



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

**Avaliação da influência do suporte na hidrogenação do adipato de dimetila
por catalisadores RuSn**

Autora: Juliane Fontana

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elizabete Jordão

Co-orientador: Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho

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

Campinas - São Paulo
Novembro de 2009

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

F734a Fontana, Juliane
Avaliação da influência do suporte na hidrogenação
do adipato de dimetila por catalisadores RuSn / Juliane
Fontana. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Elizabete Jordão, Wagner Alves
Carvalho.

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

1. Catalisadores. 2. Suportes de catalisadores. 3.
Hidrogenação. I. Jordão, Elizabete. II. Carvalho,
Wagner Alves. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Evaluation of support in the hydrogenation of dimethyl adipate
by RuSn catalysts

Palavras-chave em Inglês: Catalysts, Supported catalysts, Hydrogenation

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

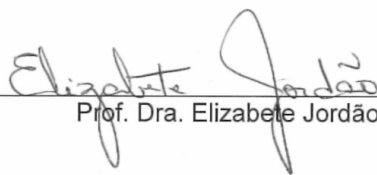
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Dalmo Mandelli, Elias Basile Tambourgi

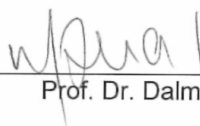
Data da defesa: 27/11/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

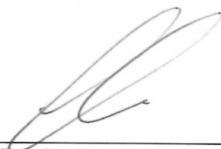
Dissertação de Mestrado defendida por Juliane Fontana e aprovada em 27 de
Novembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. Elizabete Jordão

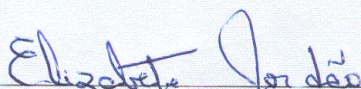


Prof. Dr. Dalmo Mandelli



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Esta versão corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Juliane Fontana e aprovada pela banca examinadora em 27 de Novembro de 2009.



Prof.ª Dr.ª Elizabete Jordão

Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)
Orientadora

*“Aos meus pais, pelo amor, apoio e
incentivos contínuos aos meus estudos, e
por mais uma vez não pouparem esforços
para mais essa conquista”*

AGRADECIMENTOS

À Deus!

Aos meus pais e irmão, por acreditarem sempre em mim e pela compreensão diante da minha dedicação a este trabalho.

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

À amiga de todas as horas, Carolina Vignado, por compartilhar seus conhecimentos comigo e, sobretudo pela amizade.

Aos membros da banca examinadora: Prof. Dr. Dalmo Mandelli, Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi, Prof^a. Dra. Teresa Kakuta Ravagnani e Dra. Flávia Camargo Alves Figueiredo.

Às técnicas do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração Andréia, Kelly e Laís pelas análises de MEV, DRX e BET.

À Faculdade de química da PUC-Campinas em especial ao Prof. Dr. Dalmo Mandelli pelo apoio ao desenvolvimento deste projeto.

Aos amigos do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos LDPC: Flávia Sertori, Flávia Figueiredo, Cris, Cristiane Imenes, Rafael, Michael, Marcio e à química do laboratório, Mara, pelas ajudas valiosas e amizades ao longo deste trabalho.

Aos amigos do laboratório de pesquisa da PUC-Campinas Karyna, Adriano, Thiago, Joice, Cristiane, Samara, Mariane e ao químico do laboratório, Henrique, pela amizade e inestimável ajuda e compreensão de todos no desenvolvimento deste trabalho.

À Anderson Bonon, pelas análises de CG-MS e preciosa amizade e colaboração científica para realização deste trabalho.

Ao Centro Analítico de Prospecção Química CAPQ da Universidade Federal de Lavras pelas análises de TPR, em particular ao Prof. Dr. Mário C. Guerreiro, Prof. Dr. Luiz A. Oliveira, ao químico Joáres e as alunas de doutorado Iara Guimarães e em especial à Cíntia Castro, pela valiosa amizade e ajuda.

À todos os professores do DESQ, em especial ao Prof. Dr. Flávio pela confiança.

À Faculdade de Engenharia Química – Unicamp pela possibilidade de realização desta dissertação.

À Capes pela bolsa de estudo concedida.

Às amigas Gisele Alves e Talita Takizawa pela disposição em ajudar sempre e pela agradável companhia nas horas de descontração.

Enfim, a todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste projeto, agradeço.

“Fazer a si mesmo perguntas mais profundas revela novas maneiras de estar no mundo. Traz um sopro de ar fresco. Torna a vida mais alegre. A grande jogada na vida não é saber, mas mergulhar no mistério”.

