os mesmos tamanhos de partícula (1 - 2nm), a uma maior densidade eletrônica sobre as partículas de metal, o que diminui a probabilidade de hidrogenação da C=C. Entretanto, mesmo estando suportado por grafite, Rh continua sendo pouco seletivo ao álcool cinâmico. Após a redução, análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Pt/Grafite indicaram uma expansão da rede da platina como resultado da transferência de elétrons do grafite para orbitais antiligantes dos aglomerados metálicos. Essa interpretação também é suportada pelo fato de que o aumento das seletividades medidas com Me/Grafite não foi acompanhado do aumento da atividade desses catalisadores, como acontece com os catalisadores bimetalicos.

COLOMA *et al.* (1995) investigaram a hidrogenação em fase gasosa do crotonaldeído sobre catalisadores de platina, suportados por carvão ativo, com diferentes quantidades de grupos oxigenados superficiais. Quanto maior a quantidade de grupos oxigenados superficiais sobre o carvão, maior foi a seletividade ao álcool insaturado. Com isto, chegaram à conclusão que em suportes tais como o carvão ativo, grupos funcionais oxigenados provavelmente atuam como sítios doadores de elétrons, modificando as propriedades eletrônicas da platina de uma maneira muito semelhante àquela descrita para o grafite.

Com o estudo de catalisadores Pt/C, Ru/C e Ru/Al₂O₃, GALVAGNO *et al.* (1993 a, b) verificaram que, quando suportados em carvão, a seletividade aos álcoois insaturados, geraniol e nerol, é maior do que quando se emprega alumina como suporte. Essa maior seletividade, no caso do emprego de carvão como suporte, foi atribuída à quantidade de ferro contida como impureza.

Os trabalhos teóricos de DELBECQ e SAUTET (1995) permitiram prever que uma elevada densidade de cargas sobre os átomos da superfície metálica pode diminuir a energia de ligação da C=C através de um aumento da interação repulsiva ou favorecimento da interação via retrodoação com os orbitais π^*_{CO} , ocorrendo, então, a hidrogenação da C=O. Assim, espécies doadoras de elétrons podem interagir com as partículas de metal aumentando a seletividade ao álcool insaturado.

No caso do emprego de zeólitas como suporte para partículas menores que 1,2nm, a estrutura dos agrupamentos de metal, cuja maior parte dos átomos interage com a superfície aniônica das paredes das cavidades do suporte, é muito sensível a qualquer variação das propriedades ácido-básicas da zeólita. BLACKMOND *et al.* (1991) concluíram então que, com catalisadores à base de Pt, Ru e Rh suportados por zeólitas e

apresentando tamanho médio de partícula menor que 1,2nm, o suporte básico pode interagir com a partícula de metal através do aumento da densidade eletrônica deste, o que acarreta a diminuição da seletividade à C=C.

Em seu estudo sobre catalisadores Ru/ZrO₂, COQ *et al.* (1994) sugeriram que espécies Zrⁿ⁺, presentes na superfície do metal ou na interface metal-suporte, interagem com o oxigênio da C=O favorecendo sua hidrogenação.

O emprego de óxido de titânia como suporte faz aumentar substancialmente tanto a atividade quanto a seletividade da hidrogenação do grupo C=O.

WISMEIJER *et al.* (1986) observaram que o sistema Pt/TiO₂, quando reduzido em temperatura elevada, isto é, temperaturas superiores a 500°C (condição para formar fortes interações metal-suporte - SMSI), foi mais ativo à hidrogenação do citrônolal a citrônolol do que Pt/TiO₂ no estado normal, isto é, sem efeitos de interação metal-suporte.

VANNICE *et al.* (1989) empregaram catalisadores Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/TiO₂ na hidrogenação do crotonaldeído. Sobre os dois primeiros suportes, não foi observada a formação de álcoois insaturados e os diâmetros médios de partícula corresponderam a 2,0 e 3,9nm, respectivamente. Entretanto, sobre TiO₂, houve um acentuado aumento da seletividade conforme a temperatura de redução, e o tamanho médio das partículas correspondeu a 1,5nm. O aumento da atividade para a hidrogenação da carbonila foi atribuído à ativação da C=O por sítios defectivos, envolvendo espécies Ti³⁺ ou Ti²⁺ na interface metal-suporte quando da redução a temperaturas elevadas.

MORI *et al.* (1989) propuseram-se a esclarecer os efeitos do suporte e da dispersão sobre as etapas individuais da reação de hidrogenação do CO com catalisadores de Rh suportados. Para tanto, catalisadores Rh/Al₂O₃, Rh/SiO₂ e Rh/TiO₂ foram preparados com soluções aquosas de RhCl₃ ou soluções básicas de Rh(NH₄)₃Cl₆, seguindo-se secagem a 120°C e redução a 400°C/2h. O tamanho de partícula do ródio foi calculado como sendo: $d = \frac{6V_M}{a_M D}$, onde D é a dispersão metálica e a_M e V_M são, respectivamente, área média específica ocupada por um átomo de metal na superfície e o volume por átomo de metal no bulk. Os resultados de dispersão do Rh, obtidos tanto por Quimissorção de H₂ como por Microscopia Eletrônica de Transmissão, permitiram concluir que a dispersão depende da carga metálica e do tipo de suporte, diminuindo de acordo com o aumento da carga metálica, independente do suporte empregado. Catalisadores suportados por Al₂O₃ apresentaram dispersões mais elevadas que TiO₂ e SiO₂. A constante de velocidade da reação de hidrogenação do CO variou acentuadamente com os materiais suportados: foi maior em Rh/TiO₂ e menor em Rh/SiO₂, diminuindo também, porém em menor grau, com o aumento da dispersão de Rh sobre todos os suportes. Dessa forma, os autores concluíram que as propriedades eletrônicas do Rh metálico são o principal fator na determinação do efeito do suporte e da dispersão na dissociação da ligação C-O.

COQ *et al.* (1993b) pesquisaram o efeito do suporte em catalisadores de Ru suportado na hidrogenação do aldeído cinâmico. Para tanto, empregaram vários tipos de suporte: grafite, sílica, alumina e titânia. Com os três primeiros suportes, a seletividade ao álcool cinâmico pareceu ser dependente apenas do tamanho da partícula de metal, lembrando que este fato deve-se ao efeito estérico causado pela molécula do aldeído cinâmico. Entretanto, quando reduzido a temperatura elevada (cerca de 500°C), Ru/TiO₂

apresentou um efeito de migração das espécies sub-óxidas (TiO_x) para a superfície da partícula metálica, o que fez diminuir a relação H/Me e permitiu obter elevado grau de seletividade, que foi atribuído a uma polarização da $\text{C}=\text{O}$ pelas espécies migrantes.

KASPAR *et al.* (1994) também estudaram o comportamento de vários metais (Ir, Os, Ru e Rh) suportados em TiO_2 e reduzidos a 200°C ou 500°C na hidrogenação do crotonaldeído. Ir e Ru suportados em TiO_2 , sob condições de forte interação metal-suporte (SMSI), apresentaram graus de seletividade elevados a álcool croílico, os quais foram atribuídos ao efeito de sub-óxidos de titânia, TiO_x , que decoram as partículas do metal favorecendo a ativação da $\text{C}=\text{O}$. Mas, Rh e Os não apresentaram aumentos na seletividade a álcoois insaturados, mesmo sob condições de SMSI.

HALLER e RESASCO (1987) fizeram uma comparação entre os comportamentos de Rh/ TiO_2 e Pt/ TiO_2 . Eles relatam que, sob SMSI, esses metais apresentam diferenças de comportamento: durante a redução, as partículas de platina tendem a esparramar-se, formando finas pastilhas, enquanto que as partículas de ródio não apresentam qualquer variação. Além disso, análises de Difração de Elétrons evidenciaram a presença da fase Ti_4O_7 em amostras de Pt/ TiO_2 , mas não a identificaram em Rh/ TiO_2 . Como a redução de uma porção de TiO_2 a Ti^{3+} ocorre em ambos os sistemas, foi proposto que, durante a redução em temperatura elevada (cerca de 500°C), forma-se um óxido duplo Pt-Ti, cuja mobilidade explicaria o mecanismo pelo qual Ti^{3+} pode coalescer para formar Ti_4O_7 . Isto implicaria dizer que, sobre Rh/ TiO_2 , ou não se forma o óxido duplo Rh-Ti, ou ele se forma e não é móvel. Os autores afirmam ainda que o estado de SMSI é mais facilmente atingido pela platina do que pelo ródio, isto é, a platina requer menores temperatura e tempo de redução. Além disso, o estado de SMSI é mais difícil de reverter em Pt/ TiO_2 do que em Rh/ TiO_2 .

O mecanismo dominante da formação de espécies TiO_x sobre as partículas de metal é a migração durante a redução em temperatura elevada (cerca de 500°C). A migração de espécies reduzidas do suporte é acompanhada pela formação de ligações metal-Ti, responsáveis pela força diretora para a migração. A ligação metal-suporte não é idêntica àquela nos compostos intermetálicos por causa do oxigênio associado que atribui um caráter catiônico à Ti e ao metal do Grupo VIII.

A maior parte das conclusões obtidas para o uso de titânia como suporte pode ser estendida a outros óxidos redutíveis, tais como: V_2O_3 , CeO_2 , Nb_2O_5 . Mas é pouco provável que a migração de espécies do suporte possa ocorrer em temperaturas normais de redução em óxidos menos redutíveis, tais como Al_2O_3 e SiO_2 .

1.3. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO

São escassos os trabalhos sistemáticos a respeito dos efeitos das condições de reação na seletividade de reações de hidrogenação em fase líquida. Dentre os parâmetros mais importantes e mais estudados estão: temperatura de redução do catalisador, natureza do solvente, temperatura e pressão de reação e concentração do reagente.

Geralmente, as condições de reação exercem um maior efeito sobre as velocidades de reação do que sobre as seletividades em 50% de conversão.

1.3.1. Efeitos da Pré-Redução do Catalisador

Os efeitos causados pela redução dos materiais precursores dos catalisadores a temperatura elevada (cerca de 500°C), sobre as seletividade e atividade dos mesmos, dependem da natureza do metal suportado e do reagente orgânico.

No caso de catalisadores organometálicos, CANDY *et al.* (1994) afirmam que a reação entre o complexo carbonílico e a superfície do metal depende do grau de redução do metal.

TAUSTER *et al.* (1978) relatam que nos catalisadores Pt/Zeólita-Y, reduzidos em temperaturas superiores a 300°C, ocorre a migração dos átomos de Pt para formar aglomerados, os quais não apresentam alterações no comportamento durante a quimissorção de H₂. Esta migração sugere a ausência de fortes interações entre a Pt e a zeólita.

Com Rh/TiO₂, HALLER *et al.* (1987) também observaram que o aumento na temperatura de redução pode resultar numa coalescência de “clusters” de ródio para formar agregados maiores.

Em seu trabalho a respeito da hidrogenação do citral sobre catalisadores Pd/SiO₂, ARAMENDÍA *et al.* (1997) afirmam que a seletividade à C=O, para 25% de conversão, aumenta se o catalisador for reduzido em altas temperaturas.

Nas reações de hidrogenação do aldeído cinâmico e do crotonaldeído, NITTA *et al.* (1989) observaram que as seletividades aos álcoois cinâmico e crotilico, em 50% de conversão, aumentaram de acordo com o aumento da temperatura de redução de catalisadores Co₃(OH)₄Si₂O₅. O mesmo efeito foi observado por VANNICE *et al.* (1990) e ENGLISCH *et al.* (1997a) com catalisadores Pt/SiO₂ e Pt/TiO₂, para o mesmo valor de conversão. Assim, pode-se concluir que o aumento da temperatura de redução proporciona uma superfície metálica mais bem reduzida e apta a realizar a adsorção do H₂ e do substrato. Segundo KASPAR *et al.* (1994), na reação de hidrogenação do crotonaldeído sobre a maioria dos metais platínicos, uma elevada temperatura de redução causa uma diminuição da atividade catalítica. Já a seletividade a álcool insaturado, no caso de Ir e Ru suportados por TiO₂ e reduzidos a 450°C, foi duas vezes maior do que quando esses materiais foram reduzidos a 200°C. Rh e Os, pelo contrário, não apresentaram qualquer melhoria do grau de seletividade enquanto a atividade catalítica foi meramente suprimida.

KASPAR *et al.* (1994) atribuíram essa diminuição da atividade catalítica após a redução em temperatura elevada à decoração por parte de espécies TiO_x sobre as partículas do metal, formando novos sítios catalíticos que são responsabilizados pela melhoria da seletividade na formação de álcoois insaturados.

HALLER *et al.* (1987) afirmam que elevadas temperaturas de redução proporcionam espécies móveis TiO_x que cobrem parcialmente as partículas do metal suportado. O processo de migração dá-se no perímetro interfacial em torno da partícula de metal e resulta na “decoração” da superfície metálica. A presença dessas espécies na superfície bloqueia fisicamente os sítios ativos, afetando preferencialmente as reações que requerem um grande agrupamento de átomos para formar os sítios ativos.

De acordo com TAUSTER *et al.* (1978), as propriedades de adsorção de metais nobres são drasticamente alteradas por interações com a TiO_2 superficial. Parece plausível que o efeito SMSI (forte interação metal-suporte) esteja associado à formação de ligações entre o metal nobre e cátions ou átomos de titânio, estes últimos envolvendo a formação de compostos intermetálicos. O elevado grau de dispersão obtido com catalisadores Pt/TiO_2 , reduzidos a 500°C , favorece a formação desses compostos intermetálicos entre TiO_2 e platina.

Quanto à duração do pré-tratamento, GALLEZOT e RICHARD (1998) afirmam que quanto mais tempo o catalisador permanece em processo de redução, maior é a seletividade. Sobre catalisadores bimetálicos espera-se que o efeito da pré-redução seja mais importante, já que deve afetar o estado de oxidação dos metais eletropositivos envolvidos na hidrogenação da $\text{C}=\text{O}$.

ENGLISCH *et al.* (1997a) estudaram a hidrogenação do crotonaldeído sobre catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/TiO_2 . Eles constataram que a hidrogenação da olefina é cineticamente favorecida por partículas pequenas, onde os átomos das quinas e arestas (sítios de baixa coordenação) não estão impedidos de adsorver a $\text{C}=\text{C}$. Sobre partículas maiores, as faces densas de $\text{Pt}(111)$ favorecem a adsorção via $\text{C}=\text{O}$. Esse aumento da seletividade à $\text{C}=\text{O}$ sobre partículas maiores após a redução em alta temperatura parece ser pouco influenciado pela interface metal- TiO_x , a menos que a redução seja realizada por um tempo mais longo para que os sub-óxidos se espalhem melhor sobre a superfície. Nesse caso, ocorreria uma combinação entre os dois efeitos: abundância de planos de $\text{Pt}(111)$ somados ao efeito da interface metal-óxido.

1.3.2. Efeitos do Solvente

Nas reações de hidrogenação em fase líquida, o emprego de solventes tem por finalidade auxiliar a dissipação do calor e controlar o desenvolvimento da reação, através da solubilidade do hidrogênio gasoso e da variação da composição do substrato. Dessa forma, a reação pode ser mantida num regime que permita seu estudo cinético, pois, em fase líquida, a presença do solvente diminui a taxa de colisão das moléculas com a superfície do catalisador, reduzindo a influência do fator termodinâmico.

Se assumirmos que a reação de hidrogenação em questão não é limitada por fenômenos difusionais, os solventes podem influenciar a seletividade em cada etapa. Em um sistema trifásico, a reação de hidrogenação pode ser dividida em três etapas:

- quimissorção dos reagentes (H_2 e substrato);

- reação sobre a superfície do catalisador;
- dessorção dos produtos.

MERCADANTE *et al.* (1996), afirmam que moléculas do solvente também podem interagir com a superfície do metal através de variações no modo de adsorção do substrato.

Empregando catalisadores Cu/Al₂O₃ na hidrogenação de aldeídos insaturados, GARGANO *et al.* (1990) observaram que ocorre uma transferência de hidrogênio de um grupo alcóolico para as ligações olefinicas e carbonílicas. O doador de hidrogênio pode ser tanto o solvente como um dos produtos da reação, competindo com o hidrogênio molecular e produzindo seletividades inesperadas. Quando o álcool isopropílico foi empregado como solvente, a quantidade de álcool cinâmico produzido foi muito maior do que quando se empregou tolueno.

GILBERT e MERCIER (1993) afirmam que a estereoseletividade da hidrogenação de uma molécula que contém um grupo polar, como o CH₂OH, pode ser controlada pelas interações hidrofílicas-hidrofóbicas entre o solvente, o substrato e o catalisador suportado. Dessa maneira, o grupo CH₂OH pode interagir fortemente com solventes polares, tais como DMF (dimetilformamida) ou etanol. No caso de um solvente hidrofóbico não polar, como por exemplo o hexano, o CH₂OH tende a quimissorver sobre o catalisador que é, então, o mais polar.

Mais recentemente, ARAMENDÍA *et al.* (1997) publicaram um estudo a respeito da hidrogenação do citral sobre catalisadores à base de paládio, em que o efeito do solvente recebeu atenção especial. Nesse estudo foi observado que solventes com baixos valores de constante dielétrica, como por exemplo dioxano e ciclohexano, conduzem a maiores velocidades de reação. Os autores também concluíram que a velocidade de reação diminui em presença de um solvente mais polar, como por exemplo o metanol. Quando o solvente empregado é um álcool, a reação solvente-substrato forma um acetal com o grupo carbonila do citral. Esse processo é acompanhado por reações paralelas que, junto a um impedimento estérico ao acesso do substrato ao sítio catalítico, diminuem a velocidade de reação. De qualquer forma, a natureza precisa do efeito do solvente na redução do citral é muito complexa e requer maiores investigações.

NERI *et al.* (1994) observaram um efeito acentuado da natureza do solvente na reação de hidrogenação do citral empregando catalisadores Ru/SiO₂. Grandes quantidades do acetal do citronelal e do 3,7-dimetil-octanal foram formadas por reações entre o etanol empregado como solvente e o citronelal. Quando o solvente empregado foi o ciclohexano, não houve formação de acetais, e apenas isopulegol foi formado, através da isomerização do citronelal. A reação de isomerização do citronelal não ocorreria em presença de acetais.

A formação do acetal também foi observada por GALVAGNO *et al.* (1993a) quando etanol foi empregado como solvente.

Nos trabalhos de COURT *et al.* (1990) e SOKOL'SKII *et al.* (1979), quando a reação de hidrogenação do citral é realizada em meio alcóolico com catalisadores à base de níquel e cromo, forma-se preferencialmente citronelol como subproduto da redução do citral a citronelal.

SOKOL'SKII *et al.* (1979) afirmam que, quando se emprega como solvente álcoois de cadeia normal, como por exemplo etanol e propanol, a seletividade a citrônolol diminui monotonicamente conforme o aumento do número de carbonos da molécula de álcool, devido a um bloqueio físico da superfície por parte da molécula de álcool que não participa do processo de adsorção, mas impede a adsorção de outras moléculas orgânicas.

1.3.3. Efeitos da Pressão de Hidrogênio

Há poucos trabalhos a respeito do efeito da pressão nas reações de hidrogenação de aldeídos insaturados.

Recentemente, HUBAUT (1992) verificou que, na hidrogenação do citral em presença de catalisadores à base de óxido misto de cromo-cobre, a fraca seletividade à C=O deveu-se à existência de uma reação competitiva pelos sítios de adsorção entre o álcool alílico produzido (nerol) e o reagente inicial (citral). O estudo do efeito da pressão, realizado por esse pesquisador, demonstrou que a carbonila não é capaz de reagir em baixas pressões para produzir o álcool alílico, mas este pode isomerizar formando citrônolol. À pressão de 1 atmosfera (0,1MPa) a velocidade de consumo de ambos, citral e nerol, é aproximadamente igual, embora o primeiro seja mais reativo. Quando o autor trabalhou com pressões superiores à pressão atmosférica (0,2 e 1,0 MPa), o citral foi hidrogenado preferencialmente havendo formação adicional do álcool insaturado que, após algum tempo de reação, passa a competir pelos sítios de adsorção para, também ele, sofrer hidrogenação a álcool saturado (citrônolol).

Os trabalhos de ARAMENDÍA *et al.* (1997) com Pd/SiO₂ concordam com HUBAUT (1992), isto é, esses pesquisadores também chegaram à conclusão de que o emprego de baixas pressões de reação conduz a elevadas seletividades a citrônolol.

1.4. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE PROMOTORES A CATALISADORES DE METAIS PLATÍNICOS

O uso de catalisadores bimetálicos, com possível formação de ligas, vem proporcionando grandes avanços no campo da catálise por metais. Entretanto, ainda hoje, existem dificuldades para a descrição detalhada da catálise por esses sistemas, tais como:

- a determinação da composição superficial dos agregados bimetálicos suportados e
- a interpretação da origem dos efeitos benéficos registrados.

Na literatura, a maior parte dos trabalhos a respeito da hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados está relacionada a sistemas catalíticos constituídos de um metal platínico modificado por um metal mais eletropositivo, freqüentemente Fe ou Co, ou metais elétrôn-*p*, Ge ou Sn.

A natureza da associação entre os dois metais e o estado de valência do segundo metal são de difícil interpretação, devido às dificuldades de caracterização dos sistemas catalíticos suportados, citadas acima.

GALLEZOT (1998) classifica os sistemas catalíticos em três grupos:

1. Catalisadores em que os promotores bimetálicos foram adicionados na forma iônica à fase líquida contendo um catalisador de metal do grupo da platina em suspensão, o que, sob condições de hidrogenação, resulta na formação de partículas bimetálicas, pois os cátions metálicos podem ser reduzidos pelo hidrogênio dissociado na superfície das partículas de metal.
2. Catalisadores preparados *ex-situ* em que os átomos do metal mais eletropositivo estão associados na mesma partícula com átomos metálicos de maior potencial redox (metais do grupo platínico).
3. Catalisadores envolvendo espécies oxidadas na interface entre as partículas do metal platínico e o suporte ou migração do suporte óxido para a superfície do metal após redução em temperatura elevada.

Em qualquer dos três sistemas catalíticos considerados, átomos do metal com elevado potencial redox são promovidos por átomos do metal eletropositivo ou espécies metálicas oxidadas.

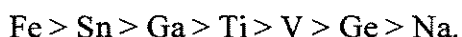
Dessa forma, admite-se duas hipóteses para o efeito promotor do segundo metal:

- a) O metal eletropositivo pode atuar como um ligante doador de elétrons, aumentando a densidade eletrônica do metal platínico de forma a favorecer a hidrogenação da C=O.
- b) O metal eletropositivo, ou as espécies oxidadas, na superfície do metal platínico, podem atuar como sítios eletrofílicos para a adsorção e ativação da C=O através do par de elétrons isolado do átomo de oxigênio.

Os trabalhos pioneiros de TULEY (1925) e ADAMS (1926), sobre as reações de hidrogenação do aldeído cinâmico e citral com catalisadores platínicos não suportados, demonstraram que tanto a atividade, quanto a seletividade aos álcoois insaturados, foram aumentadas quando da presença de cloreto de ferro ou acetato de zinco no meio reacional.

GALVAGNO *et al.* (1989) estudaram o efeito de vários aditivos metálicos a catalisadores Pt/Nylon adicionados na forma de cloretos: CoCl_2 , FeCl_3 , SnCl_4 e GeCl_4 , na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico em solução etanólica a 70°C. O comportamento catalítico da platina nessa reação foi acentuadamente modificado pelos promotores. O efeito da adição de SnCl_4 foi mais pronunciado do que a adição de FeCl_3 , isto é, a atividade da reação aumentou de $0,08\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}$ para $10\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}$ enquanto a seletividade ao álcool insaturado atingiu 75%. Os autores atribuíram os aumentos de atividade e seletividade ao álcool insaturado à polarização da C=O pelos cátions atuantes como sítios de Lewis.

Outros pesquisadores, dentre eles PONEC (1997) e ENGLISCH *et al.* (1997b), consideram que a seletividade da Pt a álcoois insaturados nas hidrogenações de aldeídos α,β -insaturados é influenciada por promotores na seguinte ordem:



GALLEZOT *et al.* (1998) cita o trabalho de Richard e seus colaboradores em que várias quantidades de solução aquosa de FeCl_2 foram adicionadas ao meio reacional contendo o catalisador Pt/C, aldeído cinâmico e isopropanol a 100°C e 6 MPa de H_2 . Como resultados foram obtidos elevados graus de atividade e seletividade ao álcool cinâmico. Após a reação, o catalisador foi submetido a análises de Espectroscopia de Energia-Dispersiva de Raios-X (EDX), com uma resolução espacial de 1,5nm em um microscópio de transmissão eletrônica por varredura (FEG-STEM), sendo que as partículas individuais apresentaram-se bimetalicas com uma composição média ligeiramente menor que a composição global da amostra. Isso quer dizer que quase todos os ions Fe^{+2} foram reduzidos e depositados na superfície das partículas de platina. Devido ao fato de o ferro ser muito mais eletropositivo que a platina, ocorreu uma transferência de elétrons para os átomos de platina, deixando os átomos de ferro eletrodeficientes. Essas espécies de baixa valência passam, então, a atuar como sítios ácidos de Lewis para adsorver e ativar a carbonila.

1.4.1. Efeitos da Adição de Ferro

O comportamento de um catalisador Pt-Fe/C na hidrogenação do aldeído cinâmico foi bem estudado por GOUPIL *et al.* (1987). Os materiais foram preparados por coimpregnação de carvão ativo com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e H_2PtCl_6 , seguida de redução a 400°C . A velocidade de hidrogenação foi duas ordens de magnitude maior com o catalisador bimetalico para uma relação ótima $\text{Fe}/\text{Pt} = 0,2$, o que corresponde a uma seletividade máxima de 85% de aldeído cinâmico. Pt/C foi apenas 30% seletivo a álcool cinâmico. Conforme verificado por Edge e EXAFS, quando o teor ótimo de Fe foi de 20% em relação à Pt, ocorreu transferência de elétrons do Fe para a Pt e a atividade passou a ser 100 vezes maior do que a da Pt pura. A adição de ferro influenciou também a dispersão dos catalisadores, a qual foi maior quanto maior foi o teor de Fe. Análises de Difração de Raios-X demonstraram parâmetros de rede característicos de uma liga Pt-Fe. Os autores concluíram, então, que o catalisador é composto de partículas de liga Pt-Fe de estrutura c.f.c., monocristalinas e de composição uniforme

BURCH e PETCH (1992) empregaram catalisadores Rh/SiO₂ (Rh = 2%) na hidrogenação do acetaldeído, obtendo como produtos apenas hidrocarbonetos. Quando foi adicionado óxido de ferro na proporção 1%Fe : 2%Rh, obteve-se como principal produto o etanol. Os autores propuseram a formação de novos sítios de hidrogenação na interface entre o ródio e o promotor óxido, e que esses sítios são capazes apenas de hidrogenar o acetaldeído, mas não de quebrar a ligação C-C. Análises de Espectroscopia de Infravermelho demonstraram que, nas condições de reação, a natureza das espécies superficiais presentes em Rh/SiO₂ é modificada pelo promotor. Dessa forma, o óxido de ferro sobre Rh desloca o CO ligado por pontes, como se o óxido estivesse na superfície do ródio. Quando há um contato direto entre Rh e óxido de ferro, a hidrogenação do acetaldeído a etanol ocorre prontamente, mesmo em baixas temperaturas.

SILVA (1995) estudou o comportamento de catalisadores Pt-Fe suportados em titânia e carvão (4,7%Pt e 0,3%Fe), preparados por coimpregnação com excesso de solução, na seletividade da reação de hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico. O material precursor suportado por titânia foi submetido a dois tratamentos de redução diferentes: 430°C/4h e 190°C/4h, enquanto que os precursores suportados em carvão foram reduzidos apenas à temperatura de 430°C/4h. O autor supôs a existência de ligas Pt-Fe sobre ambos os materiais e atribuiu a isso o substancial aumento de atividade observado com ambos os catalisadores. Outra conclusão importante deste trabalho é que a troca de suporte (TiO₂ ao invés de C) conferiu um substancial aumento do grau de seletividade (97%) a álcool cinâmico, o qual o autor atribui a uma interação metal-suporte.

1.4.2. Efeitos da Adição de Estanho

Tanto por razões técnicas quanto acadêmicas, a maneira como o estanho modifica as propriedades dos metais puros é objeto de grande interesse e ainda não foi bem esclarecida. Para a compreensão do efeito bimetalico torna-se necessário responder às seguintes questões:

- Os dois metais estão em contato íntimo?
- Ocorre segregação de um componente para a superfície?
- Os dois elementos estão distribuídos randomicamente na camada superficial?

De acordo com ENGLISCH *et al.* (1997b), a maioria dos trabalhos existentes na literatura sobre o sistema Pt-Sn suportado indica que o catalisador monometálico correspondente apresenta seletividade a álcoois insaturados inferior e que existe uma relação ótima entre o metal base e o metal promotor. A isso foram atribuídas duas hipóteses:

- a.) O aumento na densidade eletrônica do metal base, causado ou pela formação de ligas ou por uma forte interação entre o promotor (ou suporte) e o metal base, diminui a probabilidade de adsorção da ligação C=C, ao mesmo tempo que aumenta a interação da C=O com os sítios metálicos polares;
- b.) A presença de sítios ácidos de Lewis próximos às partículas metálicas, que podem interagir com o par de elétrons isolado pertencente ao oxigênio da carbonila, diminui a força da ligação C=O, e aumenta a velocidade de hidrogenação da carbonila.

SISTEMA Pt-Sn

LIESKE e VÖLTER (1984) se propuseram a esclarecer o estado de oxidação do estanho empregando técnicas de Redução a Temperatura Programada e Quimissorções de H₂ e O₂. Para tanto, foram preparados catalisadores Sn/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ e Pt-Sn/Al₂O₃ a partir dos precursores clorados, H₂PtCl₆ e SnCl₂, com teores de Sn correspondentes a 0,3,

0,6, 1,2 e 12% em massa, e teores de Pt correspondentes a 0,5 e 1,0% em massa. O catalisador bimetalico foi preparado por impregnação sucessiva de Sn/Al₂O₃, seco a 120°C e calcinado a 500°C/1h, com a solução de H₂PtCl₆. Seguiu-se outra etapa de secagem a 120°C. Adicionalmente, foi preparada uma série de catalisadores isenta de cloro, com 0,5%Pt e 0,3%Sn, a partir de acetato de Sn⁺² e um complexo Pt- π -methallyl.

Os resultados de TPR do catalisador bimetalico permitem concluir que:

- 1) Uma pequena parte do Sn é reduzida por H₂ do estado Sn⁺⁴ a Sn⁰, que forma clusters bimetalicos com a Pt;
- 2) A quantidade de Sn em forma de liga com a Pt aumenta de acordo com o aumento do teor total de Sn e de Pt. O teor de estanho da liga também aumenta com o aumento do teor total de estanho;
- 3) A maior parte do Sn é reduzida a Sn⁺², o qual é fortemente estabilizado por interação com a alumina;
- 4) A redução do Sn⁺⁴ é catalisada por Pt, provavelmente devido a um contato íntimo entre Pt e Sn formado durante a calcinação a temperatura elevada pela mobilidade de espécies Pt⁺⁴ e/ou Sn⁺⁴. Como resultado, foram obtidas pequenas partículas bidimensionais encrustadas na superfície da alumina, que por sua vez podem ser reduzidas a “clusters” de liga Pt⁰-Sn⁰ circundados por espécies Sn⁺² estabilizadas na superfície da alumina.

POLTARZEWSKI *et al.* (1986) estudaram as hidrogenações do aldeído cinâmico e da acroleína sobre catalisadores bimetalicos Pt-Sn suportados em Nylon-66 (área específica $\cong 1\text{m}^2/\text{g}$). O método de preparação escolhido pelos autores foi o de coimpregnação em solução etanólica de H₂PtCl₆ e SnCl₂ seguida de redução, *in situ*, a 70°C. Os catalisadores foram preparados com relações molares $0,11 < \text{Sn}/\text{Pt} < 3,63$. Com uma relação molar Sn/Pt = 0,41, a seletividade ao álcool insaturado aumentou, no caso do aldeído cinâmico, de 0 para 75% e, no caso da acroleína, de 30 para 60%.

Empregando o mesmo sistema e as mesmas condições, GALVAGNO *et al.* (1986a) evidenciaram que a adição de Sn a Pt/Nylon diminuiu o tamanho das partículas de Pt e aumentou o valor do parâmetro de rede da Pt, o que é indicativo de formação de solução sólida de Sn em Pt e foi evidenciado por Análises de Raios-X. Esses materiais foram preparados por coimpregnação e reduzidos *in situ* (em presença de etanol) a 70°C/1h. Os resultados de ESCA confirmam que há Pt⁰ e ausência de Sn⁰ isolado. Com base nesses resultados, os autores sugerem que a desativação da Pt pode ocorrer de duas formas:

- Sn cobre a superfície da platina, reduzindo o nº de sítios ativos;
- Sn interage eletronicamente com a Pt⁰, seja através de ions Sn⁺ⁿ, seja pela formação de uma solução sólida.