(Fred Alan Wolf)

SUMÁRIO

	RESUMO	<i>xii</i>
	ABSTRACT	<i>xiii</i>
	ÍNDICE DE FIGURAS	<i>xiv</i>
	ÍNDICE DE TABELAS	<i>xviii</i>
	CAPÍTULO 1	1
1.	INTRODUÇÃO	1
	CAPÍTULO 2	5
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	Catálise heterogênea	5
2.2	Hidrogenação de ácidos carboxílicos e seus ésteres	6
2.2.1	Catalisadores monometálicos	7
2.3	Efeito dos aditivos	8
2.4	Efeito do suporte	12
2.4.1	Efeito SMSI (<i>Strong Metal Support Interaction</i>)	15
2.4.2	Catalisadores suportados	16
2.5	Efeito do método de preparação do catalisador	20
	CAPÍTULO 3	21
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	Preparação dos catalisadores	21
3.2	Ativação térmica dos catalisadores	21
3.3	Caracterização dos Catalisadores	23
3.3.1	Determinação da Área Superficial Específica (B.E.T.)	24
3.3.2	Difração de Raios X (DRX)	25
3.3.3	Análise Térmica (TGA)	26

3.3.4	Redução a Temperatura Programada (TPR)	27
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
3.4	Testes catalíticos	29
3.5	Identificação e Quantificação dos Resultados	31
	CAPÍTULO 4	33
4.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	33
4.1	Difração de Raios-X – DRX	33
4.2	Área superficial específica – B.E.T.	38
4.3	Redução à temperatura programada – TPR	40
4.3.1	TPR dos catalisadores monometálicos	41
4.3.1.1	Influência do estanho na redutibilidade do estanho	41
4.3.1.2	Influência do estanho na redutibilidade do rutênio	43
4.3.2	TPR dos catalisadores bimetálicos	45
4.3.2.1	TPR dos sistemas suportados em La_2O_3	45
4.3.2.2	TPR dos sistemas suportados em TiO_2	48
4.3.2.3	TPR dos sistemas suportados em SiO_2	49
4.3.2.4	TPR dos sistemas suportados em Nb_2O_5	51
4.4	Análise termogravimétrica – TGA	53
4.5	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	60
	CAPÍTULO 5	63
5.	TESTES CATALÍTICOS	63
5.1	Influência do suporte na atividade e seletividade catalítica	63
5.2	Catalisadores suportados em La_2O_3	67
5.3	Catalisadores suportados em TiO_2	74
5.4	Sistema RuSn suportado em SiO_2	81
5.4.1	Análise do comportamento catalítico do catalisador RuSn/SiO_2 com diferentes substratos	87

5.5	Sistema RuSn suportado em Nb₂O₅	89
	CAPÍTULO 6	95
6.	CONCLUSÃO	95
	CAPÍTULO 7	97
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência dos suportes La_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e Nb_2O_5 na hidrogenação do adipato de dimetila (ADM) para obtenção do 1,6-hexanodiol por catalisadores a base de rutênio na presença do promotor estanho. Reações de hidrogenação de ácidos e ésteres dicarboxílicos são tidas como complexas devido à possibilidade de ocorrência de inúmeros produtos relacionados a reações laterais. Geralmente, os processos industriais são conduzidos sob condições de pressão e temperatura de 150 atm e 250°C. Assim, torna-se interessante o desenvolvimento de catalisadores específicos e que atuem em condições mais brandas de processo. Os catalisadores foram preparados pelo método de co-impregnação, calcinados e reduzidos a 400°C. Os testes catalíticos foram realizados a 255°C e 50 atm. Os produtos da reação foram quantificados e identificados por CG e CG-MS.

Análises de difração de raios X (DRX) revelaram a titânia utilizada é da fase rutilo e, portanto menos suscetível ao efeito SMSI. Além disso, identificou-se a presença de $\text{La}(\text{OH})_3$ no óxido de lantânia, também evidenciada por análise termogravimétrica (TGA). Os testes catalíticos e as análises por redução a temperatura programada (TPR) revelam grande influência do suporte sobre a formação da fase ativa, assim como na redutibilidade das espécies metálicas, que foi atribuído a diferentes níveis de interação dos metais com os suportes. No sistema $\text{RuSn}/\text{La}_2\text{O}_3$, a interação metal-suporte prevaleceu, dificultando a redução dos metais, não favorecendo o desempenho do catalisador, que apresentou baixa atividade e seletividade ao diol (9,7%). Tal comportamento é explicado pela supressão da formação de espécies iônicas de Sn que contribuiriam na ativação da ligação $\text{C}=\text{O}$, além do possível recobrimento dos sítios metálicos não ativos de óxidos de estanho, diminuindo a taxa de hidrogenação. Nos sistemas RuSn/TiO_2 , os resultados indicam a criação de uma nova fase, possivelmente uma liga metálica, apresentando conversão de 51,5%, porém com seletividade ao diol de 19%. Já os catalisadores suportados em SiO_2 e Nb_2O_5 apresentaram seletividades ao diol bastante promissoras 59 e 50%, com conversões de 57 e 28%, respectivamente, indicando que as fases ativas criadas na interface metal-suporte são adequadas à hidrogenação do grupo éster no ADM. A presença de espécies positivamente carregadas de estanho atuando como sítios ácidos de Lewis pode ser considerada responsável pela interação com o oxigênio das carbonilas. Desse modo, verifica-se que um efeito sinérgico entre promotor e suporte é fundamental para contribuir com a produção do diol.

Palavras chaves: Hidrogenação, catalisadores suportados, diol, adipato de dimetila.

ABSTRACT

The present work evaluates the influence of RuSn catalyst supported on La_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 and Nb_2O_5 at dimethyl adipate (DMA) hydrogenation to obtain 1,6-hexanediol. Diols are obtained by the catalytic hydrogenation of dicarboxylic acids and their esters. The relative low polarity of carbonyl groups in such compounds and the possibility of a wide range of intermediate products formation reveal the reaction complexity. Commonly, the manufacturing diol processes require drastic conditions of pressure and temperature, about 240°C and 150 atm. The development of a more active catalyst under mild reaction conditions has been getting attention. The catalysts were prepared by impregnation method, calcined and reduced at 400°C . The reactions were carried out in liquid phase in a PARR high pressure reactor at 255°C and 50 atm. Samples were analysed by gas chromatography.

X-ray diffraction (XRD) indicates a rutile phase on titania that is less susceptible to SMSI effect. It also identified the presence of $\text{La}(\text{OH})_3$ in lanthanum oxide, by thermogravimetric analyses (TGA), too. Catalytic test and temperature programmed reduction (TPR) show great support influence on active phase formation, as well as on the reducibility of metallic species, which was attributed to different kinds of interaction among metals and support. To the RuSn/ La_2O_3 catalyst, the metal-support interaction is more important, difficulting the metal reduction at lower temperatures and the catalyst performance, that presented low activity and diol selectivity (9,7%). This behaviour is explained by suppression of ionic tin formation that could contribute to C=O bond activation, besides the possibility of recovering of metallic sites with not active tin oxides. The results with RuSn/ TiO_2 indicate the creation of a new phase, possibly a RuSn alloy, with conversion of 51,5%, but 19% of diol selectivity. On the other hand, the catalysts supported on SiO_2 and Nb_2O_5 show higher selectivities to diol, 59 and 50% and conversion of 57 and 28%, respectively, indicating that the new active phases formed at metal-support interface are able to hydrogenate the DMA ester group. The presence of positively charged tin species acting as Lewis acid sites could be considered as responsible for the carbonyl activation. It is also verified that a synergic effect between promoter and support is extremely important to the 1,6-hexanediol formation.

Key words: hydrogenation, supported catalysts, diol, dimethyl adipate.