Em outro trabalho, GALVAGNO *et al.* (1986b) afirmam que não ocorreu formação de liga Pt-Sn porque as condições de preparação foram muito brandas (redução *in situ* a 70°C/1h) para permitir que se atingisse condições de equilíbrio termodinâmico. Segundo esses autores, Pt e Sn, quando em solução, podem interagir formando o complexo [Pt(SnCl₃)₂Cl₂]⁻², cuja redução é mais difícil de ser atingida.

BACAUD e BUSSIÈRE (1981) realizaram um estudo de Espectroscopia Mössbauer em catalisadores Pt-Sn/Al₂O₃ com relações molares Sn/Pt = 1,64, 0,95 e 0,65, impregnados sucessivamente da seguinte maneira: primeiramente, a alumina foi impregnada com Sn, seguindo-se as etapas de secagem a 110°C e calcinação a 400°C, e então impregnada com Pt, seguida de secagem a 110°C. Uma parte desse material foi calcinada a 400°C e reduzida a 500°C; outra parte foi diretamente reduzida a essa temperatura. O grau de redução do Sn aumentou conforme a relação Sn/Pt diminuiu, tanto no catalisador calcinado, quanto no catalisador não calcinado. Em seus estados ativados, as três séries de catalisadores exibiram grandes quantidades de liga Pt-Sn, Sn⁺⁴ e Sn⁺² e elevados teores de Pt provavelmente não ligada. O decréscimo na atividade catalítica da Pt em reações de hidrogenação do benzeno e conversão do *n*-heptano foi atribuído às partículas em forma de liga. Uma parte de Pt que não está ligada também pode ter sua atividade inibida, provavelmente devido a um efeito eletrônico de íons Sn.

MARINELLI *et al.* (1995) obtiveram aumentos significativos de atividade e seletividade a álcoois insaturados com as reações de hidrogenação em fase gasosa da acroleína, crotonaldeído e prenal sobre catalisadores Pt-Sn/SiO₂. Os autores atribuíram esse aumento a espécies óxidas (SnO_x) capazes de ativar a C=O.

Em recente trabalho a respeito da reação de hidrogenação do crotonaldeído, COLOMA *et al.* (1997) empregaram catalisadores Pt-Sn/C preparados por impregnação sucessiva: primeiro o suporte foi impregnado com uma solução aquosa de H₂PtCl₆, em seguida foi seco e impregnado com solução ácida de SnCl₂, após o que foi submetido a redução a 350°C. Foram empregados: 1%Pt e relação atômica Sn/Pt = 0,41; 0,82 e 1,23. Os melhores resultados foram obtidos com uma relação Sn/Pt = 0,82. Conforme o aumento da quantidade de estanho adicionada houve uma diminuição da dispersão da platina, que foi atribuída a um recobrimento superficial pelos átomos de estanho ou à formação de ligas Pt-Sn. Um detalhado estudo de XPS revelou a existência de espécies Pt⁰, Sn⁰ e Sn oxidado em todos os catalisadores. As proporções relativas de Sn reduzido e oxidado mostraram ser dependentes do método de preparação usado sendo que a formação de ligas Pt-Sn pode ser identificada por Mössbauer, XPS e XRD. A presença de estanho melhorou a atividade e a seletividade ao álcool crotilíco e, apesar da diminuição da quantidade de átomos de platina superficiais, a atividade específica aumentou com o aumento da relação Sn/Pt. Dessa forma, os autores propõem que o óxido de estanho deve promover a hidrogenação da carbonila sobre átomos de Pt localizados próximos, enquanto que a formação de ligas Pt-Sn ou a diluição dos átomos de platina pelo Sn tem o efeito de inibir a hidrogenação da olefina.

ENGLISCH *et al.* (1997b) prepararam, por troca iônica, duas séries de catalisadores Pt/SiO₂ a partir de uma solução aquosa de Pt(NH₃)₄(OH)₂, uma com 3,2%Pt e a outra com 4%Pt. Em seguida, o material foi seco a 110°C, calcinado a 350°C e só então reduzido a 350°C. Observando uma relação molar Metal : Platina = 1:4, os metais promotores foram adicionados por impregnação do material já calcinado e reduzido com solução aquosa do sal correspondente, obtendo-se, assim, as seguintes proporções atômicas: Sn/Pt = 0,15, Co/Pt = 0,08 e Fe/Pt = 0,07. Os sais do metal promotor empregados foram: SnCl₂·2H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O e Fe(NO₃)₃·9H₂O. Com a adição de Fe e Co a seletividade a álcool crotilíco foi melhorada. Essa melhora foi atribuída à presença de uma fase bimetálica que induz alguma polaridade na superfície da liga, para ativar a C=O. Já a melhora da

seletividade obtida com a adição de Sn é atribuída à formação de óxidos que decoram parte da superfície da Pt. Considerando que uma temperatura de 800°C seria suficiente para reduzir todo o estanho que, possivelmente, formará uma liga com a Pt, os autores prepararam uma terceira série de catalisadores Pt-Sn/SiO₂ reduzidos a essa temperatura. Com base nos dados de reação obtidos com esse material e apresentados na Tabela 1.1, os autores sugerem que os sítios receptores do par de elétrons dos óxidos metálicos ativam o grupo C=O através da coordenação do oxigênio da carbonila. Como a proporção (em átomos) Sn/Pt é baixa (0,15), a formação dessa liga apenas dilui a fase ativa da Pt.

Tabela 1.1. Hidrogenação do crotonaldeído em fase líquida a 24°C e 25bar. TON após 16h de reação. Catalisadores com 4%Pt.

Catalisador	T _{RED.} (°C)	TON	S _{CrotOH} (%)
Pt/SiO ₂	400	480	18
Pt-Sn/SiO ₂	400	520	51
Pt-Sn/SiO ₂	800		5

* TON é o número de moléculas de crotonaldeído que foram convertidas por átomo de platina exposto, medido em 16 horas de reação.

SISTEMA Ir-Sn

CUNHA (1981) estudou o comportamento de catalisadores Ir-Sn suportados em alumina e sílica, com teores de metal correspondentes a 5 %Ir e relação molar Sn/Ir = 15,6. Para a caracterização desses materiais foram empregados: reação de transformação do ciclohexano, Quimissorção de H₂, Titulação H₂-O₂, Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Raios-X. No caso do Ir puro, o tamanho médio das partículas de Ir pôde ser calculado a partir das fotografias de Microscopia Eletrônica, estando em bom acordo com os valores obtidos a partir dos resultados das análises de Quimissorção de H₂ e Titulação H₂-O₂. As amostras de Sn puro não apresentaram propriedades de adsorção e atividade catalítica. No entanto, com os materiais bimetálicos, as razões entre as quantidades de hidrogênio e oxigênio adsorvidas irreversivelmente (QH, TO e TH) foram totalmente diferentes daquelas obtidas com os materiais monometálicos (Tabela 1.2).

Tabela 1.2: Razões entre as quantidades adsorvidas irreversivelmente de H₂, O₂, H₂, durante a Quimissorção de H₂ e Titulação H₂-O₂ para os catalisadores Ir e Ir-Sn suportados.

Catalisador	QH (μmoles H ₂ /g _{Catal.})	TO (μmoles O ₂ /g _{Catal.})	TH (μmoles H ₂ /g _{Catal.})	TO/QH	TH/QH	TH/TO
Ir/A ₂ O ₃ η	115,3	166,5	327,4	1,4	2,8	2,0
Ir/A ₂ O ₃ γ	145,5	204,5	405,0	1,4	2,8	2,0
Ir/SiO ₂	92,9	157,8	292,6	1,7	3,1	1,8
Ir-Sn/A ₂ O ₃ η	36,6	147,8	4,1	5,2	5,2	1,3
Ir-Sn/A ₂ O ₃ γ	14,9	127,7	8,6	12,1	12,1	1,4
Ir-Sn/SiO ₂	1,4	55,2	39,4	71,0	71,0	1,8

Os valores das razões são médias obtidas.

Como, para esses materiais, os resultados de Quimissorção de H_2 não concordam com os de Microscopia Eletrônica, o autor atribuiu tal fato a uma grande interação entre Ir e Sn. Assim, os baixos valores de adsorção de H_2 devem estar relacionados a um grande enriquecimento da superfície das partículas em Sn. As medidas de conversão de ciclohexano confirmam tal suposição, pois só foram observados produtos da reação de desidrogenação, o que é indicativo do desaparecimento dos sítios múltiplos de Ir, responsáveis pela hidrogenólise, o que, por sua vez, pode ser explicado pela diluição dos sítios de Ir pelo Sn. Além do efeito puramente físico, foi observada uma grande variação da energia de ativação da reação, mostrando que o estanho também modifica eletronicamente os átomos de irídio.

FRETY *et al.* (1984) prepararam catalisadores Ir/ Al_2O_3 , Ir-Sn/ Al_2O_3 e Sn/ Al_2O_3 com carga metálica total correspondente a 10%, sendo que o material bimetálico foi preparado com 5%Ir e 5%Sn, o que corresponde a uma relação atômica Sn/Ir = 1,6. O método utilizado foi o de coimpregnação com excesso de solução aquosa dos precursores H_2IrCl_6 e $SnCl_2$, após o que o material foi seco a 100°C e reduzido a 400°C. As amostras foram analisadas por DTA, TGA, Espectroscopia Mössbauer e Adsorções de H_2 e O_2 . Os resultados das Adsorções de H_2 e O_2 evidenciam que estanho suportado não adsorve H_2 ou O_2 , o que é prova de que, no catalisador monometálico Sn/ Al_2O_3 , o estanho não está reduzido. No catalisador bimetálico, Sn inibiu a adsorção de H_2 sobre o Ir. Os resultados obtidos com os experimentos de Mössbauer são apresentados na Tabela 1.2. Nas amostras de Sn/ Al_2O_3 reduzidas foram detectados apenas Sn(IV) e Sn(II), enquanto que o material bimetálico apresentou uma pequena fração de Sn na forma de ions fortemente ligados ao suporte e Sn^0 ligado ao Ir, cujos parâmetros são característicos de uma liga $IrSn_2$ altamente dispersa. Os autores concluíram que a superfície das partículas metálicas é enriquecida com estanho, e a resultante diluição do Ir suprime as propriedades de hidrogenólise dos metais do Grupo VIII. Os resultados de DTA e TGA revelam que a elevada mobilidade dos compostos de estanho, que é sabida ocorrer quando o suporte é SiO_2 , parece ter sido limitada pela presença do suporte (Al_2O_3) ou do metal base (Ir). Esses resultados permitiram ainda concluir que a reorganização química em catalisadores que contêm estanho ocorre, em atmosfera redutora, mesmo abaixo de 400°C. A interação entre Ir e Sn^0 foi atribuída a essa mobilidade dos compostos de Sn.

Tabela 1.3: Parâmetros Mössbauer para catalisadores reduzidos Sn/ Al_2O_3 e Ir-Sn/ Al_2O_3 .

Catalisador	Pré-Tratamento	Estado de Oxidação	δ (mm/s)	Δ^* (mm/s)	Atribuição
Sn/ Al_2O_3	Reduzido a $T_{amb.}$	Sn^{+4}	-0,13	0,38	SnO_2
	Reduzido a 100°C	Sn^{+4}	-0,07	0,46	SnO_2
	Reduzido a 400°C	Sn^{+4}	+0,08	0,74	SnO_2
		Sn^{+2}	+3,14	2,15	SnO
Ir-Sn/ Al_2O_3	Reduzido a $T_{amb.}$	Sn^{+4}	-0,01	0,48	SnO_2
	Reduzido a 100°C	Sn^{+4}	-0,07	0,44	SnO_2
	Reduzido a 400°C	Sn^{+4}	0,0	0,50	SnO_2
		Sn^0	+1,35	1,80	$IrSn_2$

SISTEMA Pd-Sn

SALES *et al.* (1997) realizaram um estudo com catalisadores Pd-Sn/Al₂O₃ cujos teores de metal foram: 5%Pd e Sn/Pd = 1,00, 0,66, 0,51 e 0,13. Como técnicas de caracterização empregaram: Microscopia Eletrônica, Espectroscopia de Emissão de Plasma e Espectroscopia Mössbauer. O método de preparação dos catalisadores foi o de impregnação difusional. Após a etapa de impregnação, os materiais foram calcinados a 500°C e reduzidos a 500°C. As medidas de Espectroscopia Mössbauer foram efetuadas com os catalisadores nos estados calcinado e reduzido. Os resultados, para ambas as séries, apresentaram dois tipos de Sn(IV) óxido: SnO₂ e SnO₂ interagindo com a alumina. O catalisador Sn/Al₂O₃ não apresentou indícios de Sn(0), provando que o estanho é irredutível. Nos catalisadores bimetálicos reduzidos, cerca de 60% do estanho estava presente como Sn⁰ formando diferentes compostos Pd-Sn, e o restante na forma de Sn⁺⁴. Os autores atribuíram a essas diferentes ligas Pd-Sn as variações no comportamento catalítico nas reações de hidrogenação do hexa-1,5-dieno. Os resultados são apresentados na Tabela 1.3. As diferentes espécies Pd-Sn demonstraram ser muito dependentes do método de preparação e da relação Sn/Pd. De acordo com o método de impregnação empregado vários compostos Pd-Sn foram obtidos:

- Impregnação sucessiva ácida e Sn/Pd = 0,66 ou 1,00: PdSn;
- Impregnação sucessiva ácida e Sn/Pd = 0,13: Pd₃Sn e Pd₂Sn;
- Impregnação alcoólica do Sn e Sn/Pd = 0,51: apenas Pd₂Sn.

Elevadas relações Sn/Pd parecem destruir a atividade catalítica através da inibição à adsorção do dieno, que requer centros de adsorção com distâncias interatômicas Pd-Pd características. Embora os valores de seletividade global não tenham sido afetados, o que indica que as interações Pd-Sn não são significativas, a adição de estanho diminuiu a atividade de catalisadores Pd/Al₂O₃.

Tabela 1.4: Parâmetros Mössbauer para amostras reduzidas de Sn/Al₂O₃ e Pd-Sn/Al₂O₃.

Catalisador	Sn/Pd	Estado de Oxidação	δ (mm/s)	Δ^* (mm/s)	Intensidade Relativa	Atribuição
B	0,66	Sn ⁰	1,26	0,00	28%	Solução PdSn
		Sn ⁰	1,92	0,00	31%	($\leq 16\%$ Sn) Liga PdSn
C	0,51	Sn ⁰	1,28	0,00	17%	Solução PdSn
		Sn ⁰	1,75	0,00	46%	($\leq 16\%$ Sn) Pd ₂ Sn
D	0,13	Sn ⁰	1,48	0,00	39%	Pd ₃ Sn
		Sn ⁰	1,73	0,00	22%	Pd ₂ Sn
E**	-	Sn ⁰	1,25	0,00	1,6%	-
		Sn ⁰	2,20	0,00	1,5%	-
F	0,98	Sn ⁰	1,24	0,00	17%	Solução PdSn
		Sn ⁰	1,94	0,00	19%	($\leq 16\%$ Sn) Liga PdSn

*desdobramento quadrupolar simétrico.; ** Catalisador 4,93%Sn/Al₂O₃.

O aumento da seletividade a 1-hexadieno pode ser explicado por um efeito geométrico de diluição dos átomos de Pd por átomos de Sn, que fazem variar as distâncias interatômicas Pd-Pd, impedindo a isomerização da dupla ligação, o que é uma característica de catalisadores monometálicos de Pd.

SISTEMA Ru-Sn

GALVAGNO *et al.* (1993b) pesquisaram o comportamento de catalisadores Ru-Sn/C, com 2%Ru e $0 \leq \text{Sn/Ru} \leq 0,66$, na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico. Esses materiais foram preparados pelo método de coimpregnação tendo como precursores RuCl_3 e SnCl_2 . Em seguida, foram secos a 120°C e reduzidos a 300°C . Os métodos de caracterização empregados foram: Quimissorções de O_2 e CO e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os resultados obtidos com Microscopia Eletrônica de Transmissão revelaram que catalisadores com pequenos teores de Sn (relações $\text{Sn/Ru} < 0,43$), apresentaram uma diminuição do tamanho das partículas, mas quando $\text{Sn/Ru} > 0,43$ foram detectados aglomerados de partículas metálicas. Os resultados obtidos com Quimissorção de CO também demonstram uma diminuição do tamanho dos átomos superficiais de rutênio, pois a drástica diminuição da quantidade de CO adsorvido sobre essas amostras indica que ocorreu um bloqueio dos sítios ativos pelo estanho. Esse efeito, para maiores relações Sn/Ru , também é acompanhado por um crescimento das partículas metálicas. Os resultados obtidos com a reação de hidrogenação do aldeído cinâmico apontam um aumento da seletividade ao álcool cinâmico conforme aumenta o teor de estanho: obteve-se um valor máximo de seletividade ao álcool cinâmico (90%) quando $\text{Sn/Ru} = 0,43$. Com base nesses resultados, os autores sugerem que a redução do aldeído insaturado deve ocorrer através de uma reação entre o hidrogênio (que é ativado sobre os sítios de Ru^0) e o aldeído cinâmico quimissorvido, pois a formação seletiva do álcool cinâmico depende do modo como o aldeído é quimissorvido. É provável que, sobre as amostras bimetalicas, existam dois diferentes sítios catalíticos para a quimissorção do aldeído insaturado:

- sítios “A”, sobre os quais a quimissorção ocorre através da $\text{C}=\text{C}$, produzindo aldeído hidrocínâmico e
- sítios “B”, sobre os quais o aldeído cinâmico é quimissorvido através da $\text{C}=\text{O}$.

Os sítios do tipo “A” podem ser contados por Quimissorção de CO; como a quantidade de CO quimissorvido diminui com a adição de Sn, isso corresponde a uma diminuição da velocidade de hidrogenação da $\text{C}=\text{C}$ e, portanto, conclui-se que esses sítios são envenenados pelo Sn. Já a hidrogenação da $\text{C}=\text{O}$ é acentuadamente melhorada pela adição de estanho e provavelmente ocorre sobre os sítios do tipo “B” associados com estanho. Finalmente, os autores concluem que o aumento na relação Sn/Ru provoca a diminuição dos átomos de Ru expostos na superfície, indicando a atuação do Sn como veneno através do bloqueio físico dos sítios metálicos de Ru e/ou através da formação de ligas Ru-Sn. A presença de íons Sn parece criar novos sítios, sobre os quais o aldeído cinâmico é adsorvido através da $\text{C}=\text{O}$, que é polarizada, facilitando a transferência de hidrogênio de um sítio Ru-H adjacente.

COQ *et al.* (1991a) estudaram o sistema Ru-Sn/Al₂O₃, contendo 0,93%Ru e Sn/Ru = 0,84 e 0,62. O catalisador bimetálico foi preparado por reação de superfície controlada, através do contato de uma amostra de Ru/Al₂O₃, pré-reduzida, com a quantidade desejada de Sn(C₄H₉)₄ em solução de *n*-heptano sob atmosfera de H₂ a temperatura ambiente. Em seguida, o material foi seco e diretamente reduzido a 400°C para obter partículas bimetálicas. A caracterização desses materiais por Quimissorção de H₂ revelou que o Sn segrega para sítios de baixa coordenação em superfícies bimetálicas, deslocando os átomos de Ru para as faces da partícula e que o grau de segregação depende do tamanho da partícula e do elemento promotor adicionado.

Em um trabalho posterior, COQ *et al.* (1993b) investigaram a reação de hidrogenação do aldeído cinâmico em presença de catalisadores à base de Ru. Os catalisadores bimetálicos contendo 1,1%Ru e Sn/Ru = 0,25 ou Fe/Ru = 0,25 foram preparados por adsorção de acetilacetonato de rutênio em γ -Al₂O₃. Após a etapa de impregnação, os materiais foram secos sob fluxo de N₂ a 150 ou 250°C e reduzidos a 250°C por 4 horas. Só então o promotor foi adicionado, sob uma reação de superfície controlada, na forma de Sn(C₄H₉)₄ em solução de *n*-heptano, ou acetilacetonato de ferro III em solução de tolueno, em atmosfera de H₂, após o que seguiu-se a redução dos materiais a 350°C. Os catalisadores foram caracterizados por Quimissorção de H₂ e Microscopia Eletrônica de Transmissão. A adição do segundo metal aumentou a frequência de rotação por um fator de 2 - 6 e a seletividade ao álcool insaturado também foi melhorada. Com a adição de Sn foram observados valores de seletividade ao álcool cinâmico mais elevados do que no caso do Fe. Atribuiu-se ao segundo metal o efeito de tornar mais difícil a ativação da olefina. No caso particular do estanho, os autores não ignoram a possibilidade de uma modificação eletrônica do rutênio pelo estanho, visto que foram obtidos elevados valores de seletividade ao álcool cinâmico mesmo em elevados graus de conversão do aldeído.

SISTEMA Rh-Sn

Na tentativa de esclarecer o estado de oxidação do estanho, COQ *et al.* (1991b) prepararam catalisadores Rh-Sn/Al₂O₃ pelo método de reação de superfície controlada. Primeiro, foi preparado o catalisador monometálico: a quantidade requerida de Rh (1,16%) foi dissolvida, a partir do acetilacetonato de ródio, em tricloroetileno ou tolueno e mantida em contato com a alumina por várias horas; em seguida, o material foi seco e submetido à etapa de calcinação a 400°C seguida de redução a 500°C. As amostras bimetálicas foram preparadas colocando-se o material monometálico em contato com a quantidade desejada de Sn(C₄H₉)₄ em solução de *n*-heptano sob atmosfera de H₂, respeitando-se uma variação da relação Sn/Rh na faixa de 0 a 1,6. Após essa etapa, o material foi seco sob vácuo à temperatura ambiente e subsequente reduzido a 400°C por 4 horas. Com base nos resultados obtidos por análises de Quimissorção de H₂ e Microscopia Eletrônica de Transmissão e através do emprego de métodos computacionais, os autores chegaram à conclusão de que, mesmo através da reação organometálica, ocorre a formação de uma liga Rh_xSn_y, na qual os átomos de estanho ocupam os sítios de baixa coordenação, embora ainda existam grandes ilhas de átomos de ródio livres nas faces da partícula. Esse efeito é mais

pronunciado quando as partículas de Rh não são tão pequenas. A explicação dos autores para esse fato é que, numa liga bimetálica, o componente com menor calor de sublimação, ou maior volume atômico, pode segregar para a superfície. Entretanto, sobre partículas pequenas (1-2 nm), o enriquecimento superficial perde o significado, pois os átomos da superfície são maioria. Sobre esses pequenos agregados, a superfície pode conter sítios de diferentes topologias: planos com baixos índices, dobras, quinas e arestas. A distribuição dos diferentes componentes das partículas bimetálicas pode ser organizada e um componente pode, preferencialmente, ocupar sítios de uma determinada topologia. Quando é adicionada uma elevada quantidade de Sn, primeiramente ocorre a ocupação dos sítios de baixa coordenação e, só então o estanho passa a ocupar as faces mais densas da partícula de Rh. O aumento da densidade eletrônica dos átomos de Rh favorece a retrodoação a orbitais π^* antiligantes da molécula de CO adsorvida, induzindo a um enfraquecimento da ligação CO, seguido de uma diminuição de sua frequência de estiramento.

NISHIYAMA *et al.* (1997) empregaram catalisadores Rh/SiO₂ e Rh-Sn/SiO₂ nas reações de hidrogenação em fase líquida do aldeído cinâmico e do crotonaldeído. Os teores de metal foram, respectivamente, 5%Rh e Sn/Rh = 0,87 (át./át.). Os materiais, preparados por impregnação e coimpregnação, foram submetidos a etapas de calcinação a 500°C e redução a 300°C por 6 horas. Sobre o catalisador monometálico, não foi obtido álcool insaturado em nenhuma das reações estudadas, observando-se apenas a formação de aldeído e álcool saturados. Sobre o catalisador bimetálico, a seletividade aos álcoois insaturados atingiu valores da ordem de 65% em ambas as reações. Com a adição de estanho ao catalisador Rh/SiO₂, as reações de isomerização e de conversão do álcool insaturado a aldeído e álcool saturados foram suprimidas. Os autores propõem um modelo no qual o Rh constitui o sítio ativo para a hidrogenação e o Sn tem a função de controlar o modo de adsorção do crotonaldeído, impedindo a adsorção da C=C e acelerando a hidrogenação da C=O.

AGNELLI *et al.* (1989) efetuaram um estudo de caracterização de catalisadores Rh-Sn/SiO₂, empregando a técnica de Quimissorção de H₂. Os materiais foram preparados por via organometálica: SiO₂ é impregnada com [RhCl(NH₃)₅]Cl₂, seguindo-se secagem a 110°C, calcinação a 400°C e redução a 300°C. O material é, então, oxidado a 300°C para formar Rh₂O₃/SiO₂, e só então vai reagir com Sn(*n*-C₄H₉)₄ em meio a heptano, a 25°C/15min. Os teores metálicos corresponderam a 2,1%Rh e relação molar Sn/Rh=1,4. Após a adição do complexo de estanho, o material foi submetido a uma etapa de redução a 300°C, o que proporcionou a eliminação dos grupos butílicos. As partículas bimetálicas assim obtidas apresentaram-se homogêneas e de diâmetro médio igual a 2,0 nm enquanto que no catalisador monometálico o diâmetro médio correspondeu a 1,2 nm. O material bimetálico mostrou propriedades quimissorptivas diferentes das de Rh/SiO₂. Em relação ao monometálico, as relações H/Rh e CO/Rh diminuíram de 1,05 para 0,20 e de 1,10 para 0,40 quando da presença de Sn.

EL MANSOUR *et al.* (1989), seguindo a mesma linha de trabalho de AGNELLI *et al.* (1989), pesquisaram o comportamento de catalisadores Rh-Sn/SiO₂ obtidos por via organometálica contendo 1%Rh e $0 \leq \text{Sn/Rh} \leq 1,7$ na reação de hidrogenação do acetato de etila. Os autores verificaram que, após a evacuação do solvente e aquecimento acima de 150°C, o complexo $[(\text{Rh}^{\text{III}}-\text{O})_x\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_y]$ ($x + y = 4$), obtido da impregnação de

tetra-butil-estanho em Rh/SiO₂ oxidado, decompõe-se havendo a redução de Rh^{III} e Sn^{IV} a Rh⁰ e Sn⁰, segundo a equação:



O material bimetalico reduzido a 500°C foi submetido a análises de XPS, STEM e Espectroscopia de Infravermelho. Os resultados de XPS comprovaram a presença de Rh⁰ e Sn⁰. As análises de STEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura) demonstraram que, nas amostras cuja relação molar Sn/Rh < 2, o pico de Emissão de Raios-X do Sn esteve sempre associado ao de ródio, indicando que as partículas bimetalicas têm relação Sn/Rh igual àquela introduzida quando da preparação. As propriedades quimissorptivas dessas partículas são diferentes das de Rh/SiO₂. Espectroscopia de Infravermelho do CO quimissorvido sobre o catalisador bimetalico apresenta uma única banda de adsorção, referente ao CO ligado linearmente. Apenas uma fração muito pequena de CO ligado por pontes foi observada. Quando a relação Sn/Rh foi superior a 0,2, o emprego desses catalisadores na reação de hidrogenação do acetato de etila resultou em um aumento da conversão e da seletividade a etanol conforme o teor de estanho. Os autores concluem que há três evidências que suportam o conceito de isolamento de sítios de ródio por átomos de estanho:

- Sn diminui acentuadamente a quantidade de H₂ e CO quimissorvidos sobre Rh, indicando que ocorre uma cobertura parcial dos átomos de Rh cataliticamente ativos por átomos de Sn inativos;
- Sn evita a presença de CO ligado por pontes;
- Pode haver um efeito eletrônico do Sn, aumentando levemente a densidade eletrônica do Rh.

DIDILLON *et al.* (1991) estudaram o efeito da variação da relação Sn/Rh em catalisadores organometálicos, do tipo Rh-Sn(*n*-C₄H₉)₂/SiO₂, na reação de hidrogenação do citral. Esses materiais foram preparados de acordo com o método utilizado por AGNELLI *et al.* (1989) mas a redução final, após a adição de Sn, foi efetuada *in situ* a 100°C, a fim de eliminar apenas dois grupos butílicos. Os teores de metal foram correspondentes a 1%Rh e 0 ≤ Sn /Rh ≤ 1,07. A seletividade aos álcoois insaturados, geraniol e nerol, em 100% de conversão, aumentou de acordo com a relação Sn/Rh até um valor máximo (96%) quando Sn/Rh = 0,92; a partir daí os autores observaram um decréscimo na seletividade, o que sugere a ocorrência de envenenamento da superfície metálica seguido da melhoria da atividade catalítica. Os autores afirmam que após a eliminação dos grupos butílicos por tratamento a 357°C, Rh-Sn/SiO₂ não é seletivo a álcoois insaturados. Para explicar os resultados, os autores consideraram possíveis várias hipóteses:

- O segundo metal pode exercer um efeito geométrico e evitar a hidrogenólise através da diminuição do tamanho de partícula do metal base;
- Pode haver um efeito eletrônico do segundo metal através da formação de liga;

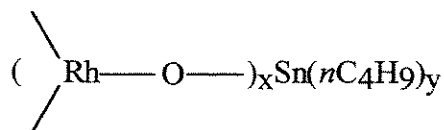
- Pode haver efeitos de íons Sn^{+n} , que ativariam a $\text{C}=\text{O}$ através do aumento da carga positiva no carbono da $\text{C}=\text{O}$.

Em um segundo trabalho, a respeito da hidrogenação do citral, com catalisadores $\text{Rh}_5\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2/\text{SiO}_2$ submetidos a diferentes tratamentos térmicos para a eliminação gradual dos grupos butílicos, DIDILLON *et al.* (1992) constataram que o fragmento alquil-estanho é estável na superfície na faixa de 50 a 150°C e que a atividade e seletividade máximas dependem do número de grupos butílicos remanescentes na superfície metálica. Eles afirmam que o estanho encontra-se exclusivamente na fase metálica quando todos os grupos butílicos são removidos. Os resultados de Microscopia Eletrônica mostram que o tamanho da partícula de Rh aumentou em 4Å e análises de STEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura) permitiram concluir que o sinal de Sn sempre esteve associado ao sinal de Rh, mas nunca ao suporte.

Os resultados de análises de XPS publicados por DIDILLON *et al.* (1993) acusaram a presença de Rh^0 e de 75% Sn^{II} ou Sn^{IV} e 25% Sn^0 . Os autores propõem que, possivelmente, para uma relação $\text{Sn}/\text{Rh} = 1$, a partícula de Rh é circundada por uma esfera de grupos butílicos, de modo que 40% dos átomos de Rh são acessíveis aos reagentes. Dessa forma, antes de atingir qualquer átomo de Rh, a molécula de reagente deveria interagir com esses grupos butílicos.

Com o intuito de correlacionar atividade e/ou seletividade com algumas das características dessa nova classe de catalisadores obtida via reação organometálica entre $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ e Rh/SiO_2 , CANDY *et al.* (1993) se propuseram a preparar e caracterizar três tipos de catalisadores, preparados da seguinte maneira:

- A. Rh/SiO_2 - impregnado por troca iônica a partir de uma solução contendo $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$ e sílica. Após a secagem a 70°C, o material foi calcinado a 300°C e reduzido a 500°C. O teor de Rh obtido foi 1,2%. O material foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Redução a Temperatura Programada e Quimissorções de H_2 e CO. O tamanho médio das partículas correspondeu a 1,5 nm e a dispersão foi de 75%. Em relação à Quimissorção de CO, esse material exibiu as bandas típicas do CO ligado linearmente (2055 cm^{-1}) e por pontes (1878 cm^{-1}). As análises de Redução a Temperatura Programada identificaram um único pico de redução da amostra previamente oxidada em 100°C.
- B. $\text{Rh-Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_y/\text{SiO}_2$ - obtido através da reação de uma parte de Rh/SiO_2 com $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ a 100°C em solução de *n*-heptano. Essa temperatura foi suficiente para eliminar apenas parte dos grupos butílicos. O material foi caracterizado apenas por Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Infravermelho. As primeiras análises detectaram que houve um significativo aumento do tamanho das partículas e que elas são formadas por Rh e Sn. Os resultados de Espectroscopia de Infravermelho sugerem que, provavelmente, esse catalisador é uma forma não reduzida de Rh com ligantes na proporção $(x + y = 4)$:



C. Rh-Sn/SiO₂ - A terceira série de catalisadores foi obtida através do tratamento do material anterior a 450°C a fim de eliminar todos os grupos butílicos. A remoção total dos radicais butil foi confirmada por análises de Espectroscopia de Infravermelho que detectaram uma redução na frequência da banda do CO ligado linearmente, o que significa que houve um aumento da densidade eletrônica do ródio. Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão detectaram partículas com tamanho médio igual a 2,2 nm e os resultados de Quimissorção de H₂ apontam uma diminuição da quantidade de H₂ quimissorvido em comparação a Rh/SiO₂.

Os autores, então, concluem que o catalisador C apresenta partículas de uma liga, possivelmente RhSn₂, onde os átomos superficiais de ródio estão aparentemente isolados uns dos outros pelos átomos de Sn. Esse isolamento é responsabilizado pela não ocorrência de reações de hidrogenólise do citral, o que confirma a necessidade de agrupamentos de átomos do metal ativo para que ocorra tal reação. Eles propõem ainda que a fase intermetálica "RhSn₂" tem uma afinidade específica por H₂ e CO e que a redução a Sn⁰ é impedida por uma possível estabilização do Sn em Sn^{IV} pelos grupos SiOH superficiais da sílica.