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Esquema reacional da hidrogenação do adipato dimetila.	2
2.1	Mecanismo da hidrogenação catalítica de éster carboxílico por catalisador bimetálico (DESHPANDE <i>et al</i> , 1990).	9
3.1	Esquema do equipamento utilizado nos tratamentos térmicos.	23
3.2	Cromatograma dos produtos obtidos pela hidrogenação do adipato de dimetila.	32
4.1	Difratograma de raios-X do suporte La_2O_3 e do catalisador $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$.	34
4.2	Difratograma de raios-X dos catalisadores $\text{Ru/La}_2\text{O}_3$ e $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$.	35
4.3	Difratograma de raios-X do suporte TiO_2 e do catalisador RuSn/TiO_2 .	35
4.4	Difratograma de raios-X dos catalisadores Ru/SiO_2 e RuSn/SiO_2 .	37
4.5	Difratograma de raios-X do suporte SiO_2 e do catalisador RuSn/SiO_2 .	37
4.6	Difratograma de raios-X do suporte Nb_2O_5 e do catalisador $\text{RuSn/Nb}_2\text{O}_5$.	38
4.7	Perfil de redução dos sistemas $\text{Sn/La}_2\text{O}_3$; $\text{Sn/TiO}_2\text{-R}$; Sn/SiO_2 e $\text{Sn/Nb}_2\text{O}_5$.	41
4.8	Perfil de redução dos sistemas $\text{Ru/La}_2\text{O}_3$; $\text{Ru/TiO}_2\text{-R}$; Ru/SiO_2 e $\text{Ru/Nb}_2\text{O}_5$.	43
4.9	Consumo de H_2 versus temperatura dos sistemas La_2O_3 $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$; $\text{Ru/La}_2\text{O}_3$ e $\text{Sn/La}_2\text{O}_3$.	46
4.10	Efeito de decoração: Migração de espécies reduzidas (LaO_x) sobre o metal ativo.	47
4.11	Consumo de H_2 versus temperatura dos sistemas $\text{RuSn/TiO}_2\text{-R}$; $\text{Ru/TiO}_2\text{-R}$ e $\text{Sn/TiO}_2\text{-R}$.	48
4.12	Consumo de H_2 versus temperatura dos sistemas RuSn/SiO_2 ; Ru/SiO_2 e Sn/SiO_2 .	49
4.13	Consumo de H_2 versus temperatura dos sistemas Nb_2O_5 ; $\text{RuSn/Nb}_2\text{O}_5$; $\text{Ru/Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Sn/Nb}_2\text{O}_5$.	51
4.14	Termograma (TGA/DTG) do precursor hidratado $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	54
4.15	Termograma (TGA/DTG) do precursor hidratado $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	55
4.16	Termograma (TGA/DTG) do suporte La_2O_3 .	56
4.17	Termograma (TGA/DTG) do catalisador $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$.	57
4.18	Termograma (TGA/DTG) do catalisador $\text{RuSn/TiO}_2\text{-R}$.	58

4.19	Termograma (TGA/DTG) do catalisador RuSn/SiO ₂ .	59
4.20	Termograma (TGA/DTG) do catalisador RuSn/Nb ₂ O ₅ .	59
4.21	Micrografia do catalisador RuSn/La ₂ O ₃ .	61
4.22	Micrografia do catalisador RuSn/TiO ₂ -R.	61
4.23	Micrografia do catalisador RuSn/SiO ₂ .	62
4.24	Micrografia do catalisador RuSn/Nb ₂ O ₅ .	62
5.1	Concentração de adipato de dimetila por tempo pelos catalisadores bimetálicos.	63
5.2	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por SiO ₂ .	66
5.3	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para catalisadores monometálicos Ru/La ₂ O ₃ e Sn/La ₂ O ₃ e bimetálico RuSn/La ₂ O ₃ .	68
5.4	Esquema ilustrativo do encapsulamento de partículas de Ru por SnO _x .	68
5.5	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Ru/La ₂ O ₃ .	70
5.6	Esquema da formação do éster monometílico do ácido adípico a partir da hidrogenação do adipato de dimetila.	70
5.7	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Sn/La ₂ O ₃ .	71
5.8	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada RuSn/La ₂ O ₃ .	72
5.9	Esquema de formação do 1,6-hexanodiol pela hidrogenação do adipato de dimetila.	73
5.10	Formação da ε-caprolactona pela hidrogenação do ADM através do intermediário HHM.	73
5.11	Esquema geral da formação da ε-caprolactona pela hidrogenação do ADM.	74
5.12	Esquema de formação do 1-hexanol pela hidrogenação do 1,6-hexanodiol.	74
5.13	Esquema de formação do n-hexanol pela hidrogenação do 1,6-hexanodiol.	74
5.14	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para catalisadores	75