Em outro trabalho, CANDY *et al.* (1994) fazem uma revisão das propriedades catalíticas desses novos materiais obtidos por via organometálica, através da reação entre Rh₂O₃/SiO₂ e Sn(*n*-C₄H₉)₄, seguindo o mesmo procedimento descrito por AGNELLI *et al.* (1989). A faixa de teores metálicos correspondeu a 1%Rh e $0 \leq \text{Sn/Rh} \leq 1,7$. A redução final, *in situ*, foi efetuada a 100°C ou 350°C. Análises de Espectroscopia de Infravermelho revelaram que, sobre Rh⁰/SiO₂ e Rh₂Sn(*n*-C₄H₉)₂/SiO₂, o CO adsorve em duas configurações diferentes: linear e em pontes, o que indica que os átomos superficiais de Rh não estão isolados no material bimetalico. Já o catalisador Rh-Sn/SiO₂, isento de grupos butílicos, não apresentou a banda referente ao CO ligado por pontes, indicando a ocorrência de isolamento de sítios. Métodos químicos e computacionais demonstraram que os átomos de Sn ocupam primeiramente os sítios de baixa coordenação nas quinas e arestas e depois, gradualmente, preenchem planos mais densos da partícula de Rh. Essa diluição da superfície de Rh concorda com os resultados obtidos por Espectroscopia de Infravermelho, onde não se verifica o CO ligado por pontes no material bimetalico sem fragmento butílico e pode inibir seletivamente reações catalisadas por sítios de Rh de baixa coordenação. Análises de Espectroscopia Mössbauer apresentaram Sn⁺⁴, sendo que a divisão do quadrupolo é intermediária entre X-Sn(*n*-C₄H₉)₃ (X é O ou Rh) e uma liga RhSn ou Sn(*n*-C₄H₉)₄ fisissorvido. Através de XPS, foram detectadas partículas de Rh⁰, 75% Sn⁺² ou Sn⁺⁴ e 25%Sn⁰. Após a hidrogenólise total (350°C), quando não há mais nenhum grupo butílico, só se observa Sn⁰ e Rh⁰. Em catalisadores Rh-Sn/SiO₂, isentos de grupos butílicos, a diminuição acentuada da quantidade de CO e H₂ adsorvidos a 27°C é função do aumento da relação Sn/Rh. Os resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura (EDAX) demonstraram que o tamanho médio da partícula metálica foi levemente maior do que no material monometálico e que as partículas bimetalicas têm composição homogênea e que não há Sn⁰ isolado sobre o suporte. Assim, é possível concluir que houve formação de uma liga, a qual impede a ligação do CO por pontes devido a um átomo de Rh estar isolado de seus vizinhos. Os autores consideram que as propriedades ácidas de Lewis dos átomos de Sn é que são responsáveis pela ativação do grupo C=O, tornando-o mais reativo que o grupo C=C e que a presença de um fragmento organometálico pode favorecer a

aproximação do substrato pelo grupo C=O, que é menos estericamente impedido ou, então, os átomos de Sn podem “envenenar” alguns sítios metálicos específicos de Rh que são ativos para a hidrogenação da C=C, seja por interação do Rh com fragmentos de Sn organometálico adsorvido, seja pela formação de uma solução sólida.

Em trabalho publicado recentemente, MILLET *et al.* (1997) apresentaram um estudo das interações existentes entre tetra-*n*-butil-estanho, $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$, e as superfícies de SiO_2 e Rh/SiO_2 fazendo uso da técnica de Espectroscopia Mössbauer. Os catalisadores foram preparados conforme o método empregado por AGNELLI *et al.* (1989): o ródio é adicionado à sílica por meio de troca catiônica entre ions $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$ e grupos $\equiv\text{SiO}^-\text{NH}_4^+$ da superfície. O complexo superficial assim obtido foi decomposto por calcinação a 400°C e em seguida reduzido a 400°C em fluxo de H_2 . O teor de Rh correspondeu a 1,1% e apresentou 80% de dispersão. A adsorção de $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ foi realizada em várias temperaturas na faixa de 25 a 300°C sobre Rh/SiO_2 e sobre SiO_2 e a relação Sn/Rh foi de 0,7. Os resultados obtidos pela análise de Mössbauer são apresentados na Tabela 1.4.

Tabela 1.5: Parâmetros Mössbauer para as amostras organometálicas (MILLET *et al.*, 1997).

Composto	Estado de Oxidação	δ	Δ	Intensidade Relativa	Atribuição
$\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4/\text{SiO}_2$ Reduzido a 25°C	Sn^{+4}	1,42	-	100%	— $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ fisissorvido
$\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4/\text{SiO}_2$ Reduzido a 150°C	Sn^{+4}	1,39	2,69	100%	— $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ou = $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$
$\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4 + \text{Rh/SiO}_2$ Reduzido a 100°C	Sn^{+4}	1,39	2,26	70%	$\text{Rh}_5\text{Sn}[\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2$
	Sn^0	1,42	0,85	30%	RhSn
Rh-Sn/SiO_2 Reduzido a 300°C	Sn^0	1,75	0,55	100%	RhSn

As amostras de $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ suportado em SiO_2 apresentaram apenas Sn^{+4} qualquer que fosse o tratamento térmico (25 ou 150°C). Mas as amostras bimetálicas, mesmo sendo tratadas na temperatura em que ainda dois grupos butílicos permanecem na superfície do metal (100°C), apresentaram sinais de Sn^0 . Nesse caso, $\text{Rh-Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2/\text{SiO}_2$, a proporção de 70% Sn^{+4} foi atribuída à espécie — $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ou a = $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ e os 30% Sn^0 foram atribuídos a partículas bimetálicas RhSn. Este resultado foi confirmado por análises de XPS que também detectaram a presença de Sn^0 na superfície. A amostra isenta de grupos butílicos também apresentou Sn^0 . Os autores comentam que o desvio isomérico (δ) de ligas Pt-Sn de várias composições varia linearmente com o teor molar de Sn. Conhecendo a diferença entre os desvios isoméricos de ^{119}Sn e Sn^0 foi possível, aos autores, determinar a porcentagem molar de estanho numa liga do tipo Rh-Sn. No primeiro caso, concluíram que a composição molar de estanho na forma de liga era de 22% e no segundo caso, 40%.

Então, vê-se que, mesmo na situação em que havia dois grupos butílicos na superfície de Rh/SiO_2 , houve formação de uma liga cuja composição Rh_xSn_y ainda não foi

bem definida pelos autores mas, certamente, é diferente daquela obtida com o material isento de grupos butílicos, como indicam os valores de desvio isomérico apresentados na Tabela 1.4. Ou seja, se a composição molar de estanho na forma de liga é 22%, uma análise do Diagrama de Fases Rh-Sn demonstra a existência de uma solução sólida de Rh e Rh_2Sn ; para uma composição molar de estanho na forma de liga igual a 40%, obtém-se a liga Rh_3Sn_2 , que é mais rica em estanho. Esse enriquecimento em átomos de estanho pode ser o causador da perda de seletividade obtida com esses materiais que tiveram remoção completa dos grupos butílicos e redução total do estanho a Sn^0 .

COUPÉ (1998) estudou a influência do método de preparação sobre o comportamento de catalisadores Rh-Sn suportados em sílica, preparados por via organometálica, reação de superfície controlada, coimpregnação e impregnação sucessiva de Rh em Sn/SiO_2 , na reação de hidrogenação do citral. O autor preparou seus catalisadores utilizando-se da mesma relação Sn/Rh proposta como ótima por DIDILON *et al.* (1991), isto é, $Sn/Rh = 0,92$. Os materiais precursores foram, após a etapa de secagem, submetidos a uma etapa de calcinação ($500^\circ C/3h$) anteriormente à redução ($300^\circ C/1h$). A reação de hidrogenação do citral foi realizada a $126^\circ C$, sob pressão de H_2 igual a 5 MPa e sob agitação de 1400 r.p.m. Como solvente foi empregado *n*-heptano e como padrão interno, tetradecano. Os resultados mostraram que, para qualquer que fosse o método de preparação empregado, a adição de estanho conferiu ao catalisador excelente seletividade aos álcoois insaturados. O método de preparação mais adequado foi o de coimpregnação, com ganhos de seletividade da ordem de 95% para 82% de conversão, o que o autor atribuiu a uma forte interação entre os metais na superfície da partícula.

CAPÍTULO II

PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os trabalhos experimentais desenvolvidos ao longo desta tese podem ser divididos esquematicamente em três etapas distintas:

- 1) Preparação das soluções precursoras e dos catalisadores;
- 2) Caracterização da fase ativa dos catalisadores;
- 3) Medidas Cinéticas durante a reação de hidrogenação do citral em presença de catalisadores bimetálicos Rh-Sn/SiO₂, Rh-Sn/TiO₂ e Pt-Fe/TiO₂ e monometálicos Rh/SiO₂, Rh/TiO₂ e Pt/TiO₂.

Este capítulo trata da etapa de preparação dos catalisadores, cujo comportamento catalítico é o objetivo desse trabalho.

2.1. MATERIAIS

Os catalisadores empregados nesta tese foram preparados a partir de soluções alcoólicas de:

- Cloreto de ródio, RhCl₃·3H₂O, grau de pureza 98%, fornecido pela Aldrich;
- Biclreto de estanho, SnCl₂·2H₂O, grau de pureza 98%, fornecido pela Aldrich;
- Ácido hexacloroplatínico, H₂PtCl₆·6H₂O, grau de pureza 98%, fornecido pela Reagen;
- Nitrato de ferro, Fe(NO)₃·9H₂O, grau de pureza 98%, fornecido pela Reagen;

Como suporte foram empregados sílica gel, grau 62, 115 - 170 mesh, fornecida pela Aldrich, e dióxido de titânio, com percentual de anatásio > 99%, 325 - 400 mesh, adquirido da Fluka.

O método de coimpregnação com excesso de solvente foi empregado para a obtenção de catalisadores bimetálicos. Este método consiste em dissolver os dois sais metálicos em uma mesma solução etanólica, que é colocada em contato com o suporte na presença de uma solução orgânica contendo benzeno e etanol a uma proporção 1:4. Os catalisadores monometálicos são obtidos pelo mesmo método, porém a solução deve conter apenas um dos metais.

Para a série de catalisadores à base de Rh e Sn, os teores nominais desses metais respeitaram uma relação molar Sn/Rh = 0,92 que, de acordo com DIDILON (1991), é a melhor relação para a obtenção de elevados valores de atividade e seletividade a geraniol e nerol. Os catalisadores dessa série apresentaram teor de Rh correspondente a 1%.

O catalisador bimetálico Pt-Fe/TiO₂ foi preparado em condições semelhantes às aquelas utilizadas por SILVA (1995) para fins de comparação, pois sabe-se que este sistema é bastante ativo e seletivo na obtenção de álcool cinâmico, a partir de aldeído cinâmico, o qual também é um aldeído α,β -insaturado. Empregou-se teores nominais de platina e ferro, respectivamente: 4,7% e 0,3% em peso. O catalisador monometálico, Pt/TiO₂, foi preparado com o mesmo teor de platina, isto é, 4,7% em peso.

2.2. TRATAMENTO DOS SUPORTES

Os suportes empregados neste trabalho foram: sílica-gel, grau 62, 115 - 170 mesh, área específica igual a 213 m²/g e dióxido de titânio, com percentual de anatásio > 99%, 325 - 400 mesh e área específica igual a 13 m²/g.

SÍLICA-GEL

A fim de eliminar as impurezas contidas em sua superfície, a sílica-gel, 115 a 170 mesh, depois de seca a 145°C por 48 horas, foi lavada com uma solução 3 N de HNO₃ em refluxo, a 90°C, durante 24 horas. Em seguida, adicionou-se água para diluir a concentração do ácido nítrico e, então, a sílica-gel foi separada por filtragem e lavagem com água deionizada e, finalmente, deixada secar a 110°C.

Análises de Absorção Atômica revelaram que os teores de Na e Ca foram reduzidos de 2,10% Na e 0,06% Ca para 0,02% Na e alguns traços de Ca.

A determinação do volume de poros da sílica-gel foi realizada através do Método do Ponto Úmido. Após secagem da sílica a 120°C durante 2 horas em estufa, 1 g desse material foi colocado em um bécher e, utilizando-se uma bureta, adicionou-se água muito lentamente, sempre misturando com um bastão de vidro a água ao sólido, até que este começasse a umedecer. Esta operação foi repetida mais duas vezes, utilizando novas amostras do sólido seco. Tomou-se o valor médio dos volumes de água obtidos nas três experiências como correspondente ao volume de poros da sílica-gel. O valor de volume específico de poros obtido por este método correspondeu a 1,1 cm³/g e está de acordo com o resultado fornecido por análises de Porosimetria de Mercúrio (1,0472 cm³/g).

DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio foi triturado em gral de porcelana e classificado de acordo com sua granulometria através das peneiras de 325 - 400 mesh. O material retido na peneira de 400 mesh, que apresentou diâmetro médio de 0,0405 nm foi submetido a uma atmosfera de gás inerte, N_2 , a 500°C por 4 horas, conforme SILVA (1995), a fim de eliminar contaminantes orgânicos que tenham sido adsorvidos durante o processo de fabricação.

O volume de poros do dióxido de titânio foi medido através de análise em Porosimetria de Mercúrio e confirmado pelo Método do Ponto Úmido. O valor obtido correspondeu a 0,7 cm³/g.

2.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE IMPREGNAÇÃO DA SÉRIE Rh-Sn

Na preparação das soluções precursoras do metal para impregnação dos catalisadores monometálicos (Rh/SiO₂, Rh/TiO₂, Sn/SiO₂, Sn/TiO₂) contendo 1% em peso de ródio ou cerca de 1,06% em peso de estanho, valor que corresponde à razão molar Sn/Rh = 0,92 nos catalisadores bimetálicos, considerou-se o volume de poros dos dois suportes, de modo que para cada metal foram preparadas duas soluções com concentrações diferentes, sendo uma destinada à impregnação da sílica-gel e a outra à impregnação do dióxido de titânio.

Os catalisadores bimetálicos (Rh-Sn/SiO₂ e Rh-Sn/TiO₂) foram preparados por coimpregnação dos dois metais em excesso de solvente. Este método requer que Rh e Sn façam parte da mesma solução de impregnação. Para tanto, as massas correspondentes a 1% Rh e 1,06% Sn foram diluídas no mesmo volume de solvente, o qual é determinado pelo volume específico de poros de cada suporte. Os teores metálicos foram determinados com base nos trabalhos de DIDILON *et al.* (1991), em que catalisadores organometálicos com 1% Rh e razão molar Sn/Rh = 0,92 foram mais ativos e seletivos (96%) na reação de hidrogenação do citral a geraniol e nerol.

O volume de solução precursora a ser empregado em cada impregnação foi determinado pelo volume específico de poros do suporte, que obedece a Equação (2.1) abaixo:

$$V = v \times M \quad (2.1)$$

onde:

V = volume da solução a ser impregnada (cm³);

v = volume específico de poros do suporte (cm³/g);

M = massa do suporte empregado (g).

Sabendo que, no caso da sílica-gel “v” é igual a 1,1cm³/g e, no caso do dióxido de titânio, “v” é igual a 0,7cm³/g, as concentrações das soluções de impregnação foram calculadas a partir das porcentagens em peso de metal depositado em cada catalisador, através das Equações (2.2) e (2.3):

$$C = \frac{M'}{V} = \frac{M'}{v \times M} \quad (2.2)$$

onde:

C = concentração de metal na solução de impregnação (g_{metal}/l_{solução});

M' = massa de metal a ser depositado no suporte (g).

A massa de metal a ser depositada é, por sua vez, função da porcentagem em peso desejada, conforme a Equação (2.3):

$$\% Metal = \frac{M'}{M + M'} \times 100 \quad (2.3)$$

As soluções de impregnação apresentaram as seguintes concentrações:

Tabela 2.1: Concentrações das soluções precursoras de Rh e Sn.

Catalisador	C _{Rh} (g/l)	C _{Sn} (g/l)
Rh-Sn/SiO ₂	9,27	9,86
Rh-Sn/TiO ₂	14,58	15,48
Rh/SiO ₂	9,35	-
Rh/TiO ₂	14,32	-
Sn/SiO ₂	-	10,78
Sn/TiO ₂	-	15,38

2.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE IMPREGNAÇÃO DA SÉRIE Pt-Fe

A concentração da solução precursora para impregnação do catalisador monometálico (Pt/TiO₂) foi calculada, a partir da porcentagem em peso de metal a ser depositado, através das Equações (2.2) e (2.3), e considerando que o volume de solução precursora a ser empregado é determinado pelo volume específico de poros do suporte, conforme a Equação (2.1). O material monometálico deve conter 4,7% em peso de platina.

O catalisador bimetálico (Pt-Fe/TiO₂) foi preparado por coimpregnação dos dois metais em excesso de solvente, da mesma forma que os catalisadores bimetálicos da série Rh-Sn. Para tanto, as massas correspondentes a 4,7% Pt e 0,3% Fe foram diluídas no mesmo volume de solvente, o qual, como já foi dito, é determinado pelo volume específico de poros do suporte. Os teores metálicos foram determinados com base nos trabalhos de SILVA (1995), a fim de servirem como referência.

As soluções de impregnação apresentaram as seguintes concentrações:

Tabela 2.2: Concentrações das soluções precursoras de Pt e Fe.

Catalisador	C _{Pt} (g/l)	C _{Fe} (g/l)
Pt-Fe/TiO ₂	70,61	4,55
Pt/TiO ₂	70,44	-

2.5. O MÉTODO DE COIMPREGNAÇÃO COM EXCESSO DE SOLVENTE

Uma massa conhecida do suporte, previamente seca em estufa a 120°C por 1 hora é transferida para um balão com capacidade para 1000 cm³. Em seguida, adiciona-se 100 cm³ de uma mistura orgânica, constituída por benzeno e etanol à proporção de 1:4 em volume, mantendo-se o balão em regime de rotação lenta por 15 minutos, após o que adiciona-se um volume da solução alcoólica precursora do metal, o qual deve ser correspondente ao volume de poros do suporte e cuja concentração seja suficiente para produzir a carga metálica pretendida. O balão é então ajustado a um sistema esmerilhado de um evaporador rotatório e mantido em rotação por 20 horas a temperatura ambiente. O longo tempo de contato entre a solução precursora e o suporte destina-se a obter uma melhor distribuição do metal. O solvente é, então, eliminado por evaporação a vácuo com ligeiro aquecimento (70°C). Então, o balão contendo o precursor é retirado da haste do evaporador rotatório e transferido para uma estufa a 60°C, onde é deixado secar completamente até que seja possível remover o material do balão.

2.6. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Após a impregnação, os materiais precursores dos catalisadores foram submetidos a uma etapa de secagem em estufa a 120°C durante 15 horas.

Para efeito de comparação com os trabalhos de SILVA (1995) e DIDILON *et al.* (1991), a etapa de calcinação foi omitida, dando-se prosseguimento, logo após a secagem, ao processo de redução sob fluxo de H₂.

Imediatamente após a etapa de redução, todos os materiais foram resfriados até a temperatura ambiente e, então, submetidos a um tratamento de passivação, em que o fluxo de gás redutor (H₂) foi substituído por um gás inerte e em seguida fêz-se passar um

fluxo de gás oxidante (ar sintético) com a finalidade de criar uma camada óxida superficial capaz de proteger o material de outros tipos de contaminação. Essa camada superficial de óxido pode ser removida, anteriormente à etapa de reação fazendo-se a ativação *in situ* do catalisador.

SISTEMA Rh-Sn/SiO₂

A redução *ex situ* dos catalisadores suportados por sílica-gel foi efetuada a 400°C por 4 horas, sob atmosfera de H₂/N₂ (2% H₂ : 98% N₂) com vazão de 40 cm³/minuto. O sistema foi aquecido a uma taxa de 10°C/minuto até a temperatura de redução desejada. Essa é a condição mais utilizada na literatura (YATES *et al.*, 1979, ICHIKAWA *et al.*, 1985, CANDY *et al.*, 1988, MORI *et al.*, 1989, CANDY *et al.*, 1993) para os catalisadores de metais do Grupo VIII suportados por sílica. Os resultados de Redução a Temperatura Programada confirmam que a essa temperatura o Rh está totalmente reduzido, seja no material mono ou bimetálico.

SISTEMA Rh-Sn/TiO₂

Os catalisadores suportados por dióxido de titânio foram submetidos a três tratamentos térmicos diferentes, sob atmosfera de H₂/N₂ (2% H₂ : 98% N₂) com vazão de 40 cm³/minuto e a uma taxa de aquecimento igual a 10°C/minuto até a temperatura desejada:

- uma parte foi submetida diretamente à redução em baixa temperatura, 250°C, durante 4 horas;
- outra parte foi submetida diretamente a uma temperatura de redução mais elevada, 400°C, por 4 horas.
- uma terceira parte foi previamente calcinada a 500°C durante 3 horas e, em seguida, reduzida a 400°C/1h. A etapa de calcinação foi efetuada com ar sintético nas mesmas condições de vazão e taxa de aquecimento empregadas na etapa de redução.

A maior parte dos trabalhos sobre hidrogenação de aldeídos em presença de catalisadores metálicos suportados por TiO₂, apresentados na revisão bibliográfica (VANNICE, 1989; HOLGADO, 1993; KASPAR, 1994 e COQ, 1993a), afirma que temperaturas de redução elevadas (em torno de 500°C) causam fortes interações metal-suporte e por isso proporcionam a hidrogenação preferencial da carbonila.

A condição de baixa temperatura de redução foi determinada com base nos picos de redução obtidos pelos resultados de Redução a Temperatura Programada.

SISTEMA Pt-Fe/TiO₂

Os materiais à base de Pt suportada por TiO₂ também foram submetidos a duas temperaturas de redução diferentes, sob atmosfera de H₂/N₂ (2% H₂ : 98% N₂) com vazão de 40 cm³/minuto e a uma taxa de aquecimento igual a 10°C/minuto até a temperatura desejada:

- uma parte foi submetida à redução em baixa temperatura, 190°C, durante 4 horas, o que, de acordo com SILVA (1995), conferiu elevada atividade e seletividade aos catalisadores Pt-Fe/TiO₂ empregados na hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico;
- a outra parte foi submetida a uma temperatura de redução mais elevada, 400°C, por 4 horas que, segundo o mesmo autor, foi responsável pela destruição dos sítios ativos.

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Para a compreensão do comportamento dos catalisadores durante a reação química, é necessário caracterizar suas fases ativas, as quais são constituídas por um metal (Rh ou Sn, Pt ou Fe) ou dois metais (Rh + Sn ou Pt + Fe) reduzidos, depositados sobre um suporte.

Se a caracterização de um único metal suportado é relativamente simples, aquela de dois metais coexistindo sobre um suporte é bem mais complicada, devido à imposição da verificação da existência de interação metal-metal e da possibilidade de formação de liga.

Neste trabalho foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização da fase metálica dos catalisadores:

- a) Análise de Elementos via Espectroscopia de Absorção Atômica;
- b) Espectroscopia Mössbauer;
- c) Análise Termogravimétrica (T.G.A.);
- d) Redução a Temperatura Programada (T.P.R.);
- e) Quimissorção de Hidrogênio e Titulação H_2-O_2 .

Os catalisadores também foram caracterizados na forma de precursores após a etapa de secagem na estufa, sem sofrer calcinação.

3.1. ANÁLISE DE ELEMENTOS VIA ABSORÇÃO ATÔMICA

Com o objetivo de avaliar a composição real dos catalisadores por Espectroscopia de Absorção Atômica, as amostras dos precursores suportados, não reduzidas, foram digeridas, em duplicatas, por uma solução de HF e HNO_3 na proporção 4:1, sob aquecimento, durante quatro horas contadas após a formação de vapores e então diluídas em solução 8 N de HCl.

A diluição em solução ácida foi necessária porque, na preparação dos padrões de estanho, observou-se que a solubilização desse metal só ocorre em meio ácido.

Apenas os catalisadores Sn/TiO₂ e Sn/SiO₂ foram submetidos a essa análise, com excelente precisão, de acordo com o método descrito anteriormente.

Os catalisadores Sn/SiO₂ e Sn/TiO₂ apresentaram teores reais de estanho correspondentes a 1,30 % e 1,10 %Sn, respectivamente. O valor teórico pretendido era de 1,06 %Sn em ambos os catalisadores.

As análises de composição real dos catalisadores contendo ródio e platina não puderam ser efetuadas devido à falta de padrões desses elementos e, por essa razão, as composições apresentadas neste trabalho referem-se às composições nominais.

3.2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A Espectroscopia Mössbauer não é uma técnica que, por si só, permite a identificação de compostos. No caso deste trabalho, esta técnica permite identificar o estanho e a influência sobre ele de sua vizinhança mais próxima (esfera de coordenação).

Os espectros Mössbauer foram obtidos usando-se um espectrômetro de aceleração constante, movendo-se uma fonte de Ca¹¹⁹SnO₃ à temperatura ambiente. As medidas das amostras foram efetuadas à temperatura do nitrogênio líquido. Os espectros foram ajustados através de programas computacionais apropriados para esse fim, considerando curvas Lorentzianas. Os ajustes, cujos critérios de convergência e qualidade se fazem através do parâmetro χ^2 , fornecem os melhores valores dos seguintes parâmetros:

- Desvio isomérico, (δ);
- Desdobramento quadrupolar, (Δ);
- Largura da linha, (Γ) e
- Área sob a curva (A)

Qualitativamente, esses parâmetros podem ser interpretados, para o Sn, da seguinte maneira:

- Desvio Isomérico (δ): é proporcional à densidade de cargas eletrônicas no núcleo do estanho. Como os elétrons “s” têm uma densidade finita no núcleo, um aumento na população dos orbitais “s” aumenta o valor de δ . Por outro lado, um aumento na população de outros orbitais (p, d) reduz o valor de δ devido ao efeito de blindagem sobre os orbitais “s”. Como os íons Sn⁺² e Sn⁺⁴ são espécies 5s² e 4d¹⁰, respectivamente, os valores extremos de δ para esses íons são, respectivamente, +5,6 mm/s e -3,0 mm/s. É dessa forma que é possível distinguir entre os compostos de Sn⁺² e Sn⁺⁴ inequivocamente.
- Desdobramento Quadrupolar (Δ): mede o gradiente de campo elétrico no núcleo do estanho e, portanto, dá informação sobre a simetria da distribuição de cargas ao redor do núcleo (principalmente os elétrons de valência). Dessa forma, quanto mais simétrica for a distribuição de cargas, menor será o valor de Δ .

- Largura da Linha (Γ): tem a ver com os aspectos dinâmicos dos átomos de estanho. No presente caso desse trabalho esse parâmetro não é empregado.
- Área sob a Curva (A): é importante para os espectros com mais de um sítio de estanho. Nesse caso, dentro de certas restrições, a área sob a curva para cada sítio informa, aproximadamente, qual é a porcentagem relativa de cada sítio na amostra.

A Figura 3.1 abaixo ilustra um espectro típico com seus parâmetros.

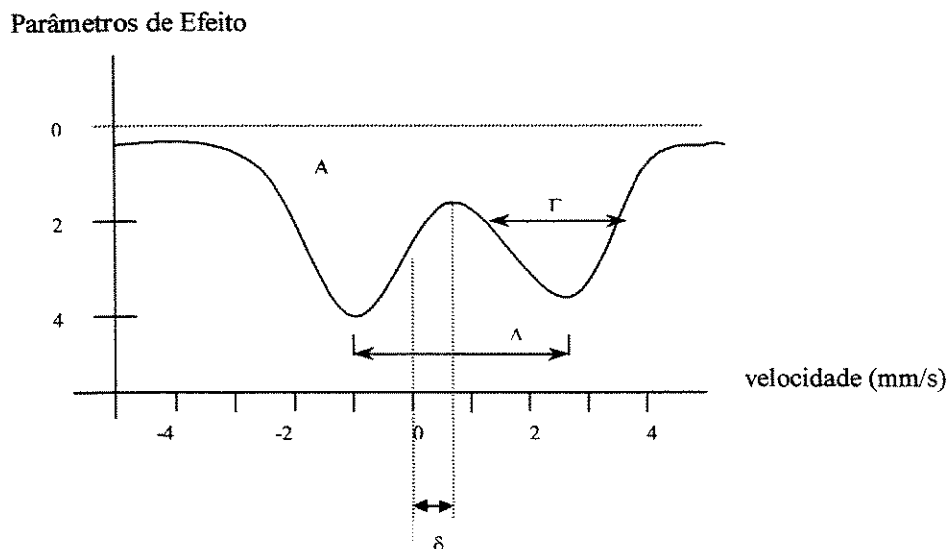


Figura 3.1: Representação de um espectro Mössbauer típico.

É muito comum termos vários tipos de compostos apresentando os mesmos valores de δ e Δ , isto é, indistinguíveis dentro dos erros experimentais.

Os resultados obtidos por meio desta técnica estão apresentados nas Figuras 3.2 e 3.3. e na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros Mössbauer dos compostos de Sn, medidos à temperatura do N₂ líquido.

Material	Tratamento Térmico	SÍTIO 1 Sn (IV)			SÍTIO 2 Sn (0)			SÍTIO 3 Sn (II)		
		δ	Δ	A	δ	Δ	A	δ	Δ	A
Sn/SiO ₂	R400/4h	0,00 (1)	0,59 (1)	85%	-	-	-	3,22 (4)	1,95 (8)	15%
Rh-Sn/SiO ₂	R400/4h	0,14 (1)	0,75 (1)	57%	1,62 (1)	0,94 (2)	43%	-	-	-
Sn/TiO ₂	R400/4h	0,04 (1)	0,49 (2)	100%	-	-	-	-	-	-
Rh-Sn/TiO ₂	R400/4h	0,20 (1)	0,80 (2)	53%	1,78 (2)	0,97 (3)	47%	-	-	-
Rh-Sn/TiO ₂	R250/4h	0,12 (2)	0,68 (2)	68%	1,71 (2)	1,16 (4)	32%	-	-	-
Rh-Sn/TiO ₂	C500/3h e R400/1h	0,11 (2)	0,72 (3)	61%	1,62 (7)	0,74 (8)	39%	-	-	-

Obs.: R400/4h = reduzido a 400°C/4h e C500/3h = calcinado a 500°C/3h.

O número entre parêntesis representa o desvio padrão de cada parâmetro medido.

Nos espectros apresentados nas Figuras 3.2 e 3.3, tem-se os pontos experimentais e as linhas contínuas que representam as Lorentzianas ajustadas aos pontos experimentais. Quando a amostra apresenta dois sítios de estanho, tem-se dois espectros parciais (um para cada sítio) e o espectro total, que é a curva que passa pelos pontos.

SISTEMA Rh-Sn/SiO₂

A Figura 3.2 apresenta os espectros Mössbauer obtidos com os catalisadores da série Rh-Sn/SiO₂. O espectro A mostra dois sítios de estanho, onde as curvas parciais estão bem separadas. Ele ilustra o caso típico de Sn⁺² (menor proporção) e Sn⁺⁴ (maior proporção). O espectro obtido com o material bimetalico possui dois sítios cujas linhas parciais se entrelaçam na mesma região.

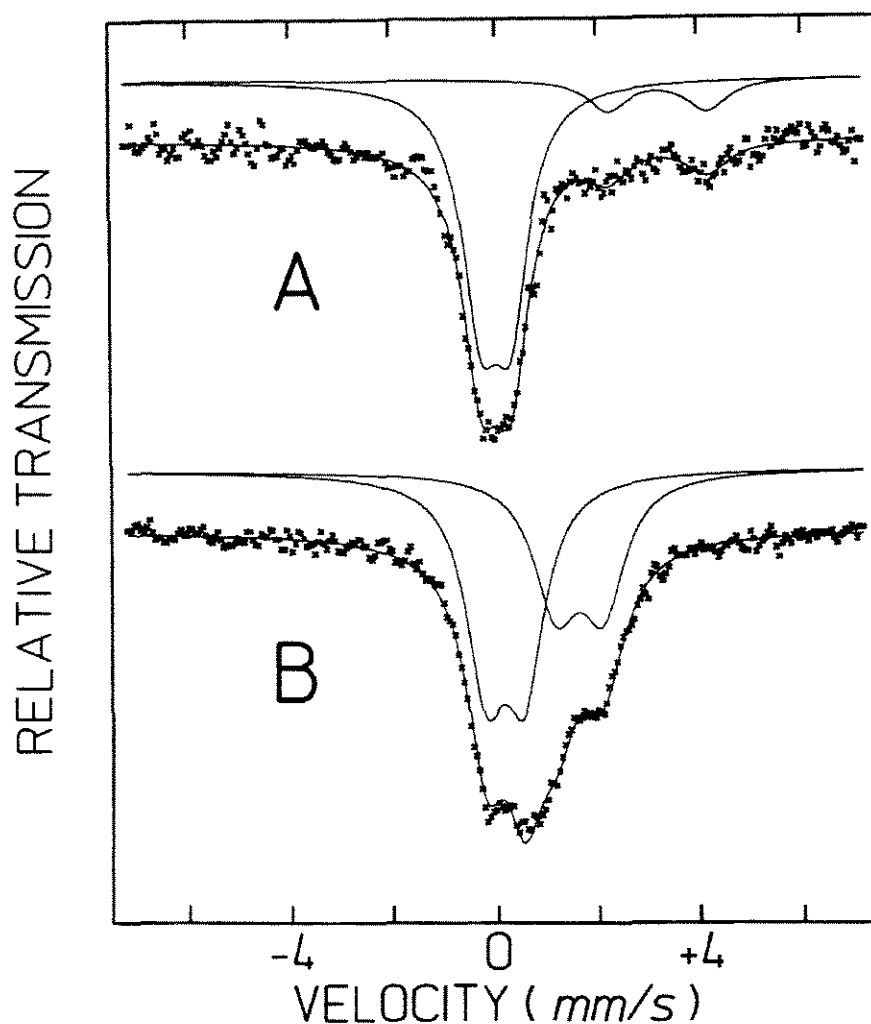


Figura 3.2: Espectros Mössbauer da série de catalisadores Rh-Sn/SiO₂, onde A = Sn/SiO₂ (R400°C/4h) e B = Rh-Sn/SiO₂ (R400°C/4h).

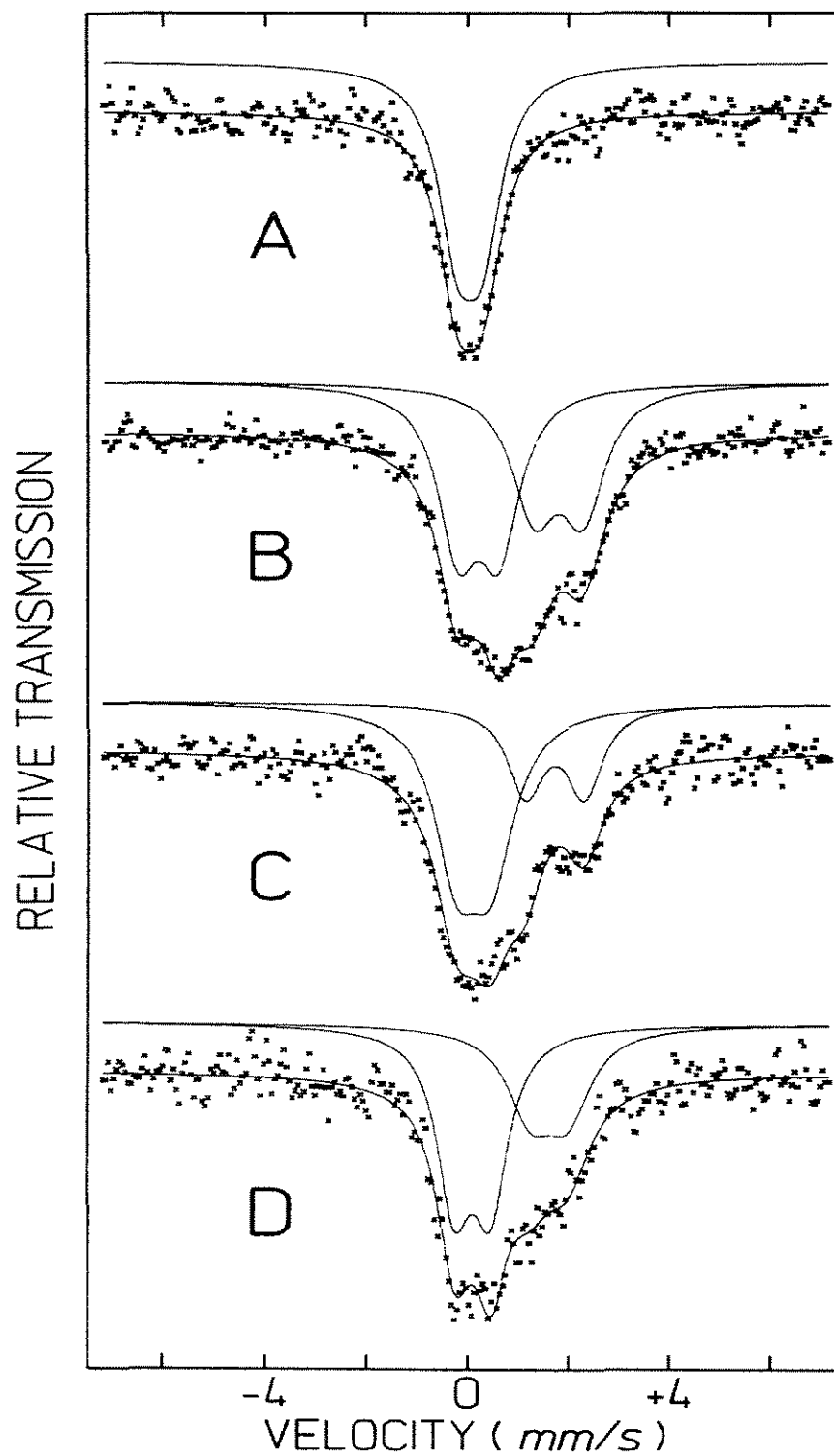


Figura 3.3: Espectro Mössbauer da série de catalisadores Rh-Sn/TiO₂, onde A = Sn/TiO₂ (R400°C/4h); B = Rh-Sn/TiO₂ (R400°C/4h); C = Rh-Sn/TiO₂ (R250°C/4h) e D = Rh-Sn/TiO₂ (C500°C/3h-R400°C/1h).

Assim, o catalisador Sn/SiO₂ (Figura 3.2, espectro A) apresenta, então, dois sítios de estanho:

- Sítio 1: 85% Sn (IV) cujos parâmetros $\delta = 0,00$ (1) e $\Delta = 0,59$ (1) são muito próximos dos parâmetros do composto SnO₂. Como as amostras foram preparadas a partir de SnCl₂·2H₂O e, após a sua redução, foram passivadas e guardadas em dessecador e não sofreram reativação imediatamente antes da realização das medidas Mössbauer, é compreensível que boa parte do estanho esteja oxidada. As análises de T.P.R. do material não reduzido, apresentadas a seguir na seção 3.4, de fato, não apresentaram picos de redução do estanho, confirmando a inexistência de Sn⁰ no material após a redução.
- Sítio 3: 15% Sn (II) cujos parâmetros $\delta = 3,22$ (4) e $\Delta = 1,95$ (8) são característicos de compostos Sn (II). Na literatura, podem ser encontrados compostos envolvendo o ânion SnCl₃⁻, cujos parâmetros coincidem com as proximidades dos parâmetros $\delta = 3,22$ e $\Delta = 1,95$ mm/s

Já o catalisador bimetálico Rh-Sn/SiO₂ (Figura 3.2, espectro B) apresentou dois sítios bem distintos:

- Sítio 1: possui $\delta = 0,14$ mm/s e $\Delta = 0,75$ mm/s, o que corresponde a um composto de estanho com caracter iônico, muito provavelmente SnO₂. Mais uma vez, é possível concluir que a exposição das amostras ao ar, após terem sido reduzidas, foi responsável pela oxidação do Sn⁺² proveniente da solução de impregnação.
- Sítio 2: bastante distinto do sítio 1, possui $\delta = 1,62$ mm/s e $\Delta = 0,94$ mm/s. A faixa de δ é característica de compostos com ligação metal-Sn. Essas ligações poderiam ser do tipo Si-Sn ou Rh-Sn.

SISTEMA Rh-Sn/TiO₂

Comparando os espectros A, B, C e D na Figura 3.3, observa-se que o espectro A, correspondente à amostra Sn/TiO₂, também é diferente dos demais, pois apresenta apenas um sítio de estanho, ao passo que B, C e D são semelhantes entre si e mostram claramente dois sítios de estanho.

Então, no catalisador Sn/TiO₂ (Figura 3.3, espectro A) observa-se apenas um sítio de estanho:

- Sítio 1: 100% Sn (IV) cujos parâmetros $\delta = 0,04$ (1) e $\Delta = 0,49$ (2) são valores próximos dos parâmetros do composto SnO₂. E, realmente, conforme poderá ser visto na seção 3.4, os resultados obtidos por T.P.R. também não demonstram a existência de picos de redução do estanho quando suportado em titânia.

Como no caso do catalisador bimetálico suportado em sílica, os catalisadores bimetálicos suportados em titânia, submetidos a diferentes tratamentos térmicos (Figura 3.3, espectros B, C e D), apresentaram dois sítios bem distintos:

- Sítio 1: apresenta $0,11 < \delta < 0,20$ mm/s e $0,68 < \Delta < 0,80$ mm/s, o que corresponde a um mesmo composto de estanho com carácter iônico, muito provavelmente SnO₂.
- Sítio 2: bastante distinto do sítio 1, possui $1,62 < \delta < 1,78$ mm/s e $0,74 < \Delta < 1,16$ mm/s. Apesar dessas variações (devidas a problemas de estatística de contagem), a faixa de δ é característica de compostos com ligação metal-Sn, sendo possível a formação de ligações do tipo Ti-Sn ou Rh-Sn.

Comparando-se os resultados obtidos com ambas as séries de catalisadores, parece claro que a presença de ródio é responsável pela existência do sítio 2. Admitindo-se que esses sítios sejam os mesmos nos espectros B da Figura 3.2 e B, C e D da Figura 3.3, concluímos que eles são independentes do tipo de suporte e do tratamento térmico. O que parece mudar é a porcentagem relativa de cada sítio conforme o tratamento feito.

O fato dos parâmetros δ e Δ serem muito semelhantes para as duas séries estudadas (Rh-Sn/SiO₂ e Rh-Sn/TiO₂) sugere que a existência da ligação metal-Sn deve ser atribuída mais provavelmente a Rh-Sn do que a Si-Sn ou Ti-Sn.

SALES *et al.* (1997) e FRETZ *et al.* (1984) estudaram, respectivamente, os sistemas Pd-Sn e Ir-Sn suportados por alumina. Os resultados dos estudos de Espectroscopia Mössbauer revelaram interações do tipo metal suporte que puderam ser evidenciadas por análises de Difração de Raios-X e Adsorções de H₂ e O₂, comprovando a existência de ligas conforme os valores dos parâmetros δ e Δ . A Tabela 3.2 apresenta uma comparação entre os parâmetros por eles obtidos com aqueles deste trabalho:

Tabela 3.2: Comparação dos parâmetros δ obtidos por Espectroscopia Mössbauer.

Parâmetros	Sn (IV)	Sn (0)	Liga
SALES <i>et al.</i> , 1997	0,018 - 0,075	1,75	Pd ₃ Sn
FRETZ <i>et al.</i> , 1984	0,45	1,35	IrSn ₂
Este trabalho	0,00 - 0,20	1,59 - 1,78	Rh _x Sn _y

Entretanto, no caso deste trabalho, devido aos baixos teores de metal empregados (1% Rh e 1% Sn) e considerando-se que apenas parte do estanho está ligada ao ródio, não foi possível realizar medidas que evidenciassem o tipo de liga formado.

Através dos cálculos da porcentagem de Sn que pode formar liga com o ródio no catalisador Rh-Sn/TiO₂ reduzido a 400°C/4 h (Tabela 3.3), cujo T.P.R. apresenta apenas um pico de redução, e considerando que quase a totalidade do ródio forma liga com o estanho, obtém-se, como resultado, a possibilidade de formação de Rh₂Sn, na proporção atômica de 33,3%Sn e 66,7%Rh que é coerente com o diagrama de fases do sistema Rh-Sn, apresentado na Figura 3.4. Assim, se 47% de todo o estanho presente no catalisador está sob a forma de Sn⁰, a quantidade máxima de ródio que pode estar ligada a esse Sn⁰ para produzir um único pico no perfil de T.P.R. corresponde a 86,5%, significando que 13,5% de todo o ródio permanece na forma não ligada.

Entretanto, de acordo com as análises de T.P.R. do material suportado em sílica, é possível constatar a presença de três picos, sendo que um deles (150°C) deve-se à

presença de Rh^0 que não sofre qualquer influência do estanho; um segundo pico (210°C), possivelmente, é a liga Rh_2Sn e um terceiro (190°C) pode ser atribuído a uma solução sólida Rh-Sn, na qual o estanho ocupa sítios de baixa coordenação em proporções que ainda não foram suficientes para produzir o efeito de liga, mas que afetam a redução do ródio, dificultando-a.

Tabela 3.3: Porcentagens em peso de Sn na forma óxida e na forma ligada e de Rh reduzido e ligado.

Catalisador	Pré-Tratamento*	% SnO_2	% Sn-Rh	% Rh^0
Rh-Sn/ TiO_2	R400°C/4h	53,0%	47,0% Sn 86,5% Rh	13,5%
Rh-Sn/ TiO_2	R250°C/4h	68,0%	32,0% Sn 58,9% Rh	41,1%
Rh-Sn/ TiO_2	C500°C/3h e R400°C/1h	61,0%	39,0% Sn 71,8% Rh	28,2%
Rh-Sn/ SiO_2	R400°C/4h	57,0%	43,0% Sn 79,1% Rh	20,9%

* Há duas possíveis formas de Rh^0 : uma é fácil de ser reduzida, a outra é de difícil redução.

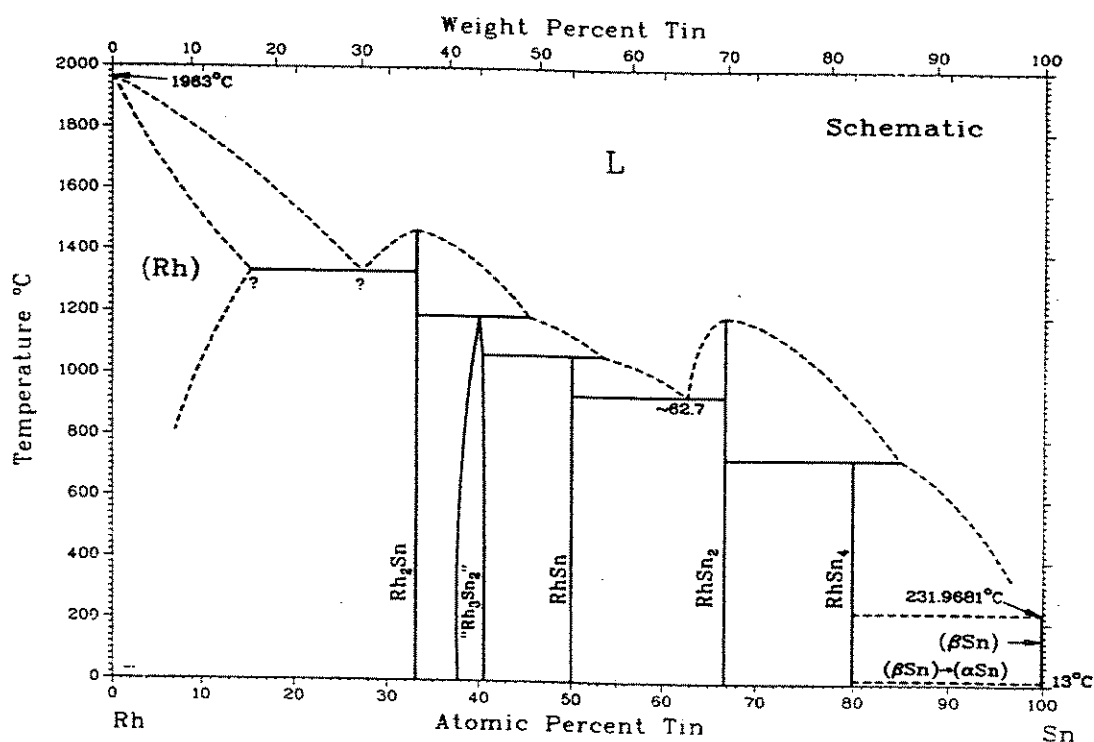


Figura 3.4: Diagrama de Fases Rh-Sn.

3.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - T.G.A.

Esta é uma técnica de caracterização em que a variação da massa de uma determinada amostra é acompanhada em função da temperatura à qual está submetida, em condição de atmosfera controlada.

Uma das aplicações desta técnica é a determinação das condições e da atmosfera do processo de calcinação (inerte ou oxidante) através dos perfis de T.G.A., o qual permite a retirada de contaminantes orgânicos e de compostos não redutíveis.

O equipamento empregado para a realização das Análises Termogravimétricas constou de uma microbalança *PERKIN-ELMER*, modelo TGA7. Os resultados obtidos são apresentados na forma de termogramas. A massa de sólido empregada nos ensaios foi de 0,01 g, submetida a uma taxa de aquecimento igual a 10°C/minuto e 25 cm³/min de H₂/N₂ 2:98.

Os resultados obtidos com essa técnica constam das Figuras 3.5 a 3.12 e da Tabela 3.4, apresentadas na seqüência deste trabalho. Estes resultados não foram muito esclarecedores, devido ao baixo teor de metal (1% Rh e 1,06% Sn).

Tabela 3.4: Resultados de análises de T.G.A. sob atmosfera redutora.

Material	Pico	Perda de Massa	Atribuição
SiO ₂	90°C	3,7%	Água adsorvida
TiO ₂	-	-	-
Rh/SiO ₂	60°C	4,4%	Água adsorvida
	220°C	1,1%	Eliminação do Cl ⁻ : Rh ^{III} → Rh ⁰
Rh/TiO ₂	210°C	0,9%	Eliminação do Cl ⁻ : Rh ^{III} → Rh ⁰
Sn/SiO ₂	90°C	5,2%	Água adsorvida
	350°C	0,7%	Eliminação do Cl ⁻
	527°C	1,2%	
Sn/TiO ₂	237°C	0,5%	Eliminação do Cl ⁻
	477°C	1,0%	
Rh-Sn/SiO ₂	60°C	3,0%	Água adsorvida
	257°C	2,1%	Eliminação do Cl ⁻
Rh-Sn/TiO ₂	257°C	1,6%	Eliminação do Cl ⁻

Nas Figuras 3.5 e 3.6, pode-se ver os perfis de Termogravimetria dos suportes, sílica e titânia. Nota-se que não houve variações da linha base que pudessem ser atribuídas a uma perda de massa inerente à decomposição de compostos adsorvidos em suas superfícies. Com sílica, observou-se apenas a eliminação da água que fora adsorvida durante o processo de manuseio do material precursor.

A análise dos perfis de T.G.A. dos materiais monometálicos à base de ródio (Figuras 3.7 e 3.8) sob atmosfera redutora revela, no caso de Rh/SiO₂ (Figura 3.7), uma banda correspondente à eliminação de água adsorvida pela sílica (60°C) e outra (220°C), cuja perda de massa corresponde à quantidade de cloro presente no catalisador durante a redução de Rh^{III} a Rh⁰. No caso de Rh/TiO₂ (Figura 3.8), só se verifica a banda referente à

eliminação do cloro. Em ambos os casos, a perda de massa associada à eliminação de cloro correspondeu à redução de todo o Rh presente nas amostras (cerca de 1%).

Os materiais monometálicos à base de Sn (Figuras 3.9 e 3.10), apresentaram duas bandas que, possivelmente, são referentes, respectivamente, à eliminação do cloro com redução de Sn^{IV} a Sn^{II} e redução de um composto que, de alguma forma, é estabilizado pelo suporte e tem sua redução dificultada. Os valores de perda de massa associados a essas bandas concordam com o teor de cloro introduzido, durante a preparação dos catalisadores, na forma de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O precursor de Sn/SiO_2 também apresentou uma banda referente à eliminação de água adsorvida pela sílica. A hipótese de formação de estabilização do estanho pelo suporte tem embasamento no trabalho de CANDY *et al.* (1993), que observaram uma estabilização do Sn^{IV} pelos grupos SiOH superficiais da sílica.

Os resultados de Espectroscopia Mössbauer, obtidos com o material Sn/SiO_2 reduzido a $400^\circ\text{C}/4\text{h}$ também sugerem a existência de um composto estável que é mais difícil de ser reduzido.

Já os materiais bimetálicos (Figuras 3.11 e 3.12), apresentaram apenas uma banda que pode ser atribuída à eliminação do cloro presente num complexo clorado Rh-Sn formado pelo contato entre os dois metais durante a etapa de impregnação, pois a perda de massa corresponde à eliminação do cloro proveniente de ambos os precursores, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, num mesmo estágio. Com $\text{Rh-Sn}/\text{SiO}_2$ observou-se, novamente, a banda referente à eliminação de água adsorvida.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que os materiais suportados por sílica apresentaram uma quantidade de água adsorvida correspondente, em média, a 3% em peso, e que, nos materiais monometálicos à base de Sn, sob atmosfera redutora, parte do estanho pode ser estabilizada pelo suporte antes da eliminação de todo o cloro proveniente do sal precursor. No entanto, sobre titânia, essa estabilização pelo suporte parece ter ocorrido em menor grau e, por esse motivo, foi mais facilmente eliminada.

Catalisadores bimetálicos não apresentaram essa espécie de estanho estabilizada pelo suporte, o que sugere que houve a formação de um novo composto entre Rh e Sn durante a etapa de impregnação.

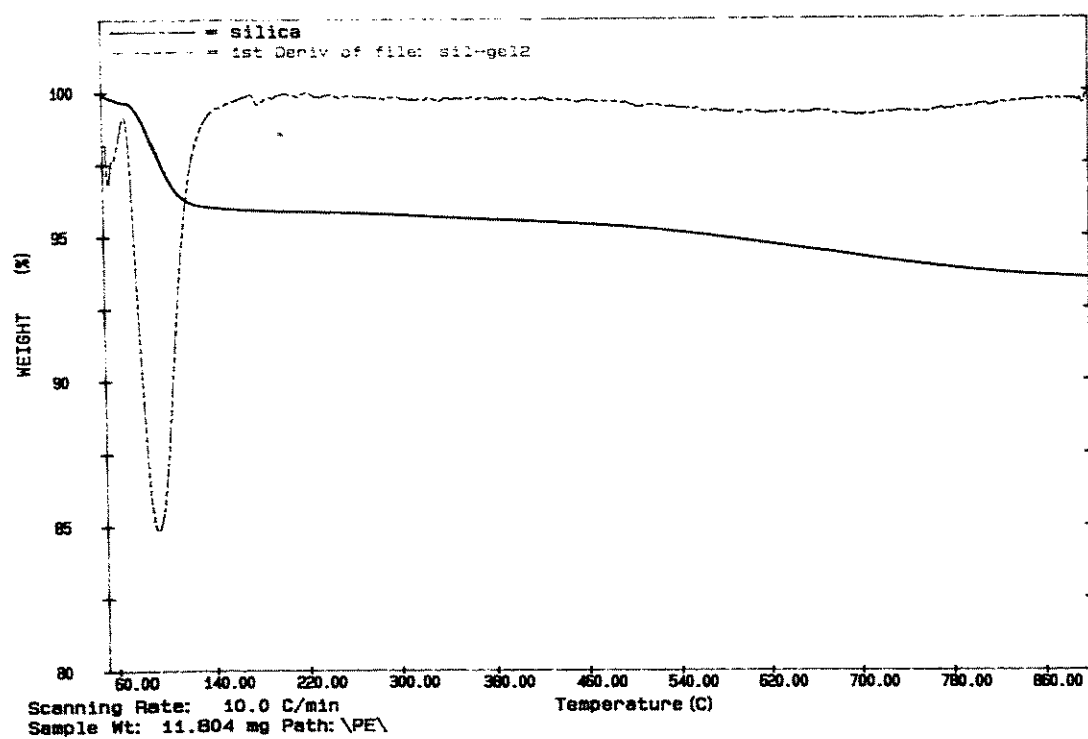


Figura 3.5: Perfil de T.G.A. da sílica utilizada como suporte.

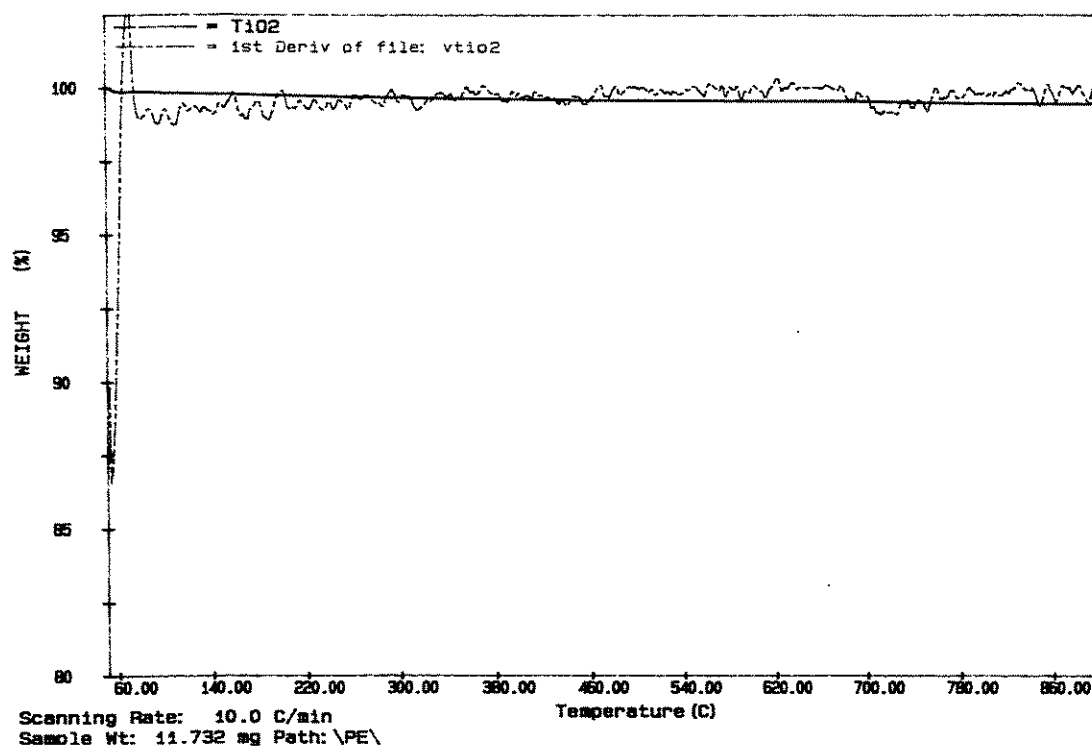


Figura 3.6: Perfil de T.G.A. da titânia utilizada como suporte.

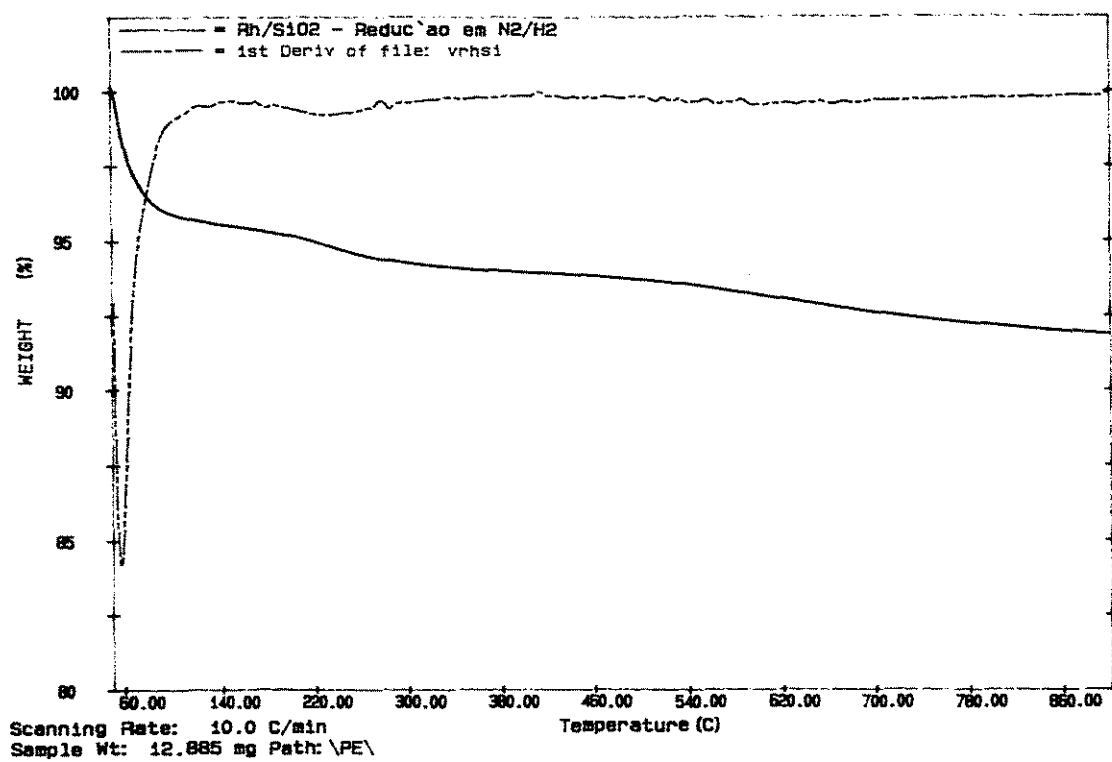


Figura 3.7: Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Rh/SiO₂.

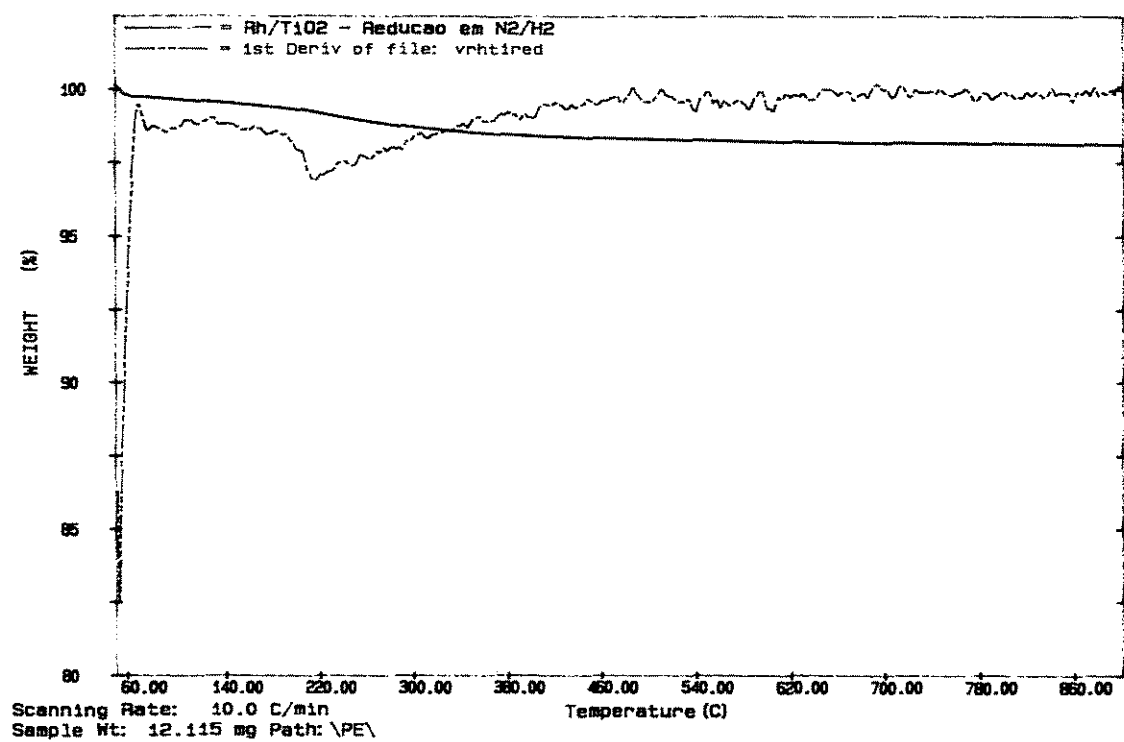


Figura 3.8: Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Rh/TiO₂.

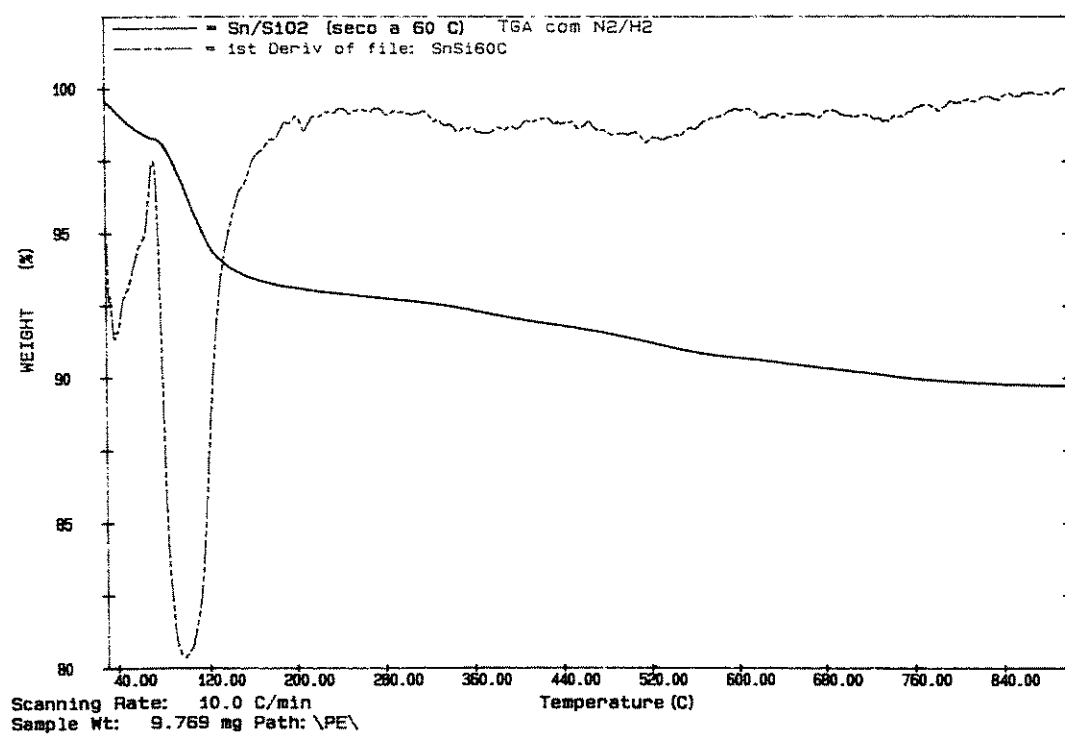


Figura 3.9: Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Sn/SiO₂.