	monometálicos Ru/TiO ₂ -R e Sn/ TiO ₂ -R e bimetálico RuSn/TiO ₂ -R.	
5.15	Mecanismo proposto para hidrogenação da carboníla através de sítios Ti ⁿ⁺ em catalisadores Ru/TiO ₂ -R (MENDES <i>et al</i> , 2000).	76
5.16	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Ru/TiO ₂ -R.	78
5.17	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Sn/TiO ₂ -R.	78
5.18	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por RuSn/TiO ₂ -R.	79
5.19	Esquema de formação do 1,6-hexanodiol e 6-hidroxi-hexanoato de metila.	79
5.20	Esquema de formação do ácido hexanóico pela hidrogenação do adipato de dimetila.	80
5.21	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para catalisadores monometálicos Ru/SiO ₂ e Sn/SiO ₂ e bimetálico RuSn/SiO ₂ .	81
5.22	Esquema de formação do 6-hidroxi-hexanoato de metila pela hidrogenação do adipato de dimetila.	85
5.23	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Ru/SiO ₂ .	84
5.24	Esquema de formação do 1,6-hexanodiol pela hidrogenação do éter monometílico do ácido adípico.	84
5.25	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Sn/SiO ₂ .	85
5.26	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por RuSn/SiO ₂ .	86
5.27	Concentração dos produtos da hidrogenação do 1,6-hexanodiol em função do tempo catalisada por RuSn/SiO ₂ .	88
5.28	Concentração dos produtos da hidrogenação do éster monometílico do ácido adípico em função do tempo catalisada por RuSn/SiO ₂ .	88
5.29	Concentração dos produtos da hidrogenação da ε-caprolactona em função do tempo catalisada por RuSn/SiO ₂ .	89
5.30	Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para catalisadores	91

	monometálicos Ru/Nb ₂ O ₅ e Sn/Nb ₂ O ₅ e bimetálico RuSn/Nb ₂ O ₅ .	
5.31	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Ru/Nb ₂ O ₅ .	91
5.32	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Sn/Nb ₂ O ₅ .	92
5.33	Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por RuSn/Nb ₂ O ₅ .	93

ÍNDICE DE TABELAS

3.1	Coeficientes angulares e de correlação obtidas pelas curvas de calibração dos principais produtos a hidrogenação do adipato de dimetila.	32
4.1	Área superficial específica (A_S) e volume de poros (V_P) dos suportes.	39
4.2	Média da concentração real dos componentes principais dos catalisadores bimetalícos obtida por EDS.	60
5.1	Seletividade aos produtos formados na hidrogenação catalítica do adipato de dimetila após 15 h de reação.	65
5.2	Seletividade aos produtos formados na hidrogenação catalítica do adipato de dimetila por catalisadores suportados em La_2O_3 , após 15 h de reação.	69
5.3	Seletividade aos produtos formados na hidrogenação catalítica do adipato de dimetila por catalisadores suportados em TiO_2 -R, após 15 h de reação.	77
5.4	Seletividade aos produtos formados na hidrogenação catalítica do adipato de dimetila por catalisadores suportados em SiO_2 , após 15 horas de reação.	82
5.5	Seletividade aos produtos formados na hidrogenação catalítica do adipato de dimetila por catalisadores suportados em Nb_2O_5 , após 15 horas de reação.	90

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

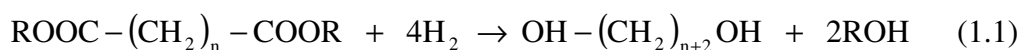
O desenvolvimento de catalisadores para processos nas mais diversas áreas da indústria química, principalmente da química fina e acadêmica tem sido de grande importância, especialmente no que se refere à busca de novos catalisadores específicos com alta atividade e seletividade para um determinado processo ou uma reação em particular.

A indústria química moderna é amplamente baseada em processos catalíticos e os catalisadores heterogêneos são usados em larga escala. Estima-se que cerca de 85% dos processos químicos industriais utilizam catalisadores que auxiliam em suas reações químicas (HAGEN, 2006) e para produções em escala industrial, catalisadores adequados são fundamentais.

A importância da obtenção dos dióis, produzidos pela BASF, BAYER e UBE, está no seu vasto uso como matéria-prima na produção de poliéster, poliuretanos, vernizes, adesivos, auxiliares têxteis, fragrâncias e na produção de polímeros biodegradáveis (TOBA *et al*, 1999). Em específico, o 1,6-hexanodiol é utilizado como intermediário na indústria química, com aplicações na síntese de vários polímeros e na química fina. Devido à sua configuração estrutural com duas hidroxilas localizadas terminalmente é muito usado na síntese de produtos disubstituídos. Seus principais usos estão na produção de poliéster, poliuretanos, adesivos entre outros, conferindo características como estabilidade hidrolítica, alta flexibilidade e boa aderência (www.basf.com).