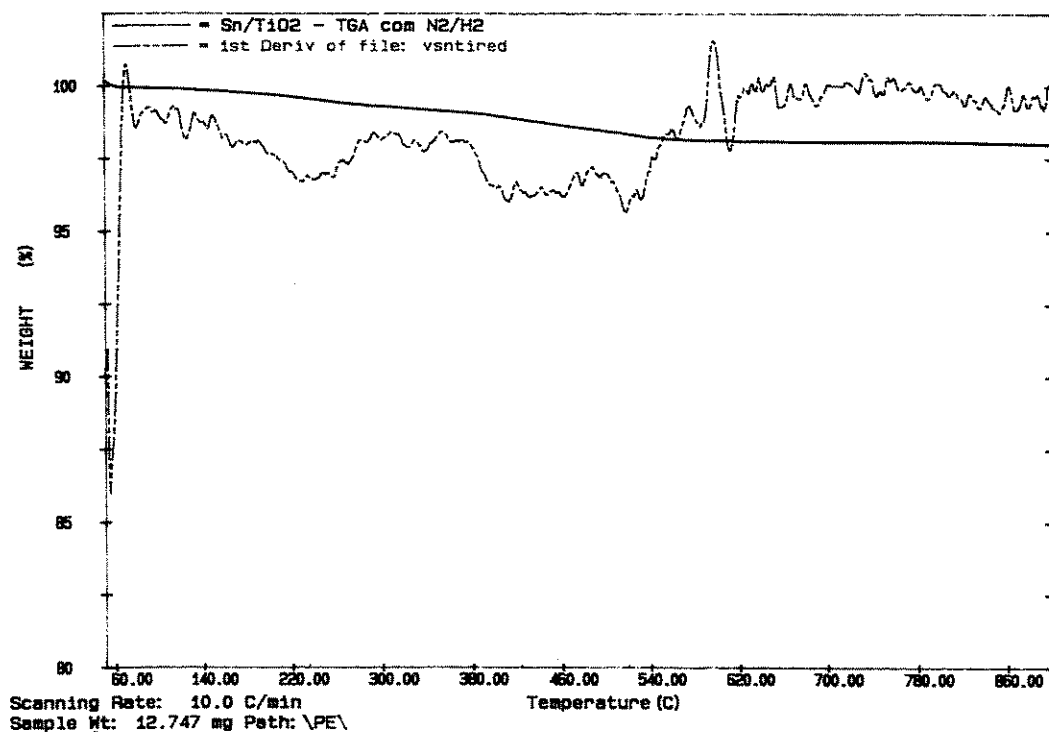


Figura 3.10: Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Sn/TiO₂.

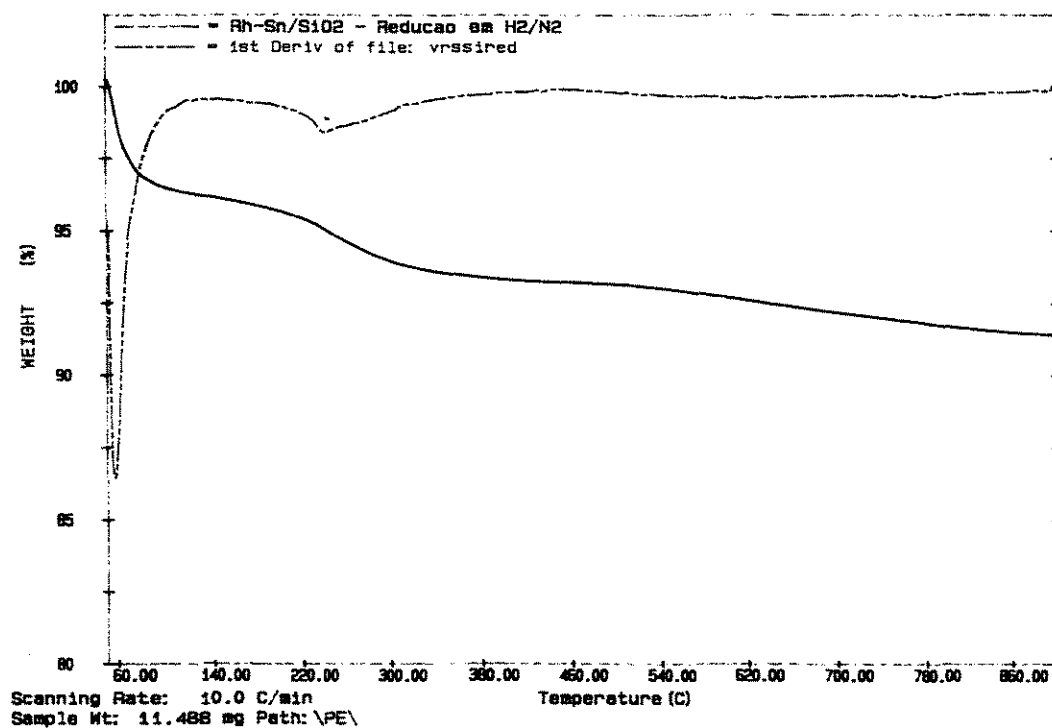


Figura 3.11: Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Rh-Sn/SiO₂.

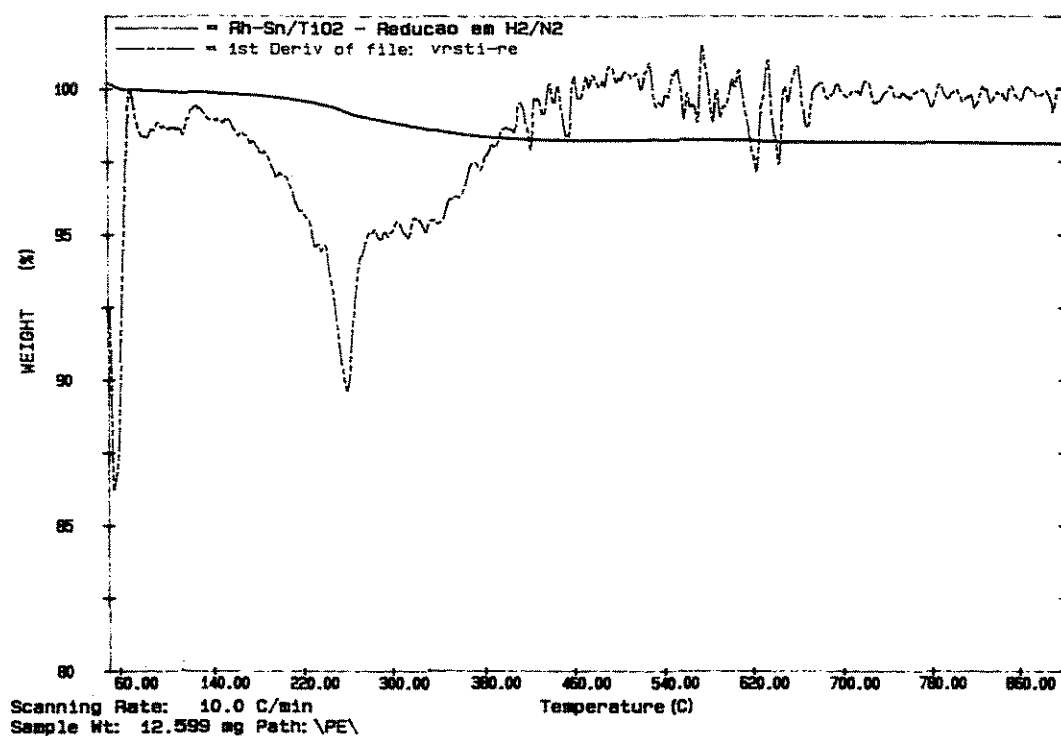


Figura 3.12: Perfil de T.G.A. do precursor hidratado Rh-Sn/TiO₂.

3.4. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA - T.P.R.

A Redução a Temperatura Programada é uma técnica que vem sendo usada para a caracterização de catalisadores sólidos e importante ferramenta para o controle da qualidade de preparação dos catalisadores, pois permite analisar os efeitos da preparação, do suporte e de promotores na formação das fases ativas dos catalisadores metálicos, quer suportados, quer mássicos.

Esta técnica consiste em submeter o precursor catalítico, previamente oxidado ou não, a um aumento linear de temperatura enquanto uma mistura de gás redutor, normalmente constituída de hidrogênio diluído em gás inerte (N_2 ou Ar), é feita passar por ele. Dessa forma, é possível monitorar o comportamento da amostra durante a redução.

A posição de cada pico, no perfil de redução, reflete a natureza química e o ambiente do componente químico. A área do pico permite determinar a concentração da espécie química no sólido em análise, isto é, por exemplo, é possível determinar a fração de metal que foi realmente reduzida a seu estado de valência “zero”.

Os perfis de Redução a Temperatura Programada, TPR, fornecem informações sobre:

- Interações entre os metais;
- Formação de ligas;
- Interações metal-suporte;
- Natureza das fases;
- Influência dos precursores e do suporte nas propriedades do catalisador;
- Parâmetros da cinética de reação;
- Perfil de sinterização, ou seja, determinação da temperatura mínima para a completa redução dos cristais sem que haja sinterização dos mesmos;
- Condições de redução ótimas, através da determinação do grau de redução após cada tratamento;
- Dispersão dos metais na superfície dos catalisadores;
- Medida indireta do tamanho médio dos cristais metálicos.

O pico relativo à taxa máxima de redução corresponde a uma temperatura que é função do metal e da força de adsorção dos seus sítios, a qual pode ser influenciada pelo suporte ou por um segundo metal. Dessa forma, no caso de catalisadores bimetálicos, um deslocamento deste pico na escala de temperatura indicará uma interação Me-Me.

O aparato experimental exigido para a realização dos testes de Redução a Temperatura Programada é relativamente simples, sendo composto basicamente de:

- Reator de quartzo;
- Forno elétrico;

- Programador linear de temperatura;
- Detector de condutividade térmica;
- Registrador potenciométrico.
- Cilindro contendo o gás redutor diluído em um gás inerte;
- Peneira molecular (5Å) para evitar que a água formada durante a redução atinja o detector de condutividade térmica;
- Medidor de fluxo para avaliação da vazão dos gases;
- Dois termopares, um para medir e outro para controlar a temperatura do reator.

O esquema apresentado na Figura 3.13 refere-se ao dispositivo utilizado pelo Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos da UNICAMP.

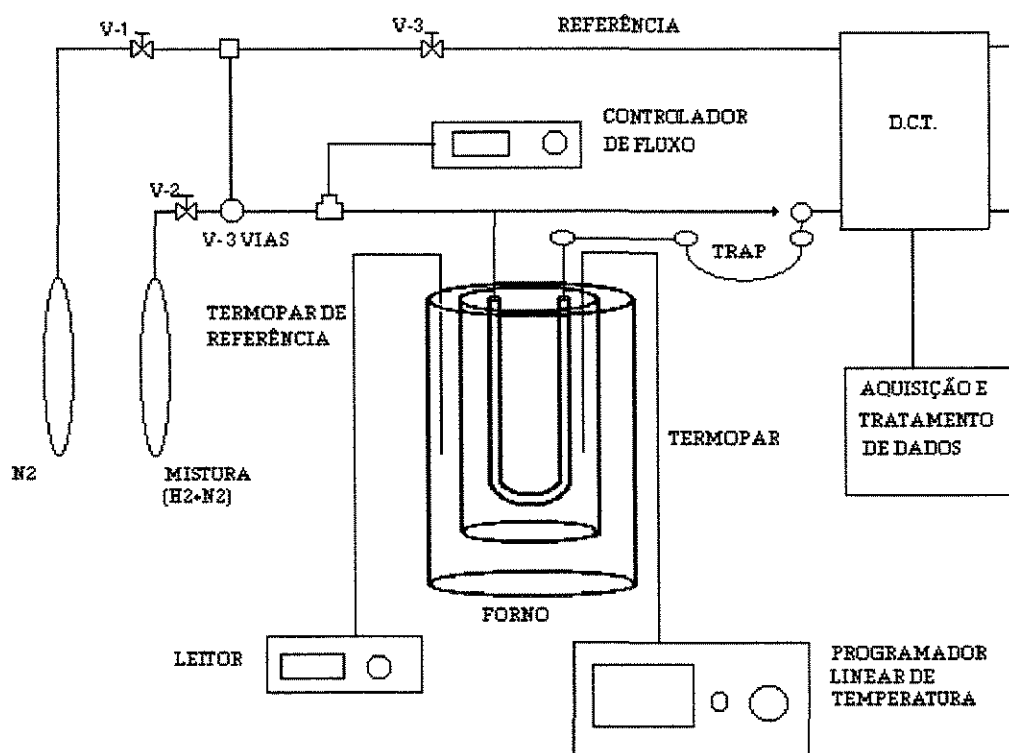
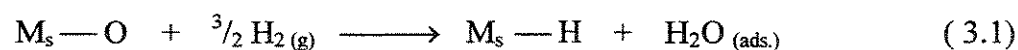


Figura 3.13: Esquema do Dispositivo de Redução a Temperatura Programada onde V-1 e V-2 são válvulas do tipo abre-fecha e V-3 é uma válvula controladora de fluxo.

No caso de um catalisador metálico suportado, previamente oxidado, sua redução obedece a Equação 3.1, dada a seguir:



onde:

M_s é um átomo de metal nobre, Rh ou Pt, superficial ou exposto.

Além disso são conhecidas as estequiometrias de adsorção a 20°C:

$$O/H = H/M = 1, \text{ para estes dois metais.}$$

A metodologia empregada é descrita a seguir:

- 1) As amostras dos precursores catalíticos suportados, a serem estudadas por este processo, devem ser previamente secas em estufa a 120°C por 2 horas;
- 2) Em seguida transfere-se cerca de 0,2 g da amostra para um reator de quartzo em forma de U, o qual é acoplado a um forno com temperatura controlada;
- 3) O sistema é primeiramente purgado com N_2 (gás de arraste) a uma vazão de 30 cm³/min durante aproximadamente 10 minutos;
- 4) Antes de ativar o programa de aquecimento (10°C/minuto entre 20 e 900°C), o fluxo de gás de arraste é substituído por uma mistura 2% H_2 + 98% N_2 e faz-se o ajuste da linha-base;
- 5) A vazão total dos gases deve ser fixada em 30 cm³/minuto.
- 6) O registro da diferença de condutividade térmica é efetuado por um Detector de Condutividade Térmica (DCT) acoplado a um microcomputador munido de um software de aquisição de dados (Borwin).

SISTEMA Rh-Sn/SiO₂

As Figuras 3.14 e 3.15 apresentam os resultados de T.P.R. obtidos com os catalisadores da série suportada em sílica: Rh/SiO₂, Sn/SiO₂ e Rh-Sn/SiO₂, respectivamente, sem qualquer tratamento posterior à secagem em estufa a 120°C (série não calcinada) e previamente calcinados a 500°C por 1h (série calcinada). A etapa de calcinação foi efetuada imediatamente antes da medida de T.P.R., no próprio reator de Redução a Temperatura Programada.

Na série não calcinada (Figura 3.14), o precursor de ródio apresentou um pico em 150°C, correspondente à redução de Rh^{+3} a Rh^0 . As alterações na linha base devem-se a impurezas que poderiam ter sido facilmente eliminadas pela calcinação do precursor.

O material precursor de Sn/SiO₂ não apresentou picos de redução desse metal, indicando que, nessas condições, é difícil obter a redução do estanho.

O precursor do catalisador bimetálico apresentou dois picos de redução diferentes dos que foram obtidos com os catalisadores monometálicos, sendo um a 190°C e outro em 210°C e um “ombro” em torno de 150°C. De acordo com DAUTZENBERG *et al.* (1980), isto evidencia que parte do estanho está interagindo com o Rh após a redução, seja

através da formação de “clusters” bimetálicos, seja pela formação de “liga”, mas mesmo assim existe uma fração de ródio que ainda não foi reduzida. Segundo SEXTON *et al.* (1984), cerca de 50% do estanho pode reduzir-se a Sn^0 em catalisadores Pt-Sn/SiO₂, com teores de 0,5%Pt e 1,0%Sn (Sn/Pt = 3,3). CANDY *et al.* (1988) também evidenciaram a formação de liga RhSn₂, onde os átomos superficiais de ródio estão aparentemente isolados uns dos outros por átomos de estanho e, talvez seja essa liga, com elevado teor de estanho, a responsável pela não seletividade desses catalisadores a álcoois insaturados na reação do citral quando nenhum grupo butílico permaneceu na superfície do catalisador. De fato, DAUTZENBERG *et al.* (1980) evidenciaram que o catalisador Pt-Sn/Al₂O₃ não apresenta composição homogênea na forma de liga, podendo conter também partículas Pt isoladas e de ligas ricas em Pt coexistindo com partículas de liga PtSn, ricas em Sn.

A redução dos materiais precursores à base de ródio, previamente calcinados a 500°C por 1h, ocorre a uma temperatura cerca de 70°C mais baixa que aquela obtida com o material diretamente reduzido.

O perfil de T.P.R. do material bimetálico previamente calcinado (Figura 3.15) mostra claramente 3 bandas referentes, respectivamente, a uma pequena parcela de Rh⁰, de redução normal (85°C); Rh⁰ cuja redução é dificultada por um provável recobrimento pela liga formada ou por interações eletrônicas com íons Sn (110°C) e formação de uma liga ou “cluster” bimetálico (160°C). Além disso, o aumento do consumo de hidrogênio nesse material pode ser atribuído à redução tanto do ródio como de parte do estanho que interage com o Rh.

O perfil de T.P.R. de Sn/SiO₂ previamente calcinado também não apresentou alteração significativa da linha base, demonstrando que a redução do Sn a Sn^0 não ocorre facilmente. A elevação da linha base que ocorre a 430°C deve-se, com certeza, a uma parcela de Sn^{IV}, formada durante a etapa de calcinação, que se reduziu a Sn^{II}.

SISTEMA Rh-Sn/TiO₂

Os perfis de TPR dos precursores da série Rh-Sn, suportados por titânia e sem qualquer tratamento posterior à secagem em estufa a 120°C, apresentados na Figura 3.16, foram semelhantes aos dos precursores não calcinados suportados por sílica:

- Rh/TiO₂ apresentou menor influência de impurezas durante a redução e o pico de redução desse metal foi obtido em 150°C;
- O precursor de Sn/TiO₂ não apresentou alterações da linha base, comprovando, mais uma vez, a dificuldade em se obter Sn^0 no material monometálico;
- O catalisador bimetálico mostrou um único pico de redução em 205°C que, como ocorre com o catalisador bimetálico suportado em sílica, não corresponde à sobreposição dos perfis dos precursores monometálicos e é indicativo da ocorrência da formação de uma interação entre Rh e Sn. A sobreposição dos perfis de T.P.R. de Rh/TiO₂ e Rh-Sn/TiO₂ permite concluir também que uma fração muito pequena de ródio não sofre interferência do estanho e se reduz à sua temperatura normal.

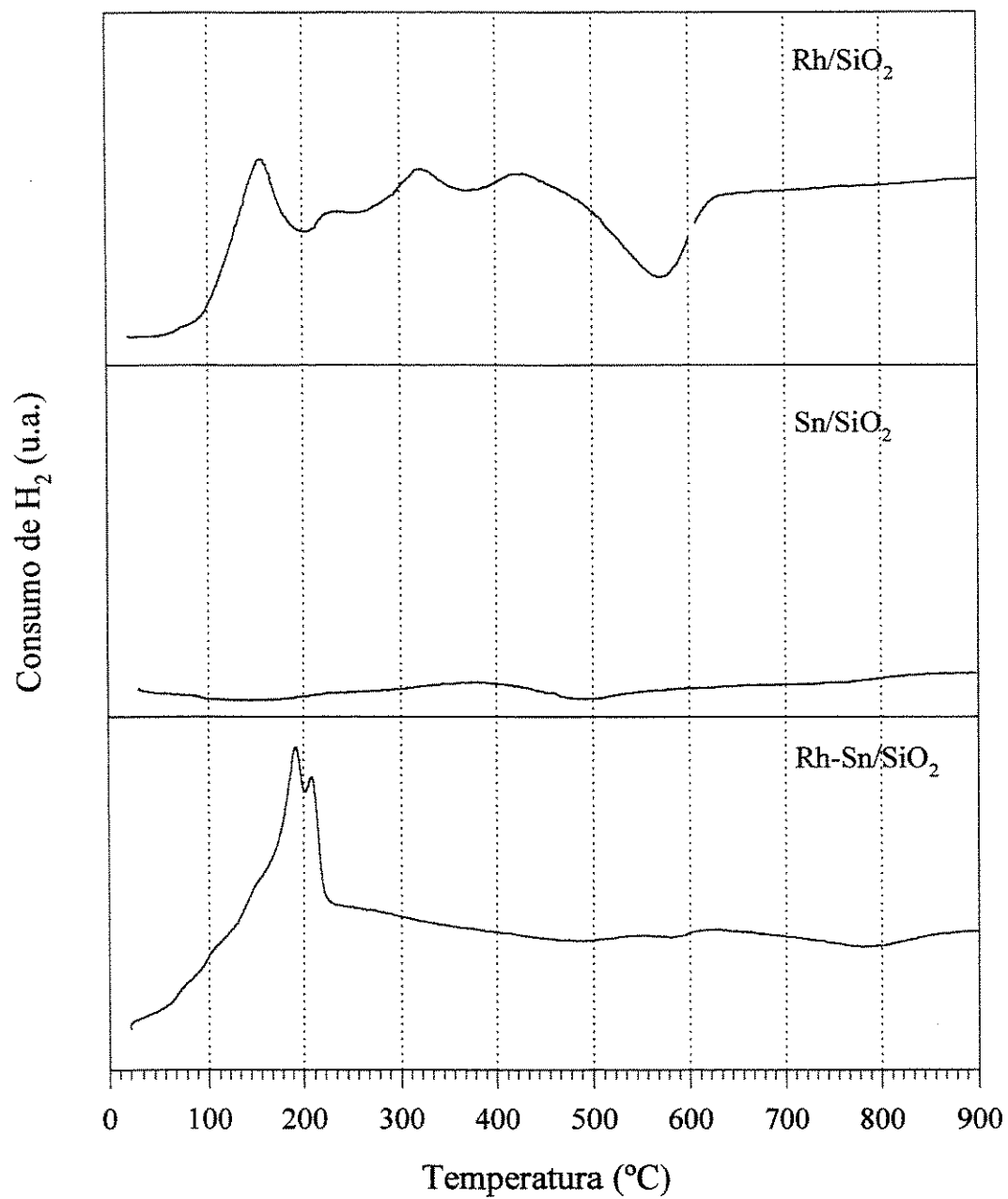


Figura 3.14: Perfis de T.P.R. dos precursores de Rh/SiO_2 , Sn/SiO_2 e $Rh-Sn/SiO_2$ sem calcinação prévia.

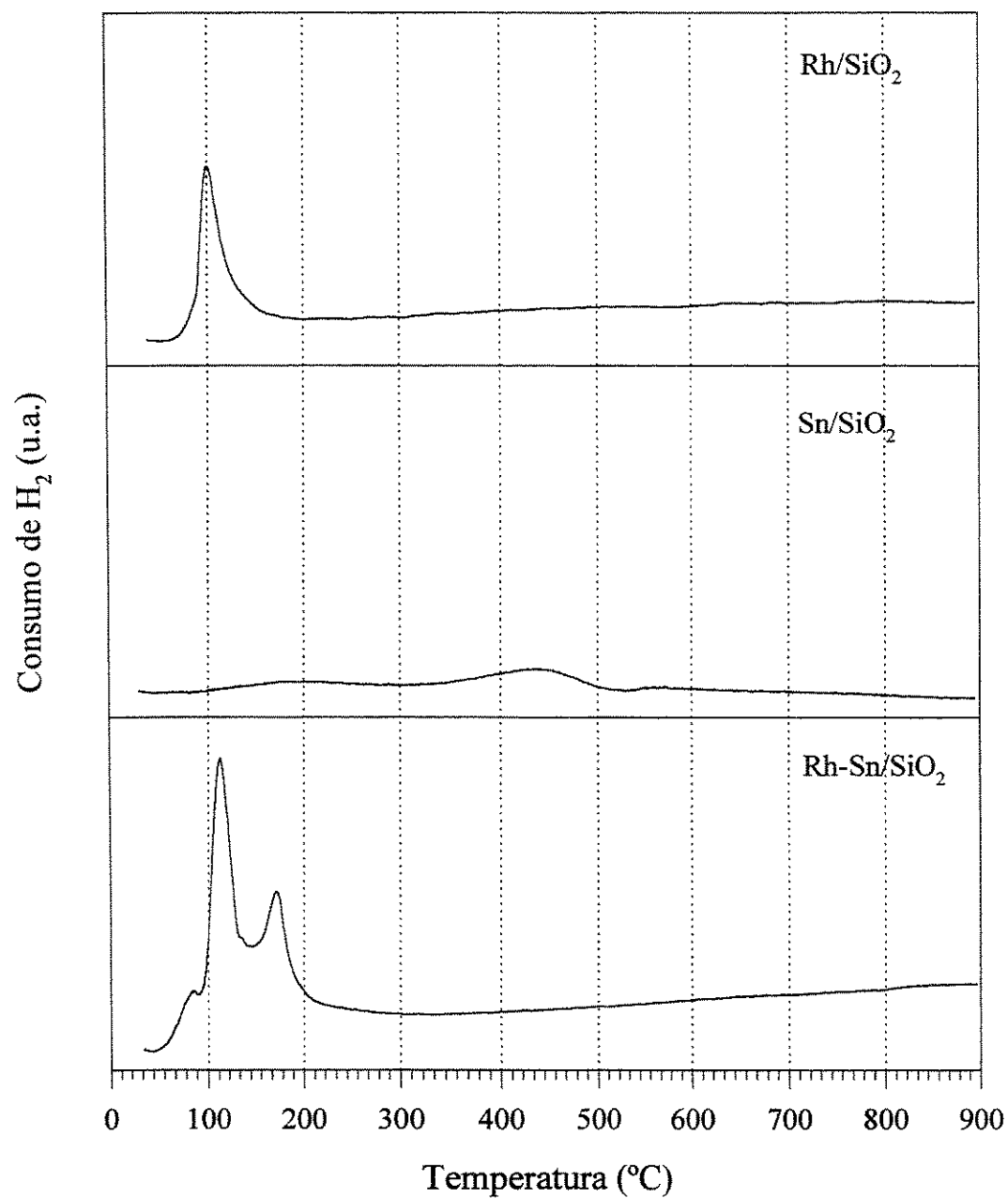


Figura 3.15: Perfis de T.P.R. dos precursores de Rh/SiO₂, Sn/SiO₂ e Rh-Sn/SiO₂ previamente calcinados a 500°C por 1 hora.

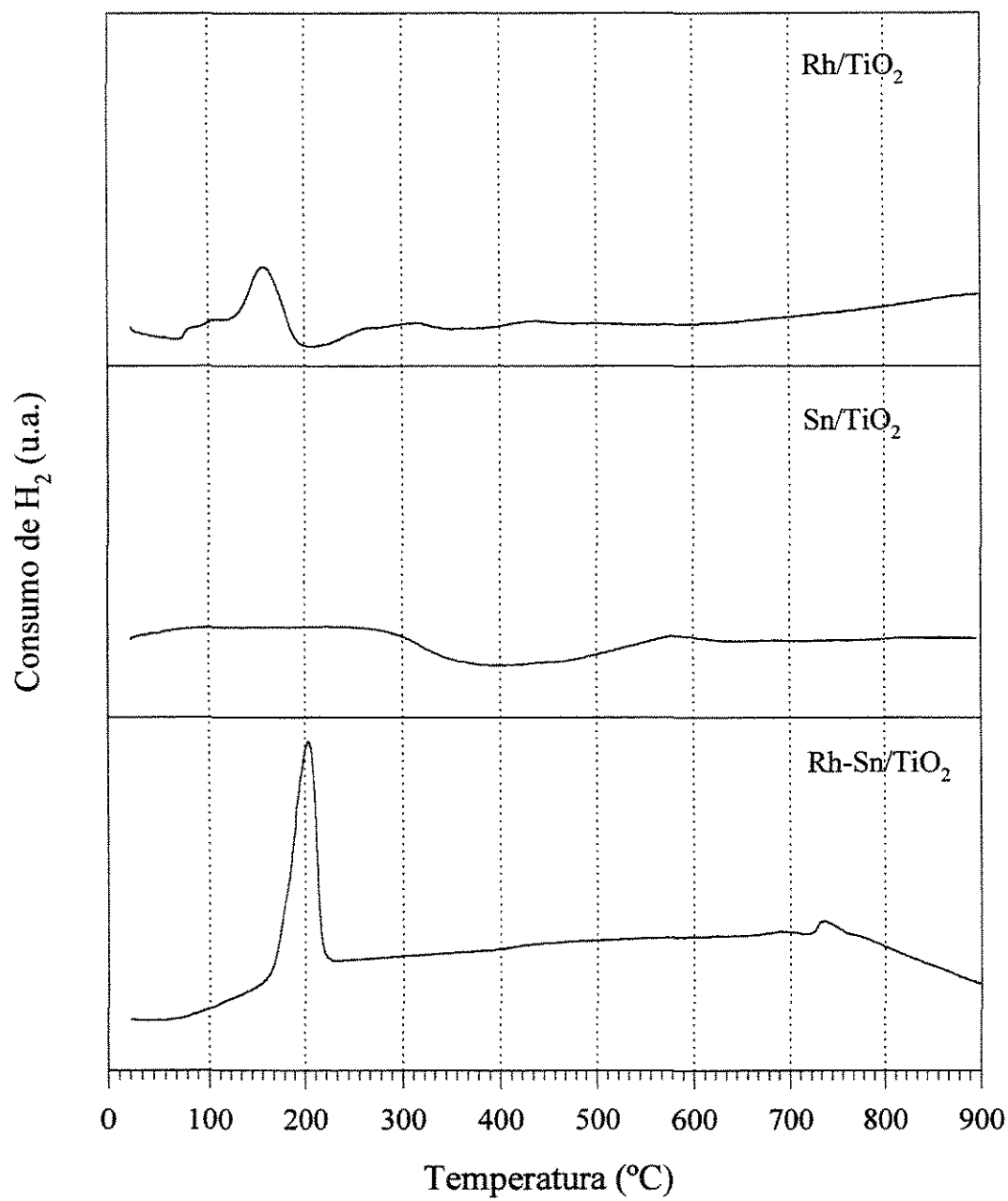


Figura 3.16: Perfis de T.P.R. dos precursores de Rh/TiO₂, Sn/TiO₂ e Rh-Sn/TiO₂ sem calcinação prévia.

Com catalisadores Pt-Sn/ Al_2O_3 , BACAUD e BUSSIÈRE (1981) evidenciaram, por T.P.R. e Espectroscopia Mössbauer, a presença de ligas Pt-Sn, Sn^{+4} , Sn^{+2} e elevados teores de Pt^0 . Tais resultados, permitiram-lhes concluir que o grau de redução do estanho aumentou conforme a relação Sn/Pt diminuiu e que a porção da Pt que permaneceu não ligada teve sua atividade inibida por um efeito eletrônico de íons estanho não reduzidos.

SISTEMA Pt-Fe/ TiO_2

De acordo com o perfil de T.P.R. do precursor de Pt-Fe/ TiO_2 , sem qualquer tratamento posterior à secagem a 120°C , apresentado na Figura 3.17, verifica-se a existência de três picos: 75°C , 140°C e 245°C .

De acordo com SILVA (1995), o perfil de T.P.R. de Pt/ TiO_2 , contendo 5% de platina, apresenta dois picos: o primeiro, de baixa intensidade, a 75°C e o segundo, bem mais intenso, a 170°C . Com a adição de ferro, o autor obteve um pico pronunciado a 210°C , que ele atribuiu à formação de uma liga Pt-Fe, e um pequeno sinal a 245°C .

Comparando-se os perfis de T.P.R. obtidos por SILVA (1995) e por este trabalho, conclui-se que a maior parte da platina permaneceu isolada, sem sofrer interferência dos átomos de ferro enquanto que, uma pequena parte apresenta-se, de alguma forma, interagindo com átomos de titânia, resultando em um pico de baixa intensidade a 245°C .