Os dióis são produtos intermediários obtidos pela hidrogenação catalítica de ácidos ou ésteres dicarboxílicos que requerem hidrogenação seletiva, uma vez que a síntese desses álcoois segue uma reação bastante complexa, e existe a possibilidade de ocorrência de várias reações secundárias (SILVA *et al*, 2006). Alguns dos produtos intermediários como a ϵ -caprolactona também apresenta aplicação industrial como matéria prima na fabricação de poliésteres termoplásticos e o éster monometílico do ácido adípico é usado como matéria prima de lubrificantes e plastificantes na produção de PVC (ULLMANN, 1986).

A Equação 1.1 representa a reação química generalizada da hidrogenação de um éster dicarboxílico levando à formação de seu respectivo diol.



A Figura 1.1 mostra alguns dos possíveis produtos formados na hidrogenação do adipato de dimetila sendo eles: ϵ -caprolactona, oxepano, 1-hexanol, éster monometílico do ácido adípico e caproato de metila, o que torna clara a dificuldade em se aumentar a seletividade para a produção do 1,6-hexanodiol.

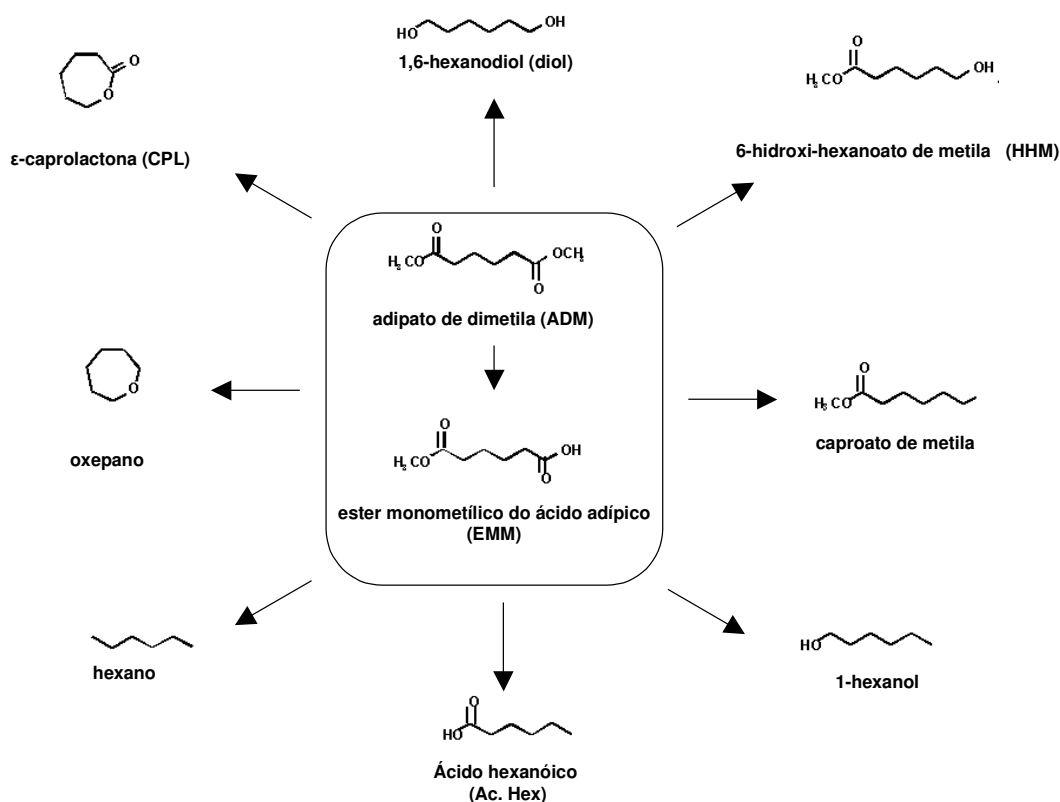


Figura 1.1. Esquema reacional da hidrogenação do adipato dimetila.

Os processos industriais para produção de dióis fazem uso de catalisadores constituídos por uma base de óxido cúprico ou cromato de cobre ou zinco (TUREK e TRIMM, 1994) ou ainda por dióxido de rutênio (CARNAHAN *et al*, 1955) e heptóxido de rutênio (BROADBENT *et al*, 1959). No entanto, os processos são conduzidos em condições de alta temperatura e pressão a fim

de obter uma produtividade aceitável. As condições de temperatura chegam a variar de 170 a 240°C e pressões em torno de 150 a 300 atm, sendo esse um dos fatores que encarecem o processo. Ainda, catalisadores como cromato de cobre são rapidamente lixiviados durante a reação e por isso seu uso industrial se torna difícil (TAHARA *et al*, 1997).