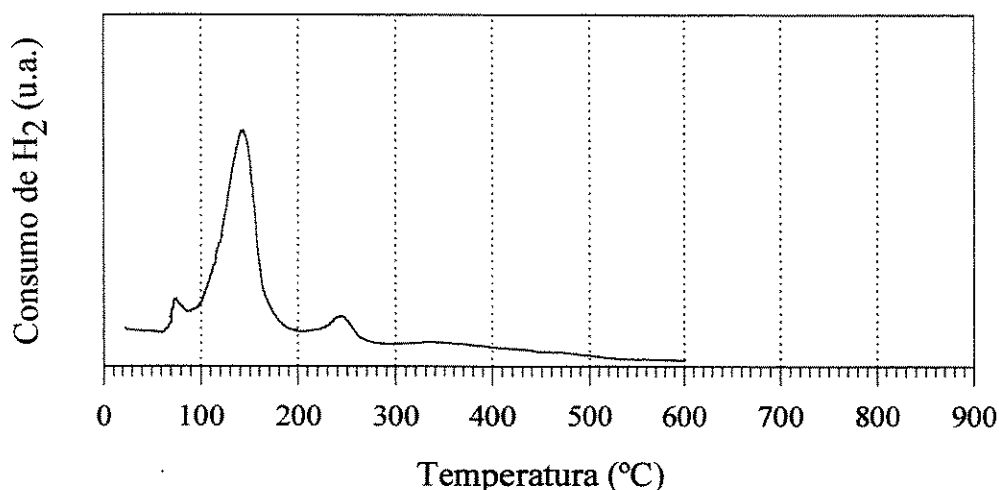


Figura 3.17: Perfil de T.P.R. do precursor de Pt-Fe/ TiO_2 sem calcinação prévia.

3.5. QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO E TITULAÇÃO H_2-O_2

A adsorção de um gás sobre a superfície de um metal pode ocorrer por adsorção física (fisissorção) e por adsorção química (quimissorção). A fisissorção caracteriza-se por uma fraca interação entre o gás e o metal, do tipo Van der Waals, e a quimissorção tem carácter de interação forte entre o gás e o metal, do tipo ligação química.

Na fisissorção, a uma temperatura abaixo da temperatura crítica, todos os gases são adsorvidos sobre qualquer sólido: não há nenhuma especificidade. Na quimissorção, ao contrário, os gases são adsorvidos a temperaturas maiores do que a temperatura crítica e alguns gases não são adsorvidos sobre alguns sólidos: tem-se aqui uma grande especificidade na adsorção.

No caso de catalisadores metálicos suportados, em temperaturas da ordem de 25°C, gases como H_2 , O_2 e CO são adsorvidos somente sobre a fração metálica do catalisador. Dessa forma é possível determinar uma propriedade seletiva da fase ativa.

Neste trabalho, a caracterização dos catalisadores compreendeu as análises de Quimissorção de H_2 e Titulação H_2-O_2 , com a finalidade de determinar se há interação entre os metais (Rh e Sn) e estimar a extensão da superfície ativa dos materiais.

A Quimissorção de H_2 , acompanhada por Volumetria de Gases, foi empregada para os diferentes catalisadores, utilizando-se o dispositivo experimental mostrado na Figura 3.18.

Esta técnica consiste de um tratamento inicial de limpeza da superfície do catalisador reduzido, o qual inclui:

- 1) Tratamento sob fluxo de H_2 (1,0ml/s) a 20°C por 20 minutos;
- 2) Tratamento sob fluxo de H_2 (1,0ml/s) a 120°C por 10 minutos;
- 3) Tratamento sob fluxo de H_2 (1,0ml/s) a 400°C por 1 hora;
- 4) Purga sob fluxo de He (1,0ml/s) a 400°C por 1 hora;
- 5) Vácuo secundário ($\sim 10^{-5}$ Torr) a 400°C por 30 minutos; e
- 6) Resfriamento sob vácuo até a temperatura de adsorção.

Após essa sequência de tratamentos térmicos, são executadas as adsorções de H_2 , de acordo com a seguinte metodologia:

- 1) Adsorção total de H_2 (pressões de equilíbrio crescente entre 100 e 300 Torr) a 20°C (Primeira Isoterma);
- 2) Vácuo ($\sim 10^{-5}$ Torr) a 20°C por 1 hora; e
- 3) Adsorção reversível de H_2 (pressões de equilíbrio crescentes até 300 Torr) a 20°C (Segunda Isoterma).

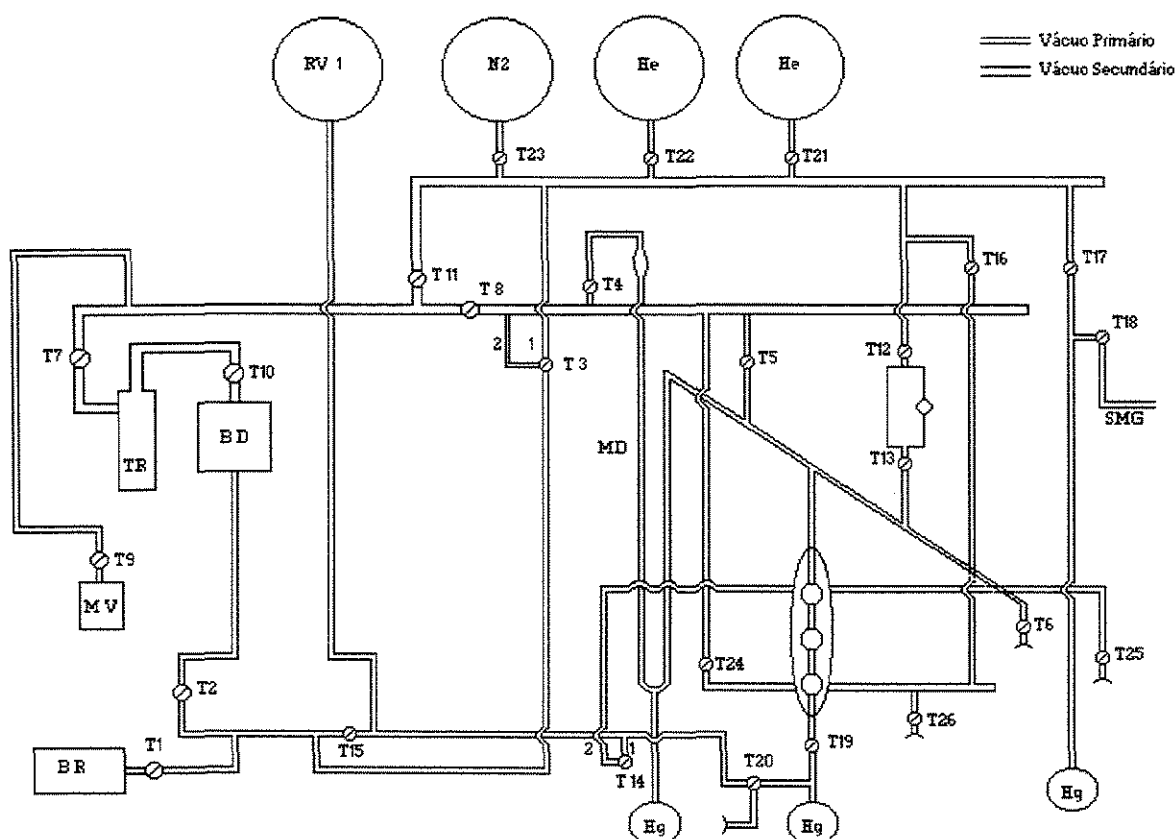


Figura 3.18: Dispositivo volumétrico experimental para Quimissorção de H_2 e Titulação H_2-O_2 .

As duas isotermas, dispostas em um gráfico de μmoles de H_2 adsorvido (CNTP) versus pressão de equilíbrio, extrapoladas até a pressão zero, fornecem, por diferença, o número de μmoles de H_2 adsorvido irreversivelmente. Assumindo-se que a estequiometria de adsorção química do hidrogênio, a 20°C , sobre o ródio (YATES *et al.*, 1979) e a platina (KOUSSATHANA *et al.*, 1991), suportados por SiO_2 ou TiO_2 reduzidos em baixa temperatura, seja dada por $H/\text{Rh}_s = 1$ e $H/\text{Pt}_s = 1$, pode-se determinar o número de átomos superficiais de ambos os metais por grama de catalisador, empregando-se a Equação 3.2.

$$Y = 2 \times \frac{n_{H_2(\text{quimissorvido})}(\text{CNTP})}{m_{\text{catalisador}}(\text{g})} \times N \quad (3.2)$$

em que:

Y = número de átomos metálicos expostos por grama de catalisador;

N = $6,023 \times 10^{23}$ moléculas/mol.

Com este valor, obtém-se, da Equação 3.3, o grau de dispersão, “D”, do metal sobre o suporte:

$$D = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos expostos de Metal/g de catalisador}}{\text{n}^\circ \text{ total de átomos de Metal /g de catalisador}} \times 100\% \quad (3.3)$$

O valor da área metálica específica (S_m) é determinado pela Equação 3.4 dada a seguir:

$$(S_M) = \frac{Y}{\rho_s} \quad (3.4)$$

em que:

S_M = área metálica específica (m^2/g de catalisador);

Y = número de átomos metálicos por grama de catalisador;

$\rho_s = 1,33 \times 10^{19}$ átomos de ródio/ m^2 e

$\rho_s = 1,25 \times 10^{19}$ átomos de platina/ m^2 .

As análises de Titulação $\text{H}_2\text{-O}_2$ foram feitas após a Quimissorção de H_2 , evacuando-se o sistema, à temperatura ambiente por 30 minutos e, em seguida, admitindo-se O_2 , que vai titular o H_2 adsorvido irreversivelmente. Para tanto, constrói-se duas isotermas de adsorção de O_2 . De um modo geral, a segunda isoterma apresenta uma quantidade tão pequena de O_2 adsorvido, que pode ser considerada como nula. TO representa a quantidade de O_2 consumido.

Em seguida, faz-se nova evacuação do sistema sob as mesmas condições (temperatura ambiente por 30 minutos) e admissão de H_2 gasoso. O O_2 adsorvido irreversivelmente é então titulado pelo H_2 , num procedimento semelhante à adsorção direta de H_2 . Essa quantidade de H_2 é representada por TH.

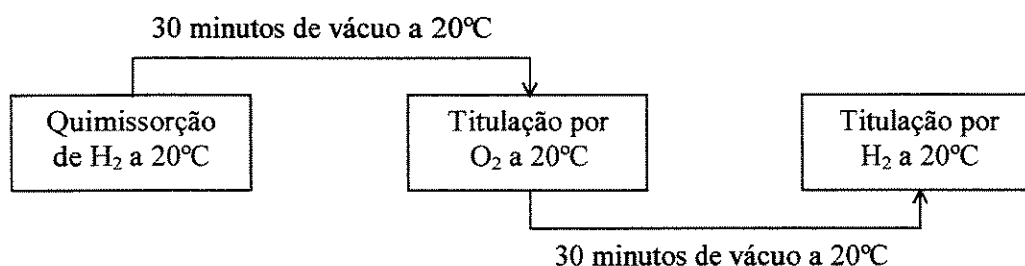


Figura 3.19: Esquema de Titulação $\text{H}_2\text{-O}_2\text{-H}_2$.

De acordo com BASTOS *et al.* (1999), a caracterização de $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,5 a 9% Rh) apresenta dificuldades, sobretudo quando os materiais contêm baixo teor metálico, porque as medidas de Quimissorção tornam-se imprecisas devido às pequenas quantidades de gás adsorvido. Os autores constataram uma discrepância entre os valores de dispersão metálica obtidos por Quimissorção de H_2 em relação aos valores oriundos das medidas de

Titulação O₂ e H₂ quando da presença de ródio. A necessidade de identificar a origem dos menores valores de dispersão fornecidos pelas medidas de Quimissorção de H₂, no caso de ródio, levou os autores à execução de uma série de medidas por Volumetria de Gases, em que foram variados não apenas o tempo gasto em cada ponto da primeira isoterma, como também, a pressão de equilíbrio. Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que, desde que a pressão de equilíbrio inicial da primeira isoterma seja superior a 100 Torr, as medidas corretas de caracterização da fase metálica de catalisadores contendo ródio podem ser obtidas quer pelo emprego de Quimissorção de H₂, quer por medidas de Titulação do H₂ quimissorvido por O₂. Por questão de lentidão em se atingir o equilíbrio de adsorção de H₂ sobre ródio, a quimissorção desse gás com a utilização de baixa pressão de equilíbrio inicial não é recomendável, podendo conduzir a erros significativos por consumir um tempo demasiadamente longo.

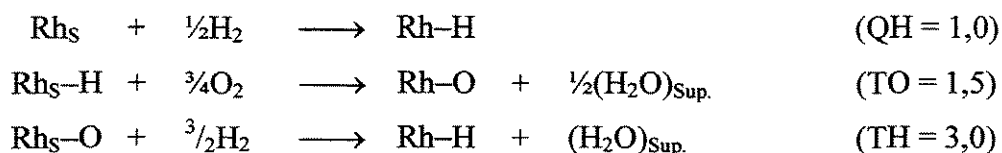
IOANNIDES e VERYKIOS (1993) constataram que o equilíbrio de adsorção de H₂ sobre ródio suportado consome de 1 a 5 horas em cada ponto da primeira isoterma.

FONSECA (1997), ao caracterizar os catalisadores Rh/Al₂O₃ e Pt-Rh/Al₂O₃ por Quimissorção de H₂ seguida por Titulação com O₂ e posterior Titulação com H₂, observou que as razões de consumo de gases TO/QH e TH/QH superavam, em muito, os valores 1,5 e 3,0, respectivamente oriundos da suposição de que as estequiometrias de quimissorção H/Rh_s e O/Rh_s são ambas iguais a 1. Em seu trabalho, os catalisadores bimetálicos Pt-Rh/Al₂O₃ também apresentaram tais resultados, qualquer que tenha sido o teor de ródio empregado.

LÉVY *et al.* (1998) também constataram que as razões TO/QH e TH/QH, na maioria dos casos, superam os valores teóricos esperados com a caracterização de catalisadores Rh/Al₂O₃ e Pt-Rh/Al₂O₃ pelo mesmo método.

Sendo assim, devido às medidas diretas de Quimissorção de H₂ apresentarem uma incorreção que é característica do ródio, neste trabalho, os dados de QH não foram considerados confiáveis para os cálculos de dispersão, área metálica específica e diâmetro médio de partículas de ródio.

Considerando-se as relações TO/QH = 1,5, TH/QH = 3 e TH/TO = 2 fornecidas pelas estequiometrias:



Os resultados das análises de Quimissorção de Hidrogênio e de Titulação H₂-O₂-H₂ obtidos com os materiais diretamente reduzidos, apresentados na Tabela 3.5, revelam que, realmente, as medidas de QH são imprecisas, pois as relações TO/QH e TH/QH superam, em muito, os valores esperados. No entanto, a relação TH/TO $\cong$ 2 assegura a qualidade das medidas de Titulação H₂-O₂. Conhecendo-se TO ou TH, é possível determinar a dispersão do metal no catalisador, como se pode ver na Tabela 3.6. Os valores de dispersão calculados através de TO e TH concordam entre si. É importante salientar que,

nas medidas de QH, cada ponto foi obtido levando-se em conta um tempo de adsorção igual a 1 hora.

Tabela 3.5: Resultados das Análises de Quimissorção de H₂ e Titulação H₂-O₂.

Catalisador	Tratamento Térmico	QH ($\mu\text{moles/g}_{\text{CAT}}$)	TO ($\mu\text{moles/g}_{\text{CAT}}$)	TH ($\mu\text{moles/g}_{\text{CAT}}$)	TO/QH	TH/QH	TH/TO
Rh/SiO ₂	R400°C/4h	7,4	26,8	-	3,6	-	-
Rh/TiO ₂	R400°C/4h	1,8	18,8	-	10,4	-	-
Rh-Sn/SiO ₂	R400°C/4h	2,8	19,5	35,6	7,0	12,7	1,8
Rh-Sn/TiO ₂	R400°C/4h	1,7	16,6	28,6	9,8	16,8	1,7

QH = quantidade de hidrogênio quimissorvido;

TO = quantidade de oxigênio consumido na titulação do H₂;

TH = quantidade de hidrogênio consumido na titulação do O₂;

Medidas de TH dos materiais monometálicos não foram realizadas.

Tabela 3.6: Comparação entre os valores de dispersão obtidos por Quimissorção direta de H₂, Titulação H₂-O₂ e Titulação O₂-H₂.

Catalisador	D _{QH} (%)	D _{TO} (%)	D _{TH} (%)	D _m (%)
Rh/SiO ₂	15,2	36,8	-	36,8
Rh/TiO ₂	5,2	25,8	-	25,8
Rh-Sn/SiO ₂	5,8	26,7	22,8	24,8
Rh-Sn/TiO ₂	3,5	22,8	19,6	21,2

D_{QH} = dispersão obtida por QH;

D_{TO} = dispersão obtida através de TO;

D_{TH} = dispersão obtida através de TH e

D_m = média das dispersões obtidas por TO e TH.

Supondo que a adsorção de H₂ continue ocorrendo sobre o ródio nos materiais bimetálicos, é possível calcular, a partir de TO, os valores de dispersão, área metálica específica e diâmetro médio das partículas os quais são apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Resultados de área metálica específica, dispersão e diâmetro médio das partículas obtidos a partir dos dados de Titulação H₂-O₂.

Catalisador	SM [*] (m ² /g)	dp (nm)	Dispersão (%)
Rh/SiO ₂	1,6	2,7	36,8
Rh/TiO ₂	1,1	3,9	25,8
Rh-Sn/SiO ₂	1,2	3,8	26,7
Rh-Sn/TiO ₂	1,0	4,4	22,8

SM = área metálica específica.

dp = diâmetro médio das partículas.

Segundo HOLGADO e RIVES (1993), catalisadores Rh/TiO₂ reduzidos na faixa de baixa temperatura ($T_{\text{REDUÇÃO}} < 500^{\circ}\text{C}$) apresentam um valor de dispersão correspondente a 33% que é considerado um valor real e que não é afetado por SMSI.

Com os catalisadores monometálicos, observou-se que a dispersão do ródio suportado em titânia variou de acordo com o suporte, mas não superou a faixa de dispersão proposta por HOLGADO e RIVES (1993). Assim, pode-se concluir que não há ocorrência de forte interação metal-suporte, mesmo no caso de Rh/TiO₂.

No entanto, nota-se que, quando suportado por sílica, o ródio apresenta-se um pouco mais disperso e com menor tamanho de partícula.

De acordo com INOUE *et al.* (1989) e MORI *et al.* (1989), as propriedades eletrônicas do Rh metálico são o principal fator na determinação do efeito do suporte e da dispersão na dissociação da ligação C–O. Estes últimos também observaram que a constante de velocidade da reação de hidrogenação do CO variou acentuadamente com os materiais suportados: foi maior em Rh/TiO₂ e menor em Rh/SiO₂, diminuindo também, porém em menor grau, com o aumento da dispersão de Rh sobre todos os suportes.

Segundo YATES *et al.* (1979), o menor tamanho de uma partícula de Rh/Al₂O₃ em forma de placa, com um átomo de espessura, que pode ser observado por Microscopia Eletrônica de Transmissão, é 1,5 nm, em cuja faixa não se detecta partículas tridimensionais. Partículas maiores que 4,0 nm apresentam espessura maior que 1 átomo de Rh, e são tridimensionais. Na faixa que vai de 2,0 a 4,0 nm os autores observaram espécies bi e tridimensionais. Os autores sugerem que, acima de 4,0 nm, o Rh tem uma menor energia de configuração e agrupa-se em partículas tridimensionais.

VAN'T BLIK *et al.* (1984) encontraram partículas tridimensionais de Rh/Al₂O₃ com diâmetro de partícula da ordem de 2 nm e observaram que os cristais de ródio estão fixados ao suporte via uma interação entre Rh⁰ e ions oxigênio da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. FUENTES *et al.* (1985) constataram que pequenas partículas de Rh/TiO₂ (1 - 1,2 nm) apresentam uma interação seletiva com a superfície (110) do rutilo e formam dois tipos de estrutura: placas achatadas (2 monocamadas) e fileiras atômicas na direção <001>. Os autores sugerem que as interações entre metal e suporte são dependentes do tamanho da partícula de metal.

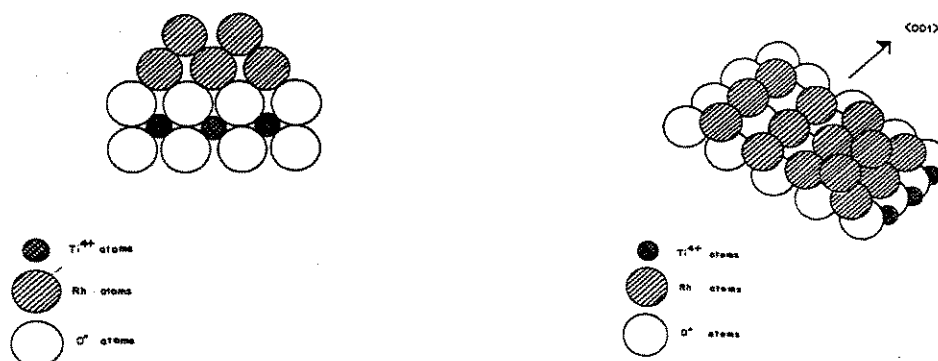


Figura 3.20: Modelo da superfície (110) de TiO₂ mostrando a possível localização dos átomos de Rh proposto por FUENTES *et al.* (1985).

ENGLISH *et al.* (1997 a) observaram que catalisadores Pt/TiO₂ preparados por impregnação, que apresentaram 30% de dispersão, têm número de coordenação 8,3, o que corresponde a uma partícula do tipo cubooctahédrica, com cerca de 100 átomos e que pode apresentar a formação de pequenos planos cristalinos regulares, com predominância de quinas, arestas e defeitos cristalinos. COQ *et al.* (1991) observaram comportamento semelhante com Rh/Al₂O₃.

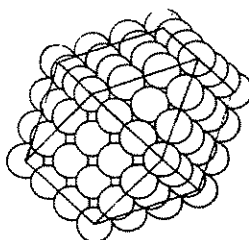


Figura 3.21: Modelo cubooctahédrico de clusters monometálicos de Rh (COQ *et al.*, 1991).

Dessa forma, é possível inferir que:

- As partículas monometálicas de Rh/SiO₂ e de Rh/TiO₂, provavelmente, são tridimensionais, pois o menor tamanho de partícula obtido foi 2,7 nm com Rh/SiO₂;
- A melhor dispersão é obtida com Rh/SiO₂;
- No caso de Rh/TiO₂, deve ocorrer uma fraca interação entre o ródio e o suporte, pois observa-se que, com esse material, as partículas são maiores e a dispersão corresponde a um valor que não é afetado por interações metal suporte (HOLGADO e RIVES, 1993).

A adição de estanho a Rh/SiO₂ e Rh/TiO₂ também exerceu influência sobre a dispersão do ródio. Em ambos os materiais bimetálicos a dispersão diminuiu muito pouco (27,5% em SiO₂ e 11,6% em TiO₂) após a adição de Sn, o que vem a reforçar a hipótese de formação de uma liga em que os átomos de ródio são diluídos por átomos de estanho, que vão ocupar, preferencialmente, as posições de baixa coordenação (Figura 3.22).

De acordo com LIESKE e VÖLTER (1984), em sistemas Pt-Sn/Al₂O₃, a quantidade de hidrogênio adsorvido diminui com o aumento do teor de estanho no catalisador e pode ser explicada por um decréscimo na dispersão, reforçando a hipótese de formação de uma liga entre os dois metais. Entretanto, no caso dos catalisadores bimetálicos Rh-Sn/SiO₂ e Rh-Sn/TiO₂, não foi possível determinar a quantidade de hidrogênio adsorvido devido aos problemas com a Quimissorção de H₂.

Como a variação da dispersão com a adição de estanho foi correspondente a um valor médio de 20%, isto é coerente com os resultados de Mössbauer que sugerem a formação de uma liga em que há menor proporção de átomos de estanho.

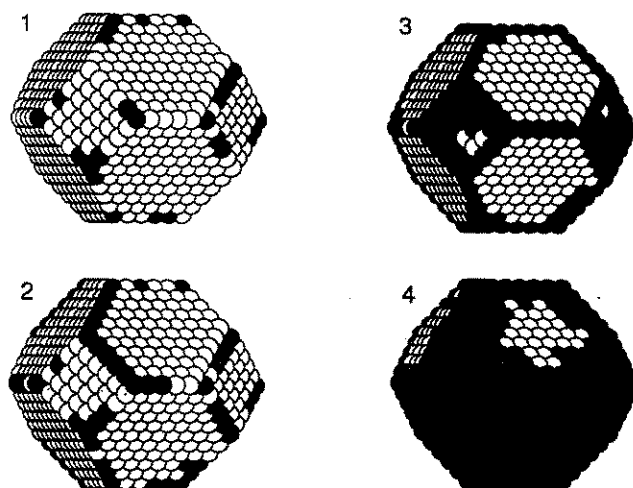


Figura 3.22: Modelo de uma partícula cuboctahédrica sendo gradualmente coberta com átomos de estanho, os quais ocupam preferencialmente os vértices e, eventualmente, os planos mais densos.

CAPÍTULO IV

TESTES CATALÍTICOS

Os catalisadores preparados de acordo com os métodos descritos anteriormente foram testados quanto às suas atividade e seletividade na reação de hidrogenação do citral.

Antes de efetuar os testes catalíticos uma série de parâmetros que governam a atividade catalítica foram determinados a fim de tornar possível a comparação das propriedades intrínsecas aos catalisadores.

O sistema estudado apresenta três fases:

- fase sólida: o catalisador;
- fase líquida: o meio reacional e
- fase gasosa: o reagente hidrogênio.

A hidrogenação vai ocorrer por interação do hidrogênio com o aldeído (citral) adsorvido sobre a fase metálica. Desse modo, é essencial a agitação da suspensão do catalisador para homogeneizar a solução, reduzindo gradientes de concentração e, ao mesmo tempo, contribuindo para dispersar as partículas do catalisador e evitar os gradientes de concentração intragranulares.

Para evitar tais problemas de difusão, é necessário trabalhar em condições em que a velocidade de reação seja independente da velocidade de agitação e proporcional à massa de catalisador empregada.

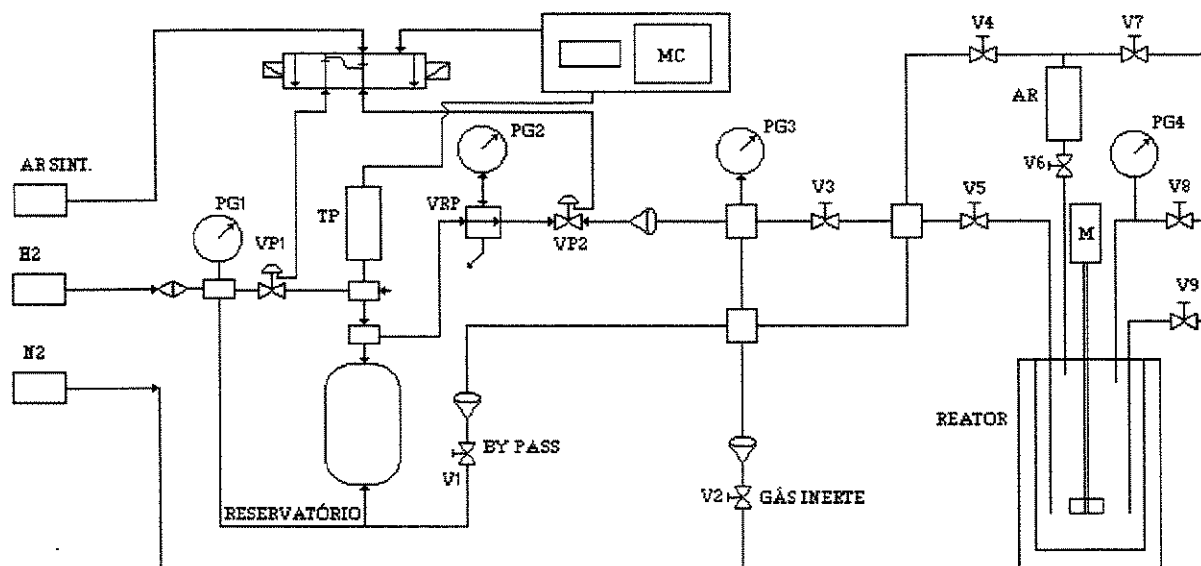
4.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O sistema empregado para a reação de hidrogenação do citral em fase líquida é descrito pela Figura 4.1. Consiste, basicamente, em um reator do tipo “Parr” e um sistema de alimentação em batelada de gás reagente, “BRGDS”.

O sistema de alimentação de gás reagente por batelada libera o gás reagente (H_2) para o reator onde deverá ocorrer a reação química. Este sistema constitui-se por dois módulos separados e interconectados por cabos elétricos:

- a) Módulo do Reservatório - contém todos os componentes para armazenagem de gás em pressão elevada;

- b) Módulo de Controle - em seu interior encontra-se instalada uma interface serial EIA-232 que permite operar o módulo do reservatório para a obtenção de dados no decorrer da reação.



LEGENDA:

PG1 - Medidor da Pressão na Linha
 PG2 - Medidor da Pressão do Reservatório
 PG3 - Medidor da Pressão de Alimentação do Reator
 PG4 - Medidor de Pressão de Trabalho do Reator
 V1, V2 e V3 - Válvulas Agulha do Módulo de Alimentação
 V4, V5, V6, V7, V8 e V9 - Válvulas Operacionais do Reator

VRP - Válvula Reguladora de Pressão
 VP1 e VP2 - Válvulas Pneumáticas
 TP - Transdutor de Pressão
 AR - Ampola de Reagente
 MC - Módulo de Controle
 M - Motor

Figura 4.1: Esquema do sistema reacional.

O módulo do reservatório consiste em um sistema que permite:

- fornecer gás reagente do cilindro para o reservatório de pressão (pressão utilizada igual a 12 MPa; pressão máxima recomendada igual a 18,6 MPa);
- fornecer gás reagente do reservatório ao reator;
- fornecer gás inerte (N_2) para o vaso do reator e ampola que armazena o reagente;
- despressurizar o reator;
- fornecer ar sintético para acionar as válvulas pneumáticas por meio das teclas denominadas *charge* e *deliver*, que controlam o enchimento e o esvaziamento do reservatório.

No painel frontal do módulo do reservatório acham-se instalados três manômetros que medem a pressão na linha (PG-1), a pressão do reservatório (PG-2) e a pressão do reator (PG-3), além de três válvulas do tipo agulha, de forma que V-1 opera no

desvio do hidrogênio, V-2 opera com o gás inerte e V-3 com o gás hidrogênio que sai do reservatório para o reator. Por meio de VRP é possível regular manualmente a pressão de trabalho no reator.

Indiretamente, esse sistema mede a quantidade de gás liberado por monitoramento da queda de pressão no reservatório, através de um transdutor de pressão, quando o gás é liberado para o reator.

O reator a ser utilizado é do tipo tanque agitado, com capacidade para 300ml (autoclave), em aço inoxidável. É equipado por um eixo munido de uma hélice com quatro pás em ângulo, com transmissão de movimento por meio de uma correia que liga a polia do motor ao eixo de transmissão. A pressão dentro do reator (5 MPa) é mantida constante por meio de uma válvula reguladora manual (VRP). Devido à exotermicidade das reações de hidrogenação, o sistema é dotado de um controlador de temperatura programável.

Através de uma ampola porta reagente (AR) o substrato (citril) é injetado no reator pelo próprio gás reagente sob alta pressão. Para facilitar a retirada das alíquotas durante a reação, existe um dispositivo, munido de uma placa porosa, que permite separar o líquido da fase sólida (catalisador) através da válvula V-9.

A reação foi colocada em curso de acordo com o seguinte procedimento:

- a) Parte do solvente (40 ml de *n*-heptano) e o catalisador são colocados inicialmente dentro do reator.
- b) Na ampola porta reagente, são colocados o substrato (2,5 g de citril), o padrão interno (0,32 g de tetradecano) e solvente suficiente para completar a capacidade da ampola, que corresponde a 40 ml.
- c) O reator é, então, hermeticamente fechado e pressurizado com o gás inerte (N_2) a 5bar, em seguida, efetua-se a purga do reator através da abertura da válvula V-2 no painel do módulo reservatório repetindo-se esta etapa do procedimento por três vezes.
- d) Também efetua-se um procedimento de purga na ampola porta-reagente, a fim de eliminar traços de ar atmosférico.
- e) Após a purga com gás inerte por três vezes seguidas, efetua-se a purga com o gás reagente (H_2) através das válvulas pneumáticas VP-1 e VP-2, que são acionadas, respectivamente, pelas teclas **charge** e **deliver** no painel de controle do módulo do reservatório com o auxílio das válvulas V-5 e V-8 para o reator e V-4 e V-7 para a ampola porta-reagente. Ao acionar a tecla **charge**, a válvula VP-1 é aberta, permitindo a passagem do gás do cilindro para o reservatório, ao passo que a tecla **deliver** abre a válvula VP-2, liberando o gás reagente do reservatório para o reator.
- f) Antes de dar início à reação, o catalisador é submetido a uma etapa de ativação em presença do solvente. Durante essa etapa, aquela camada óxida superficial dos catalisadores torna a ser reduzida. A pressão no reator é ajustada para um valor que seja metade da pressão desejada (2,5 MPa) e o controlador de temperatura é ajustado para 100°C e a agitação em 1400 r.p.m. Quando a temperatura se estabiliza, a pressão do reator pode ser ajustada no valor desejado (5 MPa). O catalisador permanece nessas condições por 1 h.