Dentro desse contexto, torna-se interessante obter um catalisador com atividade adequada e que apresente elevada seletividade à produção desses dióis a partir da hidrogenação de ésteres dicarboxílicos. Além de ser estável em condições de operação mais brandas; a catálise heterogênea pode ser uma alternativa bastante promissora.

Em geral, a hidrogenação de moléculas contendo o grupamento carbonílico é realizada na presença de catalisadores suportados à base de metais do grupo VIII: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ni e Co. No entanto, apesar da elevada atividade catalítica, o uso de catalisadores monometálicos à base desses metais não tem sido eficaz ao ataque seletivo da função carbonila dos ésteres e ácidos carboxílicos. Dentre estes metais o rutênio mostrou o melhor desempenho catalítico, no sentido de minimizar a ocorrência de reações laterais (SANTOS *et al*, 2004).

Uma vez que catalisadores metálicos convencionais não têm apresentado seletividade adequada a álcoois e dióis, vários sistemas catalíticos heterogêneos têm sido testados na hidrogenação seletiva de compostos que apresentam a função carbonila, fazendo-se uso de suportes inorgânicos e da adição de promotores ao catalisador.

Alguns trabalhos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LPDC) com diferentes metais ativos e promotores como a hidrogenação do ácido oléico sobre o catalisador impregnado de RuSn/TiO₂ (SANTOS *et al*, 2004) e sobre o sol-gel RuSn/Al₂O₃ (COSTA *et al*, 1999), a hidrogenação do aldeído cinâmico sobre PtFe/TiO₂ (SILVA *et al*, 1997), a hidrogenação do citral em presença de RhSn/TiO₂ (LOBÃO, 1999), RhSn/SiO₂ (COUPÉ, 1998) e Ru-Sn/TiO₂ (SILVA, 1999) e a hidrogenação do adipato de dimetila por RuSn/TiO₂ e RuSn/Al₂O₃ (SILVA, 2004), Pt e Pd (FIGUEIREDO *et al*, 2004), Pd, Pt, Rh e Ru/Al₂O₃ (SANTOS *et al*, 2004).

De um modo geral, constatou-se que a inserção de um segundo metal considerado inativo em reações de hidrogenação pode modificar a seletividade destes sistemas. Sendo que o estanho mostrou-se como o promotor mais promissor na produção de 1,6-hexanodiol a partir da hidrogenação do adipato de dimetila, enquanto os catalisadores monometálicos de Ru

conduziram à formação seletiva do éster monometílico do ácido adípico. Dessa forma, o desempenho do catalisador na produção de 1,6-hexanodiol foi atribuído à presença de óxidos de estanho na superfície catalítica. É verificado ainda, que o desempenho do catalisador também foi afetado pelo método de preparação do catalisador, pela razão metal/promotor e pela temperatura de calcinação e redução.

A interação entre o metal ativo disperso e o suporte pode influenciar fortemente as propriedades catalíticas e adsorptivas do catalisador. Entretanto, poucos são os suportes utilizados industrialmente, entre os mais usados estão a alumina, a sílica e o carvão (ERTL *et al*, 1999).

Levando-se em conta o vasto uso de dióis como matéria-prima, o presente trabalho tem o intuito de estudar a produção de 1,6-hexanodiol a partir da hidrogenação catalítica do éster adípico, foi realizado um estudo da atividade e seletividade de catalisadores de rutênio suportados em diferentes óxidos como titânia (TiO_2), lantânia (La_2O_3), sílica (SiO_2) e nióbia (Nb_2O_5), tendo o estanho como promotor na razão atômica Ru:Sn de 1:2, a qual foi considerada mais ativa na hidrogenação do adipato de dimetila por SILVA (2004). O método utilizado na preparação do catalisador foi o de co-impregnação, sendo este considerado mais adequado na hidrogenação do éster adípico por SANTOS *et al* (2004).

A seguir é apresentada uma breve revisão bibliográfica do assunto ressaltando a importância dos promotores e da influência dos suportes na atividade e seletividade de catalisadores, assim como o efeito do método de preparação e dos tratamentos térmicos empregados como temperatura de calcinação e redução.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Catálise heterogênea

O sucesso da indústria química deve-se grandemente a tecnologias aplicadas à catálise e ao desenvolvimento de novos catalisadores ou ao aperfeiçoamento de processos catalíticos já existentes.