- g) Tendo sido cumprida a etapa de ativação do catalisador, a pressão no reator é aliviada em aproximadamente 0,1 MPa através de V-8 e o controlador de temperatura é ajustado para a temperatura de reação (126°C). Somente após a estabilização da temperatura é que o reagente é transferido para o meio reacional, abrindo-se as válvulas V-4 e V-6. A diferença de pressão entre a ampola porta-reagente e o reator é que impulsiona o reagente em direção ao reator.
- h) As válvulas V-4 e V-6 são, então, fechadas e a válvula V-5 é aberta ao mesmo tempo que aciona-se o sistema de aquisição de dados, dando-se início à reação de hidrogenação do citral. As amostras que são coletadas por meio de V-9, em intervalos de tempo regulares são analisadas por cromatografia gasosa.

4.2. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A análise cromatográfica dos produtos da reação foi realizada em intervalos de tempo regulares por um cromatógrafo a gás (Hewlett Packard 5890 Série II) equipado com um detector de ionização de chama e coluna capilar HP-5 (5% PH ME Siloxano, 0,25 μ m de espessura de filme, 30 m $\times$ 0,32 mm ID). Como gás de arraste empregou-se He, cujo fluxo foi mantido em 1ml/min. O sistema de injeção com divisão de amostra foi calibrado para uma razão de divisão de 1/100, ou seja, do volume de amostra injetado (0,5 μ l) apenas um centésimo passa pelo interior da coluna capilar.

A análise foi feita com programação da temperatura do forno. A temperatura de coluna foi mantida inicialmente em 140°C por 1 minuto e, em seguida, elevada até 160°C a uma taxa de aquecimento de 4°C/min. até 160°C, após o que a temperatura foi elevada até 240°C a uma taxa de 40°C/min e mantida nesse valor para acelerar a saída de produtos mais pesados ou contaminantes durante 6 minutos.

CALIBRAÇÃO DO CROMATÓGRAFO

Os padrões usados na calibração do cromatógrafo foram:

- Citral (65% de geranial e 35% de neral), fornecido pela Sigma, 95% de pureza;
- Geraniol, fornecido pela Sigma, 98% de pureza;
- Nerol, fornecido pela Sigma, 97% de pureza;
- Citronelal, fornecido pela Sigma 87,5% de pureza;
- Citronelol, fornecido pela Sigma, 95% de pureza;
- 3,7 Dimetil Octanol, fornecido pela Sigma, 99% de pureza;
- *n*-heptano, fornecido pela Sigma, mais que 99% de pureza;

- tetradecano, fornecido pela Aldrich, 99% de pureza.

O método de calibração do cromatógrafo empregado foi o de calibração com padrão interno. O padrão interno escolhido foi o tetradecano, por ser um componente químico de características semelhantes aos componentes a serem analisados e de fácil separação dos demais produtos.

A Figura 4.2 mostra um resultado típico da análise cromatográfica usada com padrões puros para a calibração do cromatógrafo.

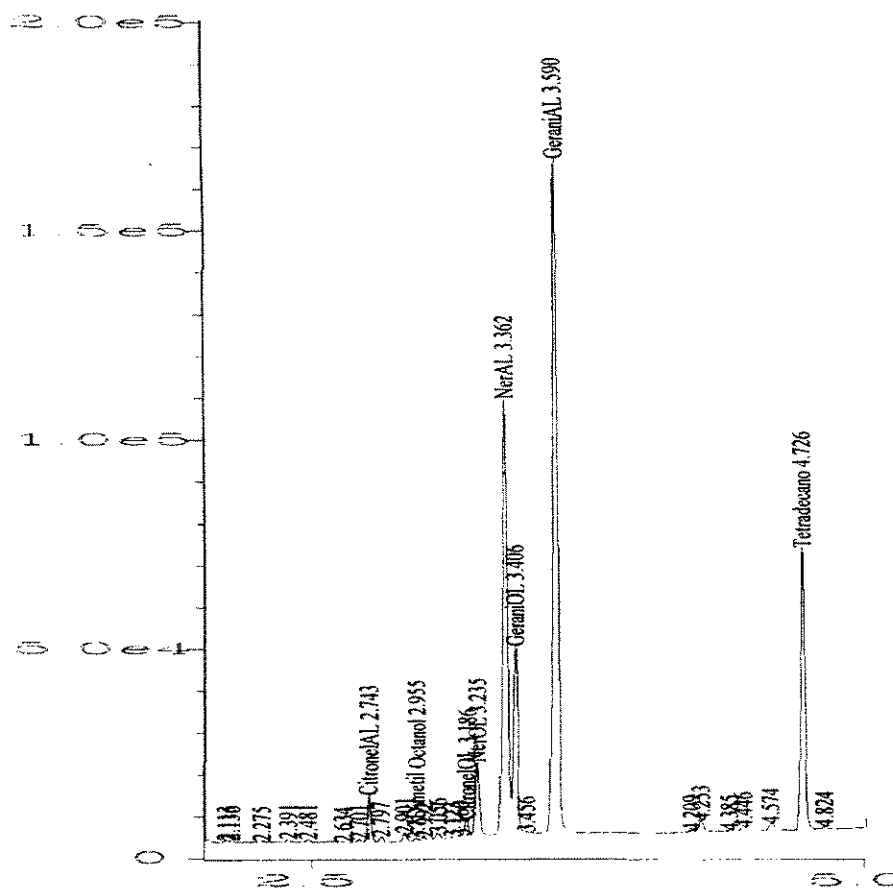


Figura 4.2: Exemplo de um resultado típico de análise cromatográfica obtido com a reação de hidrogenação do citral em presença do catalisador Pt-Fe/TiO₂.

4.3. EXPRESSÕES USADAS NA APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

O monitoramento das concentrações do reagente citral (CIT), que é composto de dois isômeros: geranial (GAL) e neral (NAL), bem como dos produtos: geraniol (GOL), nerol (NOL), citronelal (CAL), citronelol (COL) e 3,7 Dimetil Octanol (3,7OL) foi realizado para cada amostra retirada do reator. Dessa forma foi possível determinar a porcentagem molar e o rendimento de cada composto presente no meio reacional identificado pela cromatografia gasosa.

De acordo com DIDILON *et al.* (1992), a atividade catalítica global da reação de hidrogenação do citral pode ser expressa pela constante de velocidade, k , de uma reação de primeira ordem, conforme a Equação 4.1:

$$\ln \left\{ \frac{[Citral]_t}{[Citral]_0} \right\} = -kt \quad (4.1)$$

onde, $[Citral]_0$ e $[Citral]_t$ são as concentrações de citral no início da reação e a um tempo t qualquer.

A seletividade a geraniol e nerol será expressa como a relação entre a soma das concentrações de geraniol e nerol e a concentração inicial de citral quando a conversão no tempo t for 100%:

$$Seletividade = \frac{\{[Geraniol] + [Nerol]\}_t}{[Citral]_0} \quad (4.2)$$

4.4. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Inicialmente procurou-se seguir as mesmas condições reacionais utilizadas por DIDILON *et al.* (1991). Entretanto, devido a limitações inerentes ao equipamento e à quantidade dos materiais disponíveis, a pressão de H_2 empregada foi 5 MPa e, a relação Rh/citral foi diminuída. A temperatura sugerida por aqueles autores como sendo ideal para a reação ($77^\circ C$) não se mostrou adequada para a situação deste trabalho. Por esse motivo, ao invés das condições determinadas por DIDILON *et al.* (1991) foram empregadas as seguintes condições:

Tabela 4.1: Comparação entre as condições experimentais propostas por DIDILON *et al.* (1991) e aquelas determinadas adequadas para este trabalho.

Condições	Este trabalho	Didilon <i>et al.</i> (1991)
Pressão (MPa)	5	7,6
Temperatura (°C)	126	67
Relação Rh/Citral	0,0028	0,005

Os testes catalíticos foram efetuados em fase líquida, sob agitação de 1500 r.p.m., condição que foi encontrada por SILVA (1995) como suficiente para eliminar limitações difusionais.

No caso dos catalisadores da série Pt-Fe, a relação Pt/Citral correspondeu a 0,007, pois as massas do reagente e do catalisador foram mantidas constantes.

Como solvente, foram empregados 20ml de *n*-heptano e como padrão interno, 0,4ml de tetradecano. A escolha de *n*-heptano como solvente deve-se ao seu caráter apolar que, de acordo com GILBERT e MERCIER (1993), não permite a interação com o aldeído para formar acetais.

As quantidades de catalisador e citral foram, respectivamente, 0,3g e 0,9ml.

4.5. RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS

Os resultados dos testes catalíticos com a reação de hidrogenação do citral são aqui analisados sob os seguintes aspectos:

- Efeito do suporte em catalisadores monometálicos à base de Rh ou Sn;
- Efeito promotor do Sn;
- Efeito da temperatura de redução nos catalisadores Rh-Sn/TiO₂;
- Efeito da etapa de calcinação nos catalisadores Rh-Sn/TiO₂;
- Comportamento do catalisador Pt/TiO₂ ;
- Efeito da temperatura de redução nos catalisadores Pt-Fe/TiO₂.

Na Tabela 4.2 são apresentados, de um modo geral, os resultados obtidos com todos os materiais estudados na hidrogenação do citral. A coluna “OUTROS” dessa tabela, refere-se a produtos de reações paralelas, tais como 3,7 dimetil octanal, 3,7 dimetil octenol, isopulegol e mentol, sendo que esses últimos são obtidos a partir da reação de isomerização do citronelal. Como as curvas de calibração obtidas com as outras substâncias apresentavam valores muito próximos, fez-se a quantificação desses produtos tirando-se a média das curvas de calibração obtidas com as outras, tendo em vista que não foi possível adquirir esses padrões para a calibração do cromatógrafo.

Tabela 4.2: Resultados obtidos com a reação de hidrogenação do citral a 126°C e 50 bar de H₂ em presença de diferentes catalisadores com 6 horas de reação.

Catalisador	Tratamento Térmico	r (h ⁻¹)	Conversão (%)	Seletividade (%)				
				GOL+NOL	CAL	COL	3,7OL	OUTROS
Rh/SiO ₂	R400/4h	0,07	43	-	35	-	-	65
Rh/TiO ₂	R400/4h	0,30	87	-	77	2	-	21
Sn/SiO ₂	R400/4h	0,06	49	-	4	-	-	96
Sn/TiO ₂	R400/4h	0,01	7	-	-	-	-	100
Rh-Sn/SiO ₂	R400/4h	0,10	50	97	3	-	-	-
Rh-Sn/TiO ₂	R400/4h	0,86	100	88	-	9	-	3
Rh-Sn/TiO ₂	R250/4h	0,01	8	100	-	-	-	-
Rh-Sn/TiO ₂	C500/3h-R250/1h	0,03	22	90	-	-	-	10
Rh-Sn/TiO ₂	C500/3h-R400/1h	0,10	54	93	3	4	-	-
Pt-Fe/TiO ₂	R400/4h	0,31	86	81	5	14	-	-
Pt-Fe/TiO ₂	R190/4h	0,58	98	95	-	3	2	-
Pt/TiO ₂	R190/4h	0,19	81	47	15	20	6	12

R = redução e C = calcinação.

4.5.1. Efeito do Suporte em Catalisadores Monometálicos à Base de Rh ou Sn

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os resultados característicos da hidrogenação do citral pelos catalisadores Rh/SiO₂ e Rh/TiO₂, ambos submetidos a tratamentos de redução direta a 400°C/4h, após a etapa de secagem.

Esses resultados nos permitem visualizar claramente o caráter não seletivo do ródio aos álcoois insaturados, quer seja ele suportado por sílica ou titânia. O principal produto obtido é o aldeído saturado, citronelal (CAL) sendo reconhecidos também, produtos da isomerização do citronelal (isopulegol e mentol) obtido na primeira etapa, conforme o esquema apresentado na Figura 4.5.

De fato, PAK *et al.* (1980) já haviam demonstrado essa característica do Rh em catalisadores não suportados, constatando a produção de citronelol somente após todo o citral ter sido convertido a citronelal. Eles atribuíram essa ineficiência do Rh em hidrogenar primeiramente a C=O à capacidade desse metal em formar ligações σ .

A mudança do tipo de suporte empregado demonstra causar um forte efeito na atividade do catalisador, e a reação torna-se bem mais rápida e seletiva a citronelal quando o suporte empregado é a titânia. Tal efeito pode ser atribuído ao aumento do tamanho das partículas de metal pois, segundo YATES *et al.* (1979), partículas metálicas de Rh/Al₂O₃ na faixa que vai de 2,0 a 4,0 nm apresentam-se bi e tridimensionais enquanto que partículas maiores que 4,0 nm são tridimensionais. Os autores sugerem que, acima de 4,0 nm, o Rh tem uma menor energia de configuração e agrupa-se em partículas tridimensionais. De acordo com ENGLISCH *et al.* (1997a), essas partículas devem corresponder ao formato cuboctaédrico com predominância de quinas, arestas e defeitos cristalinos. Esses autores também constataram o aumento da atividade e da seletividade a álcool crotilico na reação de hidrogenação do crotonaldeído em presença de Pt/TiO₂.

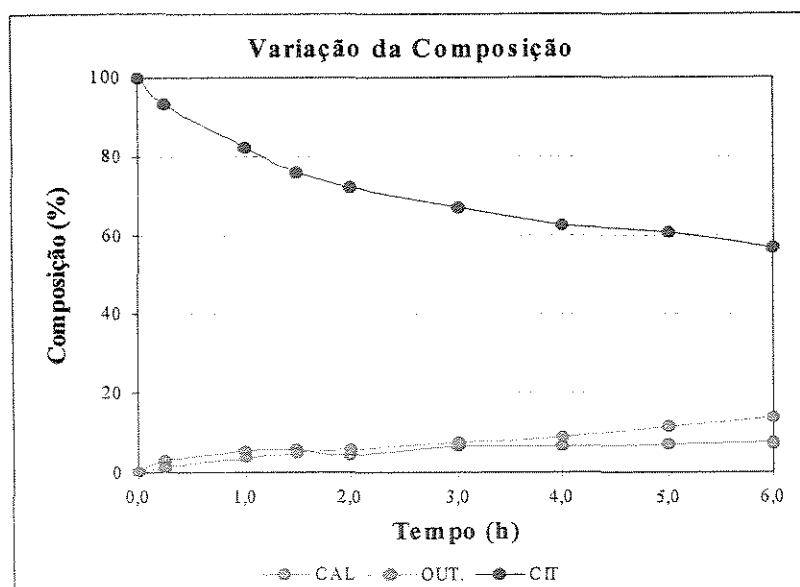


Figura 4.3: Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh/SiO₂ reduzido a 400°C/4h.

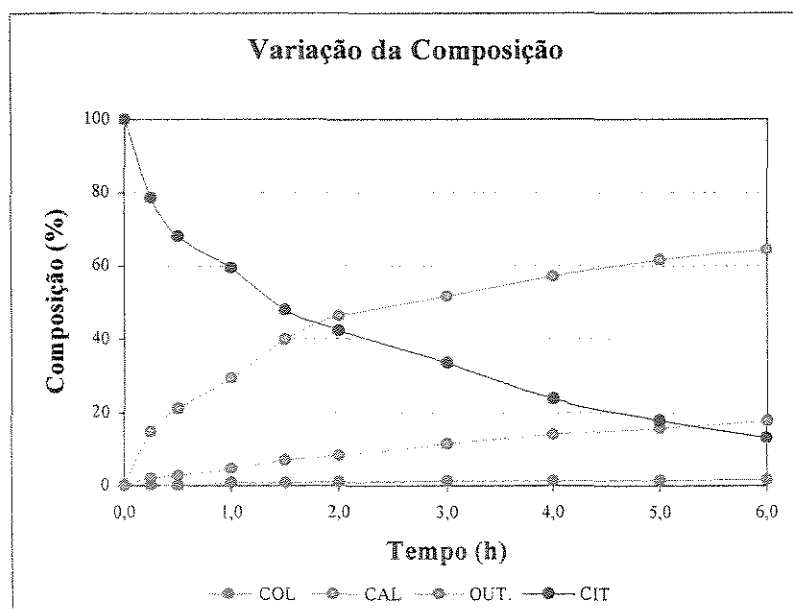


Figura 4.4: Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh/TiO₂ reduzido a 400°C/4h.

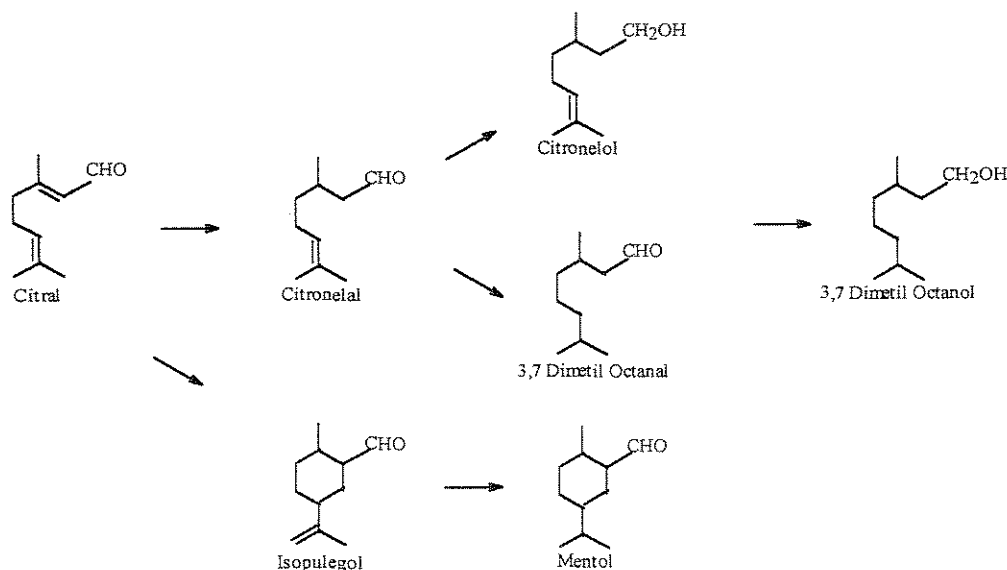


Figura 4.5: Esquema da reação de hidrogenação do citral com catalisadores Rh/SiO₂ e Rh/TiO₂.

COUPÉ (1998) verificou que o catalisador Rh/SiO₂, previamente calcinado, é bastante ativo na reação de hidrogenação do citral, mas o principal produto obtido é o aldeído saturado, citronelal. SILVA (1995) atribuiu os ganhos em seletividade e atividade do catalisador Pt/TiO₂ à inexistência de um bloqueio dos sítios ativos por parte do aldeído saturado, produzido na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico, devido a uma interação metal-suporte. Entretanto, KASPAR et al (1994) observaram que, mesmo suportado em titânia, Rh continua não seletivo a álcoois insaturados mesmo sob condições de SMSI (fortes interações metal-suporte).

De acordo com HALLER e RESASCO (1987), essa diferença de comportamento entre o Rh e a Pt, em relação à seletividade a álcoois insaturados, pode ser explicada pela facilidade deste último metal em formar óxidos-duplos Pt-Ti, cuja mobilidade causa a coalescência de Ti⁺³ a Ti₄O₇, ao passo que, sobre Rh essas estruturas não são detectadas.

O aumento da atividade com Rh/TiO₂ pode, então, ser atribuído a uma maior aglomeração das partículas de Rh e, conseqüentemente, maior concentração de átomos de baixo número de coordenação, devido ao formato tridimensional da partícula com predominância de sítios de baixa coordenação, quando em presença de TiO₂. Durante a etapa de redução, a titânia pode reduzir-se a Ti⁺³ e formar o óxido duplo Rh-Ti que, nesse caso, não é móvel e não vai coalescer para formar Ti₄O₇. Por isso, não ocorre o efeito de decoração e não se observa, com o Rh, efeito de interação metal-suporte. Provavelmente, o que ocorre é uma maior exposição dos átomos de baixo número de coordenação, o que pode ser confirmado pelos dados de dispersão obtidos por Titulação H₂-O₂.

Já os catalisadores Sn/SiO₂ e Sn/TiO₂, Figuras 4.6 e 4.7, demonstraram ser totalmente não seletivos aos álcoois insaturados e muito pouco seletivos a citronelal. Os principais produtos obtidos com esses materiais foram provenientes de reações de hidrogenólise e de ciclização (limoneno e 1-trans 2,6 dimetil 2,6 octadieno), o que

significa que o estanho não está reduzido e, portanto, não apresenta sítios para as reações de hidrogenação.

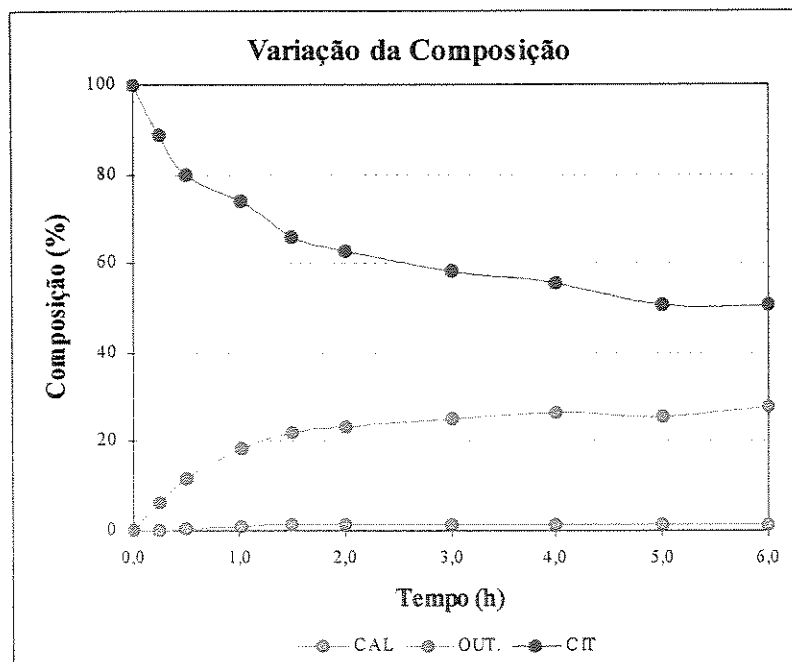


Figura 4.6: Variação da composição da mistura reacional em presença de Sn/SiO₂ reduzido a 400°C/4h.

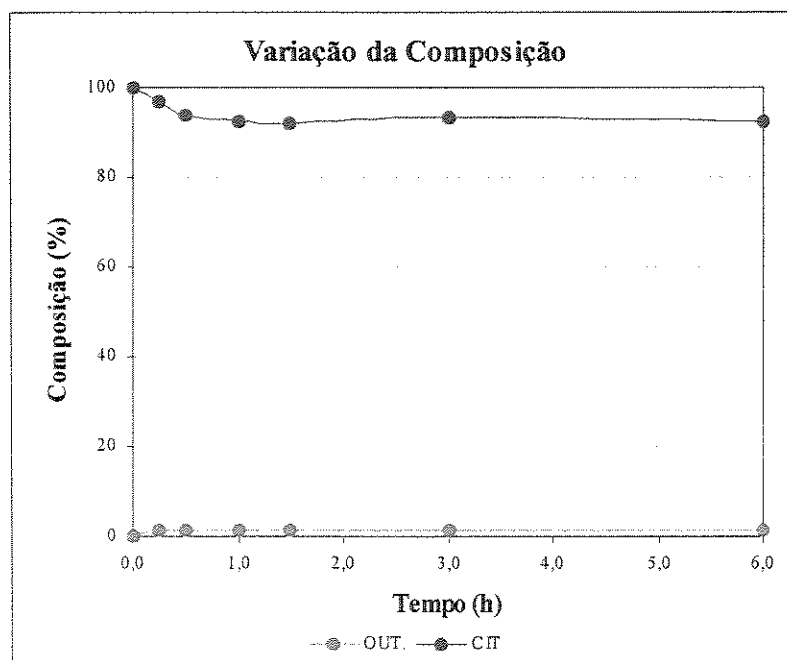


Figura 4.7: Variação da composição da mistura reacional em presença de Sn/TiO₂ reduzido a 400°C/4h.

4.5.2. Efeito Promotor do Sn

Nas Figuras 4.9 e 4.10, encontram-se os perfis das variações das composições do meio reacional obtidas com a hidrogenação do citral em presença dos catalisadores bimetálicos Rh-Sn/SiO₂ e Rh-Sn/TiO₂.

O efeito promotor do estanho pode ser nitidamente detectado: estanho realmente promove a seletividade do Rh aos álcoois insaturados, geraniol e nerol, quer o suporte seja sílica ou titânia. Em ambos os casos, a produção do aldeído saturado é sensivelmente diminuída.

De acordo com a revisão bibliográfica, apenas Pt e Ru, cujas seletividades aos álcoois insaturados são moderadas, é que poderiam ter suas seletividades melhoradas pela adição de promotores. Com Rh e Pd não se acreditava ser possível obter álcoois insaturados, mesmo com a adição de promotores (DELBECQ e SAUTET, 1995). Apenas recentemente, com o trabalho de COUPÉ (1998), observou-se o efeito promotor do Sn com catalisadores Rh-Sn/SiO₂ previamente calcinados. Com os resultados apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10 demonstra-se que é possível obter excelentes graus de seletividade com catalisadores à base de Rh promovidos por Sn, mesmo sem calcinação prévia.

A causa dessa elevada seletividade aos álcoois insaturados pode ser atribuída à existência de sítios de adsorção diferentes daqueles presentes nos catalisadores monometálicos de Rh. A presença do estanho anulou os sítios de adsorção da olefina, pois a produção de aldeído insaturado (citronelal) é suprimida.

Assim, com a adição de estanho a catalisadores à base de ródio suportado, a reação de hidrogenação do citral torna-se, simplesmente:

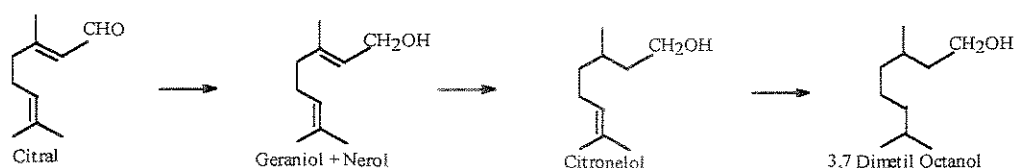


Figura 4.8: Esquema da reação de hidrogenação do citral em presença de Rh-Sn/SiO₂ e Rh-Sn/TiO₂.

A variação do suporte, isto é, de sílica para titânia, permitiu obter uma maior conversão do citral e, conseqüentemente, uma maior atividade. Tal fato sugere que no catalisador Rh-Sn/TiO₂, o qual apresenta maior tamanho de partícula, a probabilidade de formação da liga é maior, devido à predominância de átomos de baixa coordenação, constituindo sítios específicos para a hidrogenação da C=O, de forma tal que não se detecta a formação do aldeído saturado. Novamente, sugere-se aqui que a condição de redução desses materiais (400°C/4h) foi suficiente para produzir algum tipo de interação metal-suporte. No entanto, essa interação é responsável apenas pelo aumento de atividade quando o sistema Rh-Sn é suportado por titânia, já que, praticamente, obtém-se as mesmas seletividades com os dois materiais.

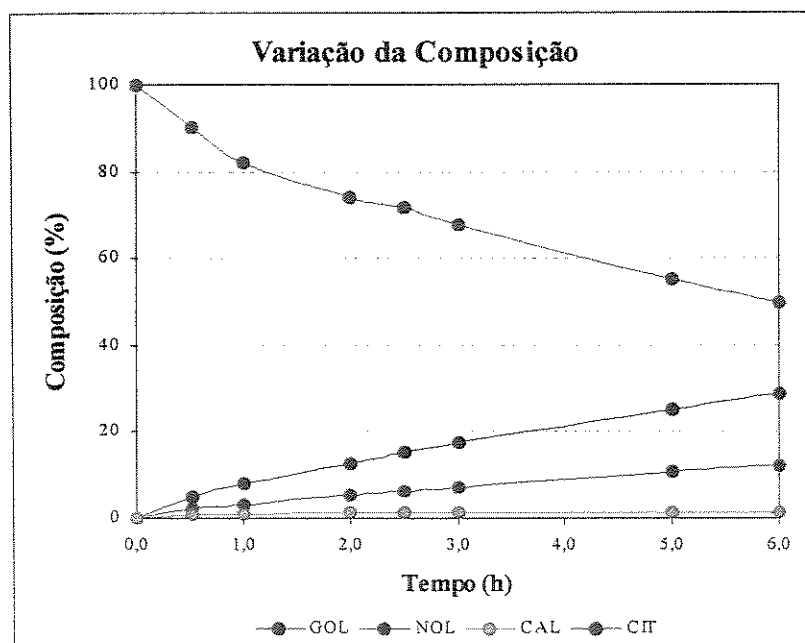


Figura 4.9: Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh-Sn/SiO₂ reduzido a 400°C/4h.

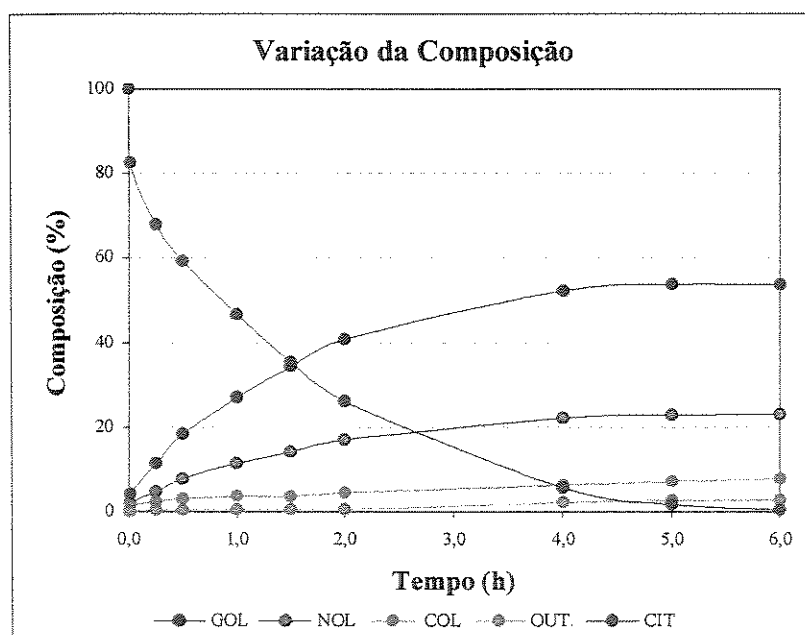


Figura 4.10: Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh-Sn/TiO₂ reduzido a 400°C/4h.

4.5.3. Efeito da Temperatura de Redução no Catalisador Rh-Sn/TiO₂

No estudo da reação de hidrogenação do aldeído cinâmico sobre catalisadores Pt-Fe/TiO₂, SILVA (1995) obteve melhores resultados com a fração que foi reduzida em baixa temperatura. A escolha das temperaturas de redução por esse pesquisador foi feita com base nos resultados de Redução a Temperatura Programada (T.P.R.) por ele obtidos e com base na literatura. O perfil de T.P.R. de Pt/TiO₂ indicou que a 190°C ocorre a redução da maior parte do material bimetalico e a temperatura de 430°C correspondeu à temperatura de redução dos catalisadores Pt-Fe/C também testados pelo autor.

Seguindo essa mesma linha de raciocínio, para verificar que tipo de efeito a variação da temperatura de redução pode causar em catalisadores Rh-Sn/TiO₂, foram escolhidas duas condições de redução dos materiais precursores:

- 400°C/4h: mesma temperatura de redução dos materiais suportados em sílica;
- 250°C/4h: temperatura obtida do perfil de T.P.R. do precursor Rh-Sn/TiO₂ não calcinado, a partir da qual todo o material já fora reduzido.

Através do perfil de variação da composição do meio reacional com a amostra de Rh-Sn/TiO₂ reduzida em baixa temperatura (250°C) apresentado pela Figura 4.11, verifica-se que o catalisador não se apresentou ativo.

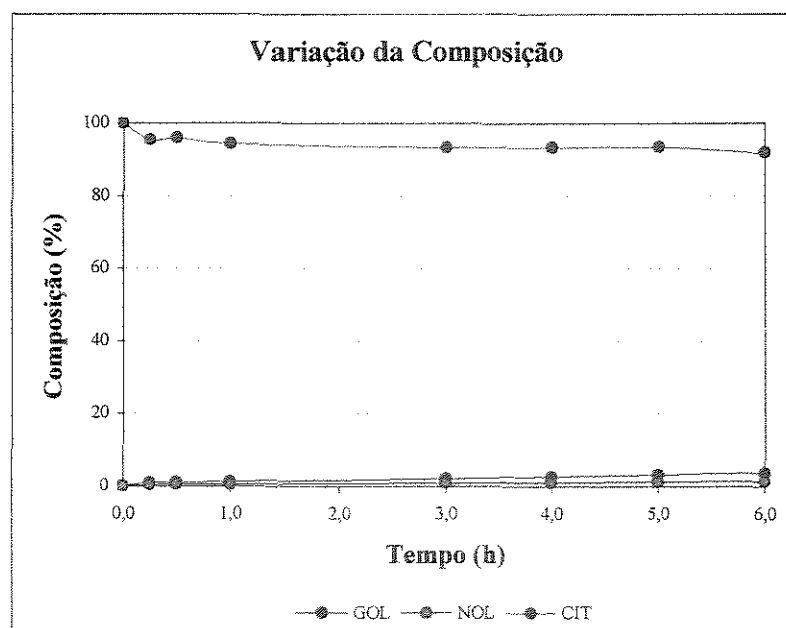


Figura 4.11: Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh-Sn/TiO₂ reduzido a 250°C/4h.

Ao contrário do que obteve SILVA (1995) com o sistema Pt-Fe/TiO₂, com o sistema Rh-Sn/TiO₂ os melhores resultados são obtidos quando o catalisador é reduzido em

temperatura elevada (400°C). Isso é uma evidência de que a redução em baixa temperatura não é suficiente para produzir os sítios necessários à reação de hidrogenação.

Talvez isso se deva à facilidade com que a platina atinge o estado de forte interação metal-suporte (SMSI) devido à mobilidade dos complexos óxidos duplos formados durante a etapa de redução dos precursores, ao passo que, com ródio a formação desses óxidos duplos móveis requer condições de redução mais severas.

4.5.4. Efeito da Etapa de Calcinação no Catalisador Rh-Sn/TiO₂

COUPÉ (1998) empregou catalisadores Rh-Sn/SiO₂ pré-calcinados a 500°C/3h e reduzidos a 300°C/1h na reação de hidrogenação do citral e obteve excelentes valores de atividade e seletividade que, comparados aos dados obtidos por este trabalho com os catalisadores Rh-Sn/SiO₂ não calcinados, demonstram a eficiência desse tratamento. A Tabela 4.3 faz uma comparação entre esses resultados.

Tabela 4.3: Comparação entre os resultados obtidos por este trabalho e por COUPÉ (1998) com catalisadores Rh-Sn/SiO₂ não calcinados e previamente calcinados na hidrogenação do citral a 126°C e 50 bar de H₂.

Catalisador	Tratamento	r (h ⁻¹)	Conversão (%)	Seletividade (%)				
				GOL+NOL	CAL	COL	3,7OL	OUTROS
Rh-Sn/SiO ₂	R400/4h	0,104	50	97	3,0	-	-	-
Rh-Sn/SiO ₂	C500/3h- R300/1h	0,264	82	94	1,7	2,5	-	1,8

R = redução e C = calcinação.

Com a finalidade de estudar o efeito da etapa de calcinação no desempenho de catalisadores Rh-Sn/TiO₂ na reação de hidrogenação do citral, foi preparado um catalisador Rh-Sn/TiO₂ previamente calcinado a 500°C/3h e reduzido a 400°C/1h. O comportamento desse material na reação de hidrogenação do citral é apresentado na Figura 4.12.

Olhando para essa figura, observa-se que, ao contrário do que acontece com o sistema Rh-Sn suportado em sílica, a calcinação prévia dos catalisadores não produziu nenhum efeito em termos de melhora de seletividade. Pelo contrário, é possível constatar que, com a etapa de calcinação prévia, a atividade do catalisador é diminuída.

Muito provavelmente, no caso do emprego de titânia como suporte para o sistema em questão, a etapa de calcinação deve interferir na mobilidade do óxido duplo Rh-Ti, aumentando o efeito de interação metal-suporte através da diminuição do tamanho da partícula, e prejudicando a atividade da reação.

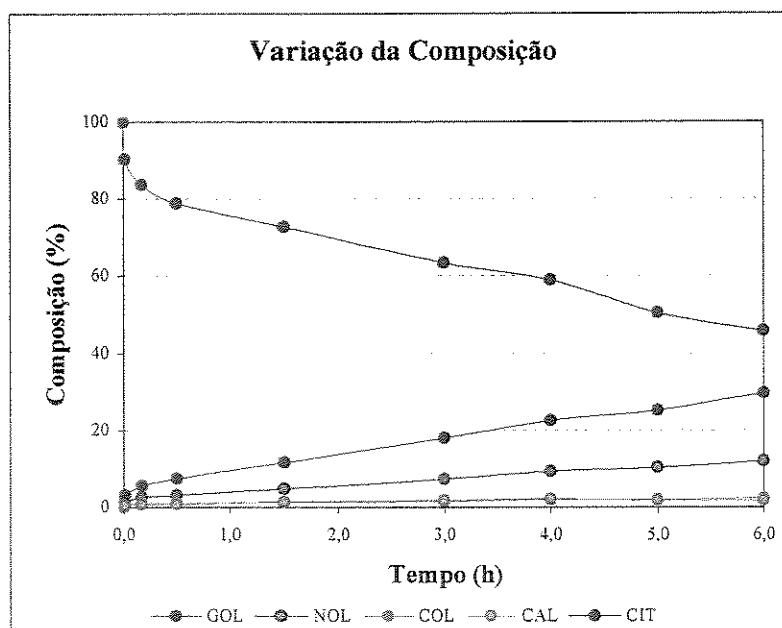


Figura 4.12: Variação da composição da mistura reacional em presença de Rh-Sn/TiO₂ previamente calcinado a 500°C/3h e reduzido a 400°C/1h.

4.5.5. Comportamento do Catalisador Pt/TiO₂

O comportamento do catalisador monometálico Pt/TiO₂ foi testado cineticamente para efeito de comparação com os bimetálicos. O comportamento desse material na reação de hidrogenação do citral é apresentado na Figura 4.13.

Os resultados confirmam o que foi encontrado na literatura: Pt tem seletividade moderada a álcoois insaturados. Na primeira etapa da reação, foram obtidos como produtos tanto os álcoois insaturados (geraniol e nerol) como o aldeído saturado (citronelal). Isto permite dizer que a platina apresenta planos favoráveis à adsorção da carbonila e também da olefina.

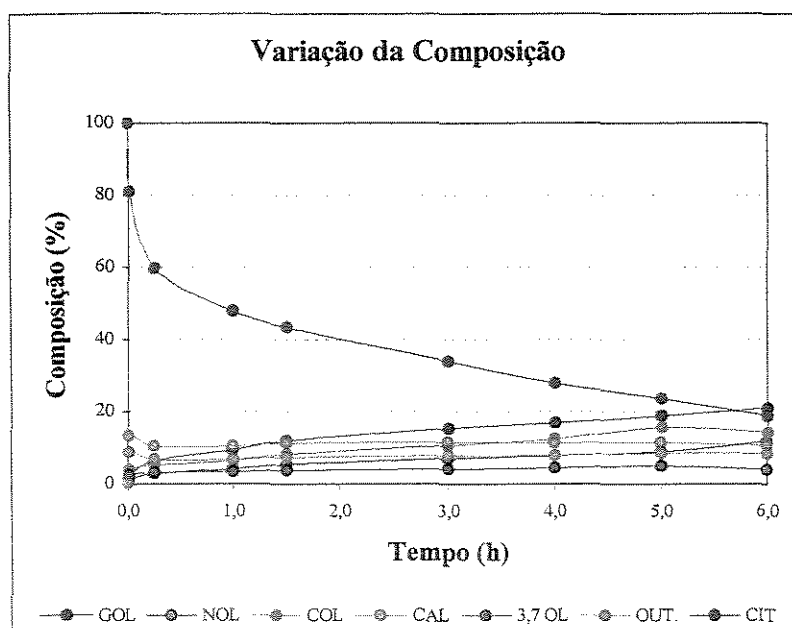


Figura 4.13: Variação da composição da mistura reacional em presença de Pt/TiO₂ reduzido a 190°C/4h.

4.5.6. Efeito da Temperatura de Redução no Catalisador Pt-Fe/TiO₂

Devido ao bom desempenho dos catalisadores Pt-Fe suportados por titânia na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico a álcool cinâmico (SILVA, 1995), também avaliou-se, em carácter exploratório, o comportamento desses materiais na reação de hidrogenação do citral a geraniol e nerol.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos com Pt-Fe/TiO₂ reduzido a 400°C/4h e reduzido a 190°C/4h.

Os resultados confirmam o que já fora observado por SILVA (1995) na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico: a redução do sistema Pt-Fe em baixa temperatura é mais eficiente nas reações de hidrogenação de aldeídos insaturados aos correspondentes álcoois insaturados. Observou-se que, com a redução dos catalisadores Pt-Fe/TiO₂ em baixa temperatura, o valor de atividade do catalisador não só dobra, como também elimina a formação de citronelal.

SILVA (1995) propôs que essa perda de atividade, quando da redução em temperatura elevada (400°C) deve-se a um mecanismo de sinterização que é responsável pela destruição dos sítios ativos. Acredita-se que tal efeito seja resultado da decoração das partículas metálicas por óxidos Ti₄O₇ provenientes da redução dos óxidos duplos móveis Pt-Ti quando o material precursor foi submetido a redução a temperatura elevada.

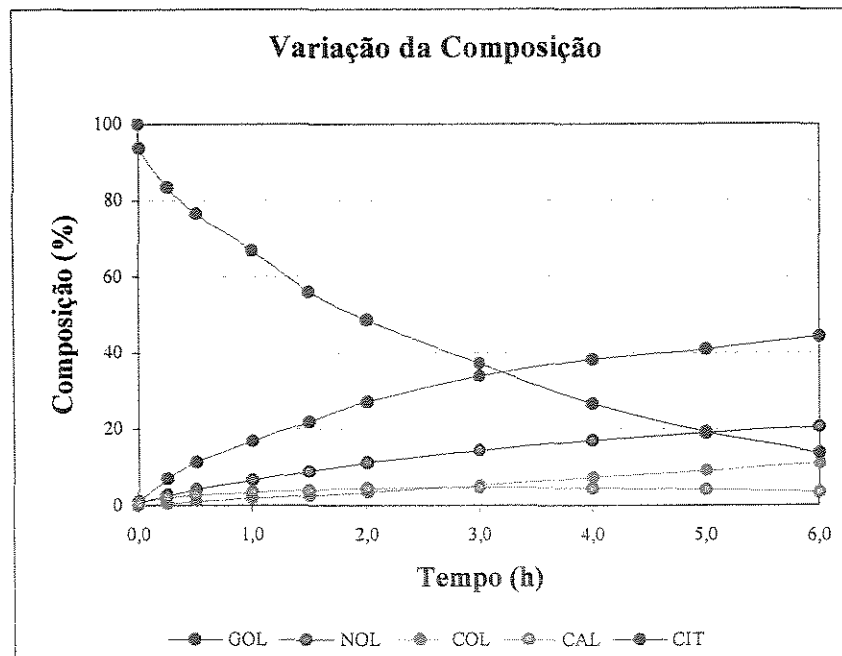


Figura 4.14: Variação da composição da mistura reacional em presença de Pt-Fe/TiO₂ reduzido a 400°C/4h.

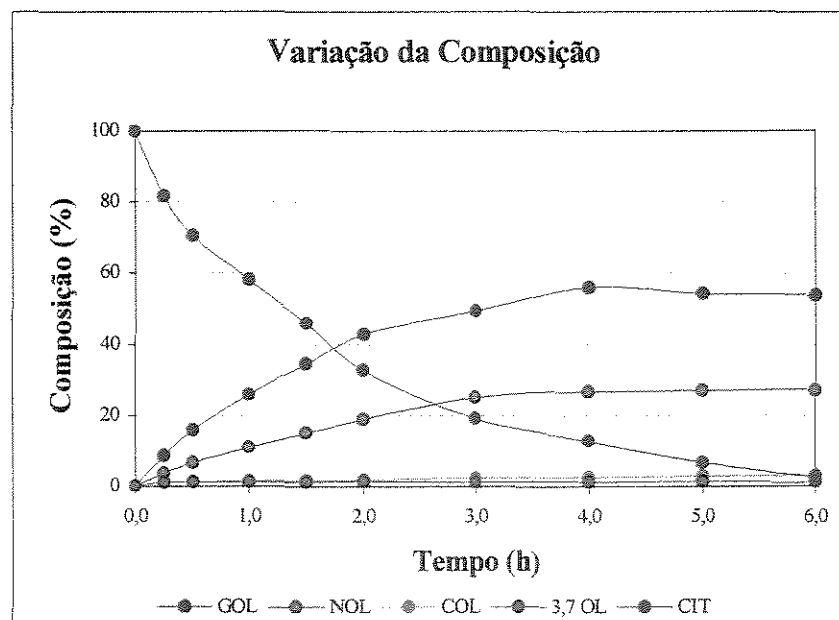


Figura 4.15: Variação da composição da mistura reacional em presença de Pt-Fe/TiO₂ reduzido a 190°C/4h.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados experimentais mostraram que a presença de estanho modifica radicalmente o comportamento catalítico do ródio na reação de hidrogenação do citral. Observou-se claramente que, em presença de catalisadores bimetálicos Rh-Sn, independentemente do suporte empregado (sílica ou titânia) a hidrogenação da olefina é suprimida e, em consequência, também não se observa mais produtos de reações de ciclização ou hidrogenólise.

A presença de estanho causou dois efeitos:

- Reduziu acentuadamente a atividade do catalisador para a hidrogenação da C=C;
- Proporcionou a ativação da carbonila, promovendo sua hidrogenação preferencialmente.

Esses dois efeitos combinados levaram à formação de álcoois insaturados, o que não se observa com os catalisadores monometálicos de ródio.

O catalisador mais eficiente foi Rh-Sn/TiO₂ diretamente reduzido a 400°C/4h. Com esse material, a hidrogenação do citral foi bastante rápida e em 6 horas de reação todo o citral foi consumido. Notou-se que à medida que os álcoois insaturados (geraniol e nerol) eram produzidos, também ocorreu sua hidrogenação subsequente ao álcool saturado, citronelol.

Tais resultados sugerem a existência de sítios específicos para a hidrogenação da carbonila e eliminação completa dos sítios de adsorção da olefina. A caracterização desses materiais por Espectroscopia Mössbauer forneceu como resultado a presença de 47% de Sn⁰. A análise de Redução a Temperatura Programada desse material mostrou a existência de um único pico de redução (210°), que não ocorre à mesma temperatura que o do catalisador monometálico (Rh reduz-se a 150°C), dando a entender que esse catalisador apresenta, realmente, uma estrutura diferente, que é responsável pela atividade e seletividade do catalisador. Considerando-se que, nas condições de redução empregadas, todo o ródio tivesse sido reduzido, a quantidade máxima de ródio que pode estar interagindo com o estanho correspondeu exatamente à liga Rh₂Sn, restando uma pequena fração de ródio que se reduz a sua temperatura habitual (150°C) e é detectada no perfil de T.P.R. do material bimetalico como um discreto “ombro” à esquerda do pico de 210°C.

DIDILLON *et al.* (1991) atribuíram a não seletividade aos álcoois insaturados de catalisadores Rh-Sn/SiO₂ isentos de grupos butílicos, à formação de uma liga do tipo Rh-Sn. Mais tarde, MILLET *et al.* (1997) realizaram um estudo de caracterização por Espectroscopia Mössbauer desse material e constataram que todo o estanho havia sido

reduzido a Sn^0 e a liga formada seria, provavelmente, do tipo RhSn . Para a formação da liga RhSn , seria necessário que todo o Sn fosse reduzido a Sn^0 de forma a possuir átomos de ródio tão isolados uns dos outros que não seria possível efetuar a adsorção da $\text{C}=\text{O}$, por efeito de diluição dos átomos de ródio, e nem mesmo da $\text{C}=\text{C}$, pois o Sn envenena seus sítios de adsorção.

Assim, a formação de um outro tipo de liga, possivelmente Rh_2Sn , deve apresentar novos planos para a adsorção da $\text{C}=\text{O}$, em que o Sn apenas envenena os sítios de adsorção da $\text{C}=\text{C}$, localizados nas quinas e arestas das partículas de ródio, deixando as faces disponíveis para a adsorção da $\text{C}=\text{O}$. As análises de Titulação $\text{H}_2\text{-O}_2$ revelaram que sobre a titânia o material bimetálico está menos disperso e tem tamanho de partícula igual a 4,4 nm, o que quer dizer que, provavelmente, trata-se de uma partícula tridimensional com predominância de sítios de baixa coordenação. Tal resultado sugere que, sob as condições de redução empregadas, ao formar a liga, a segregação de estanho para essas posições de baixo índice de coordenação irá prevalecer, como se pode ver pelos resultados de T.P.R., Espectroscopia Mössbauer e Titulação $\text{H}_2\text{-O}_2$.

O sistema Rh-Sn suportado por sílica apresentou um grau de atividade bem inferior àquele do catalisador suportado por titânia na reação de hidrogenação do citral. Com esse material foi obtido 50% de conversão e, embora ele tenha sido bastante seletivo à $\text{C}=\text{O}$ (97%), ainda apresentou traços de citronelal.

Mais uma vez, os resultados de caracterização por Espectroscopia Mössbauer identificaram a presença de 43% de Sn^0 em Rh-Sn/SiO_2 . As análises de Redução a Temperatura Programada indicam a existência de três bandas: a primeira delas é característica de Rh^0 (150°C); a segunda ocorre a 210°C e, provavelmente corresponde à liga Rh_2Sn e uma terceira banda (190°C), provavelmente, deve-se a uma parte de ródio que não está ligada mas tem sua redução dificultada ou por um efeito eletrônico de íons Sn ou pela sobreposição da liga. De qualquer forma, sua atividade é inibida. A parcela de Rh que se reduz normalmente e não sofre influência do Sn pode ser responsabilizada pela baixa seletividade a citronelal observada com esse catalisador. Como a proporção de ródio isolado nesse catalisador é maior do que em Rh-Sn/TiO_2 , pode-se inferir que houve uma menor formação da liga sobre sílica.

O pré-tratamento de calcinação foi nocivo ao catalisador Rh-Sn/TiO_2 , isto é, sua atividade caiu bastante (de $0,86 \text{ h}^{-1}$ para $0,10 \text{ h}^{-1}$) e a conversão, em seis horas de reação, ficou em 54%. Sabe-se que, no caso de suportes inertes como sílica e alumina, a etapa de calcinação prévia de um material catalítico atribui a esse material uma maior dispersão. No entanto, no caso de titânia, é provável que haja uma diminuição do tamanho de partícula causada pela calcinação que pode ser responsabilizada pelo aumento da interação metal-suporte e diminuição da probabilidade de formação de liga.

A condição de redução em baixa temperatura de Rh-Sn/TiO_2 não se mostrou suficiente para produzir a formação da liga, o que causou os baixos resultados obtidos com a atividade e conversão.

Finalmente, em caráter exploratório, foi testado o comportamento de catalisadores Pt-Fe/TiO_2 e Pt/TiO_2 . O catalisador monometálico apresentou um comportamento moderado em relação à seletividade aos álcoois insaturados, em

comparação com ródio que é totalmente não seletivo a esses álcoois. Já o material bimetálico reduzido em baixa temperatura (190°C) apresentou excelentes resultados: 98% de conversão e atividade correspondente a 0,58h⁻¹. Com esse catalisador, a reação de hidrogenação consecutiva de geraniol e nerol a citrônol foi bem mais lenta, por isso ele apresenta os melhores resultados de seletividade a geraniol e nerol associados a uma boa atividade. O catalisador Pt-Fe/TiO₂ que foi reduzido em temperatura elevada (400°C) também apresentou bons resultados de atividade e conversão (0,31h⁻¹ e 86% de conversão) mas foi menos seletivo ao álcoois insaturados além de apresentar formação de citrônol.

Lembrando que, segundo HALLER e RESASCO (1987), a platina tem maior facilidade em atingir o estado de interação metal-suporte (SMSI) porque os óxidos duplos Pt-Ti são móveis e podem coalescer para formar a fase Ti₄O₇, a qual não é observada com catalisadores de ródio, conclui-se que a redução em temperatura mais elevada favorece a formação dessa fase, enquanto que a baixa temperatura de redução não é suficiente para a formação da fase Ti₄O₇. O perfil de Redução a Temperatura Programada do precursor bimetálico indica que há uma pequena porção de Pt⁺⁴ que se reduz a Pt⁺² à temperatura de 75°C, uma grande parte de Pt⁰ obtida pela redução de Pt⁺² a uma temperatura de 140°C e um terceiro pico em 240°C. SILVA (1995) obteve um perfil de T.P.R. de seu catalisador bimetálico bastante diferente: um pico bem definido a 210°C e outro, muito pequeno a 240°C. O autor atribuiu o primeiro pico à formação de uma liga Pt-Fe, embora não a tenha detectado por Difração de Raios-X, baseando-se no entanto nos resultados de GOUPIL *et al.* (1987). O segundo pico (a 240°C), que é observado também com Pt/TiO₂, pode então ser atribuído à redução do óxido-duplo Pt-Ti para formar a fase Ti₄O₇. Quando a redução é realizada em baixa temperatura, forma-se muito pouco Ti₄O₇ e, quando a redução é realizada em temperatura elevada, ocorre maior formação de Ti₄O₇.

Vale ressaltar que os perfis de Redução a Temperatura Programada dos catalisadores à base de ródio, suportados por titânia, não apresentaram qualquer sinal de consumo de hidrogênio a essa temperatura que pudesse ser atribuído à redução da fase Ti₄O₇.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, R. e GARVEY, B. S., *Journal of American Chemical Society*, 48, 477, (1926).
- ADKINS, S. R. e DAVIS, B. H., *Journal of Catalysis*, 89, 371 (1984).
- AGNELLI, M., LOUESSARD, P., EL MANSOUR, A., CANDY, J. P., BOURNONVILLE, J. P. e BASSET, J. M., *Catalysis Today*, 6, 63 (1989).
- ARAMENDÍA, M. A., BORAU, V., JIMÉNEZ, C., MARINAS, J. M., PORRAS, A. e URBANO, F. J., *Journal of Catalysis*, 172, 46 (1997).
- BACAUD, R. e BUSSIÈRE, P., *Journal of Catalysis*, 69, 399 (1981).
- BASTOS, L. C. A., CRUZ, G. M. e CUNHA, D. S., *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Bahia, Setembro (1999)*
- BECCAT, P., BERTOLINI, J. C., GAUTHIER, Y., MASSARDIER, J. e RUIZ, P., *Journal of Catalysis* 126, 451 (1990).
- BIRCHEM, T., PRADIER, C. M., BERTHIER, Y. e CORDIER, G., *Journal of Catalysis*, 161, 68 (1996).
- BLACKMOND, D. G., OUKACI, R., BLANC, B. e GALLEZOT, P., *Journal of Catalysis*, 131, 401 (1991).
- BURKE, Y., STARK, M., ROACH, S., SEM, S e CRONWELL, P., *Lipids*, 321, 51 (1997).
- CANDY, J. P., EL MANSOUR, A., FERRETI, O. A., MABILON, G., BOURNONVILLE, J. P., BASSET, J. M. e MARTINO, G., *Journal of Catalysis*, 112, 201 (1988).
- CANDY, J. P., FERRETI, O. A., MABILON, G., EL MANSOUR, A., BOURNONVILLE, J. P., BASSET, J. M. e MARTINO, G., *Journal of Catalysis*, 112, 210 (1993).
- CANDY, J. P., DIDILLON, B., SMITH, E. L., SHAY, T. B. e BASSET, J. M., *Journal of Molecular Catalysis*, 86, 179 (1994).
- COLOMA, F., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. e RODRÍGUEZ-REINOSO, F., *Applied Catalysis A*, 123, L1 (1995).
- COLOMA, F., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A., FIERRO, J. L. G. e RODRÍGUEZ-REINOSO, F., *Applied Catalysis A*, 148, 63 (1997).
- COQ, B., BITTAR, A. DUTARTRE, R. e FIGUERAS, F., *Journal of Catalysis*, 128, 275 (1991).
- COQ, B., GOURSOT, A., TAZI, T., FIGUÉRAS, F. e SALAHUB, D. R., *Journal of American Chemical Society*, 113, 1485 (1991).
- COQ, B., FIGUERAS, F., GENESTE, P., MOREAU, C., MOREAU, P. e WARAWDEKAR, M., *Journal of Molecular Catalysis*, 78, 211 (1993).

- COQ, B., KUMBHAR, P.S., MOREAU, C., MOREAU, P. e WARAWDEKAR, M. G., *Journal of Molecular Catalysis*, 85, 215 (1993).
- COQ, B., KUMBHAR, P. S., MOREAU, C., MOREAU, P. e FIGUERAS, F., *Journal of Physical. Chemistry.*, 98, 10180 (1994).
- COUPÉ, J. E. N., “Efeito do Método de Preparação de Catalisadores de Rh-Sn Suportados em Sílica na Hidrogenação Seletiva do Citral a Geraniol e Nerol”- Tese de Mestrado - UNICAMP - Dezembro (1998).
- COURT, J., JANATI-IDRISSI, F., VIDAL, S. e WIERZCHOWSKI, P., *Journal de Chimie Physique*, 87, 379 (1990).
- CUNHA, D. S., “Estudo das Propriedades Físico-Químicas e Catalíticas de Catalisadores Iridio e Iridio-Estanho Suportados” - Tese de Mestrado - I.M.E. - Junho (1981).
- DAUTZENBERG, F. M., HELLE, J. N., BILOEN, P. e SACHTLER, W. M. H., *Journal of Catalysis*, 63, 119 (1980).
- DELBEQ, F. e SAUTET, P., *Journal of Catalysis*, 152, 217 (1995).
- DELBEQ, F. e SAUTET, P., *Journal of Catalysis*, 165, 152 (1996).
- DIDILLON, B., EL MANSOUR, A., CANDY, J. P., BOURNONVILLE, J. P. e BASSET, J. M., *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, Vol. 59, p.137, 1991.
- DIDILLON, B., CANDY, J. P., EL MANSOUR, A., HOUTMANN, C. e BASSET, J. M., *Journal of Molecular Catalysis*, 74, 43 (1992).
- DIDILLON, B., HOUTMAN, C., SHAY, T., CANDY, J. P. e BASSET, J. M., *Journal of American Chemical Society*, 115, 9380 (1993).
- EL MANSOUR, A., CANDY, J. P., BOURNONVILLE, J. P., FERRETI, O. A. e BASSET, J. M., *Angewandte Chemie*, 28, 347 (1989).
- ENGLISCH, M. JENTYS, A. e LERCHER, J. A., *Journal of Catalysis*, 166, 25 (1997).
- ENGLISCH, M., RANADE, V.S. e LERCHER, J. A., *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, 121, 69 (1997).
- FONSECA, N. M., Tese de Doutorado - P.U.C. (1997).
- FRETY, R., BENAICHOUBA, B., BUSSIÈRE, P., CUNHA, D. S. e LAM, Y. L., *Journal of Molecular Catalysis*, 25, 173 (1984).
- FUENTES, S., VÁZQUEZ, A., PÉREZ, J. G. e YACAMÁN, M. J., *Journal of Catalysis*, 99, 492 (1986).
- GALLEZOT, P. e RICHARD, D., *Catalysis Review - Science Engineering.*, 40(1&2), 81 (1998).
- GALVAGNO, S., POLTARZEWSKI, Z., DONATO, A., NERI, G. e PIETROPAOLO, R., *Journal of Molecular Catalysis*, 35, 365 (1986).
- GALVAGNO, S., MUNRO, H., PIETROPAOLO, R., POLTARZEWSKI, Z. e RECCA, A., *Gaz. Chim. Ital.*, 116, 265 (1986).

- GALVAGNO, S., DONATO, A., NERI, G., PIETROPAOLO, R e PIETROPAOLO, D., *Journal of Molecular Catalysis*, 49, 223 (1989).
- GALVAGNO, S., CAPANNELLI, G., NERI, G., DONATO, A. e PIETROPAOLO, R., *Journal of Molecular Catalysis*, 64, 237 (1991).
- GALVAGNO, S., MILONE, C., DONATO, A., NERI, G. e PIETROPAOLO, R., *Catalysis Letters*, 17, 55 (1993).
- GALVAGNO, S., MILONE, C., NERI, G., DONATO, A. e PIETROPAOLO, R., *Studies in Surface Science Catalysis*, 78, 163 (1993).
- GARGANO, M., D'ORAZIO, V., RAVAZIO, N. e ROSSI, M., *Journal of Molecular Catalysis*, 58, L5 (1990).
- GILBERT, L. e Mercier, C., *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, 51 (1993)
- GIROIR-FENDLER, A., RICHARD, D. e GALLEZOT, P., *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals (M. Guisnet., J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier e G. Perot, eds.)*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 41, Elsevier, Amsterdam, p. 171, 1998.
- GOUPIL, D., FOUILLOUX, P. e MAUREL, R., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 35, 185 (1987).
- HALLER, G. L. e RESASCO, D. E., *Advances in Catalysis*, 36, 173 (1987).
- HOLGADO, M. J. e RIVES, V., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 51, 319 (1993).
- HUBAUT, R., DAAGE, M. e BONNELLE, J. P., *Applied Catalysis*, 22, 231 (1986).
- HUBAUT, R., BONNELLE, J. P. e DAAGE, M., *Journal of Molecular Catalysis*, 55, 170 (1989).
- HUBAUT, R., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 46, 25 (1992).
- ICHIKAWA, M., LANG, A. J., SHRIVER, D. F. e SACHTLER, W. M. H., *Journal of American Chemical Society*, 107, 7216 (1985).
- INOUE, T., IIZUKA, T. e TANABE, K., *Applied Catalysis*, 46, 1 (1989).
- IOANNIDES, T. e VERYKIOS, X., *Journal of Catalysis*, 140, 353 (1993).
- KASPAR, J., GRAZIANI, M., ESCOBAR, G. P. e TROVARELLI, A., *Journal of Molecular Catalysis*, 72, 243 (1994).
- KIM, J. M., MARSHAL, M. R., *Journal of Food Science*, 60, 1364 (1995).
- KOUSSATHANA, M., VAMVOUKA, V., ECONOMOU, H. e VERYKIOS, X., *Applied Catalysis*, 77, 283 (1991).
- KWAN, R., YU, S., HILDEBRANDT, L. e ELSON, C., *Faseb Journal*, 61, 391 (1992).
- LÉVY, P. J., PITCHON, V., PERRICHON, V., PRIMET, M., CHEVRIER, M. e GAUTHIER, C., *Journal of Catalysis*, 178, 363 (1998).
- LIESKE, H. e VÖLTER, J., *Journal of Catalysis*, 90, 96 (1984).

- MARINELLI, T. B. L. W., NABUURS, S. e PONEC, V., *J. Catal.*, 151, 431 (1995).
- MERCADANTE, L., NERI, G., MILONE, C., DONATO, A. e GALVAGNO, S., *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, 105, 93 (1996).
- MILLET, J. M. M., TOYIR, J., DIDILLON, B., CANDY, J. P., BÉDEZ, C. e BASSET, J. M., *Hyperfine Interaction*, 108, 477 (1997).
- MORI, Y., MORI, MIYAMOTO, T., TAKAHASHI, A., HATTORI, N. T. e MURAKAM, Y., *Journal of Physical Chemistry*, 93, 2039 (1989).
- NERI, G., MERCADANTE, L., DONATO, A., VISCO, A. M. e GALVAGNO, S., *Catalysis Letters*, 29, 379 (1994).
- NERI, G., BONNACCORSI, L., MERCADANTE, L. e GALVAGNO, S., *Industrial Engineering Chemical Research*, 36, 3554 (1997).
- NISHIYAMA, S., KUBOTA, T., KIMURA, K., TSURUYA, S. e MASAI, M., *Journal of Molecular Catalysis*, 120, L17 (1997).
- NITTA, Y., UENO, K. e IMANAKA, T., *Applied Catalysis*, 56, 9 (1989).
- PAK, A. M., SOKOL'SKII, D. V. e KONUSPAEV, S. R., *Kinetic Catalysis*, +21(3), 491 (1980).
- PONEC, V., *Applied Catalysis A, General*, 149, 27 (1997).
- POLTARZEWSKI, Z., GALVAGNO, S., PIETROPAOLO, R. e STAITI, P., *Journal of Catalysis*, 102, 190 (1986).
- SALES, E. A., JOVE, J., NECTOUX, F., BOZON-VERDURAZ, F. e MENDES, M. J., *Hyperfine Interactions*, 112, 13 (1997).
- SATAGOPAN, V. e CHANDALIA, S.B., *Journal of Chemical. Technology and Biotechnology*, 59, 257 (1994).
- SEXTON, B. A., HUGHES, A. E. e FOGER, K., *Journal of Catalysis*, 88, 466 (1984).
- SILVA, A. B., "Hidrogenação Seletiva do Aldeído Cinâmico a Álcool Cinâmico Sobre Catalisadores de Pt suportados em Carvão Ativo e Óxido de Titânio"- Tese de Doutorado - UNICAMP - Junho (1995).
- SOKOL'SKII, D. V., PAK, A. M. e KONUSPAEV, S. R., *Journal of Applied Chemistry - USSR* +51(5), 1099 (1978).
- SOKOL'SKII, D. V., PAK, A. M. e KONUSPAEV, S. R., *Kinetic Catalysis*, +20(4), 724 (1979).
- TAUSTER, S. J., FUNG, S. C. e GARTEN, R. L., *Journal of American Chemical Society*, 100, 170 (1978).
- TULEY, W. F., e ADAMS, R., *Journal of American Chemical Society*, 47, 3061 (1925).
- VANNICE, M. A. e SEN, B., *Journal of Catalysis*, 115, 65 (1989).
- VAN'T BLIK, H. F. J., PRINS, R., VAN ZON, J. B. A. D. e KONINGSBERGER, D. C., *Journal of Molecular Catalysis*, 25, 379 (1984).

- WISMEIJER, A. A., KIEBOOM, A. P. G. e BEKKYM, H. V., *Applied Catalysis*, 25, 181 (1986).
- YATES, D. J., MURRELL, L. L. e PRESTRIDGE, E. B., *Journal of Catalysis*, 57, 41 (1979).