A catálise envolve sistemas bastante complexos e por isso requer a interação de diversas áreas baseadas em diferentes ciências e práticas da engenharia. A catálise heterogênea é a mais comum em processos industriais por se adequar e tornar possíveis muitos tipos de processos, os quais sem o seu uso seriam inviáveis (HAGEN, 2006).

As reações envolvendo catalisadores heterogêneos ocorrem basicamente seguindo etapas de difusão e adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos. As etapas de uma reação catalítica em um catalisador heterogêneo de um modo geral seguem:

- Difusão do reagente através da camada limite da superfície do catalisador;
- Difusão do reagente dentro dos poros do catalisador;
- Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador;
- Reação química na superfície do catalisador;
- Dessorção dos produtos da superfície do catalisador;
- Difusão dos produtos para fora dos poros;
- Difusão dos produtos para a fase fluida da reação (do líquido ou do gás).

É certo que bons catalisadores devem apresentar elevada atividade, que conduz a tempos de reações mais curtos, operações sob condições mais brandas de reação e que também permitam pequenos volumes reacionais. No entanto, existe um fator tão importante quanto a atividade: a seletividade a uma dada reação.

A busca por catalisadores seletivos tornou-se um grande desafio às indústrias e tem sido alvo de interesse de muitos pesquisadores. Os catalisadores são normalmente desenvolvidos para processos específicos que requerem seletividade para uma determinada reação e condições reacionais. Assim, características desejáveis ao se desenvolver um catalisador industrial são:

- Alta atividade por unidade de volume reacional;
- Alta seletividade ao produto desejado com conversões adequadas;
- Estabilidade adequada;
- Possibilidade de regeneração do catalisador é desejável;
- Resistência mecânica.

A seletividade é fundamental para uma produção máxima e evitar a formação de produtos devido a reações laterais, facilitando ainda o processo de purificação do produto desejado. A seletividade é uma das características mais procuradas no desenvolvimento de novos catalisadores.

Grande parte dos catalisadores heterogêneos é composta por uma espécie cataliticamente ativa dispersa em um suporte supostamente inerte, sendo que a natureza do suporte e o método de aplicação da espécie ativa no suporte podem interferir tanto na atividade quanto na seletividade do catalisador (AUGUSTINE, 1996). No entanto, trabalhos recentes exploram cada vez mais a utilização de catalisadores bifuncionais, nos quais tanto a espécie ativa quanto sítios do suporte atuam na conversão desejada.

Nos itens 2.3 e 2.4 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre investigações associadas às influências de aditivos e dos suportes em catalisadores heterogêneos, respectivamente.

2.2 Hidrogenação de ácidos carboxílicos e seus ésteres

Os dióis são álcoois di-substituídos obtidos a partir da hidrogenação de ésteres e ácidos dicarboxílicos, no entanto a reatividade da carbonila nesses compostos segue a seguinte ordem de reatividade: aldeídos > ésteres > ácidos carboxílicos, de acordo com a suscetibilidade ao ataque

nucleofílico. Assim, a hidrogenação de compostos carbonílicos, especialmente ésteres, pode envolver complicações como a natureza polar da ligação C=O a qual é fracamente polarizável e tornam os ésteres menos reativos. Além disso, a presença do grupo alquila do éster adjacente à carbonila pode causar impedimento estérico. Essa característica torna a reação complexa e causa mudanças na seletividade e atividade dos catalisadores compostos por metais de transição nas reações de hidrogenação de compostos carbonílicos e que também justificam as altas pressões utilizadas nesses processos de hidrogenação. A produção de dióis em condições mais brandas de reação requer catalisadores mais ativos.

A reação de hidrogenação de ésteres é também chamada de hidrogenólise, pois para haver a adição do hidrogênio é necessário que haja primeiramente o rompimento da ligação C–O ou O–R do éster.

2.2.1 Catalisadores monometálicos

Os catalisadores mais usados na hidrogenação do grupo C=O livres ou conjugados são os metais do grupo VIII (Os, Ir, Pt, Ru, Rh), sendo que estes podem ser apresentados pela seguinte ordem de seletividade quanto a hidrogenação da ligação C=O em aldeídos α,β -insaturados segundo PONEC (1997): Os~Ir > Pt > Ru > Rh. Contudo, nos catalisadores metálicos não promovidos ou monometálicos, essa seletividade é geralmente baixa e tanto a atividade quanto a seletividade podem ser influenciadas pelo suporte usado e pela adição de um segundo metal.

De acordo com resultados apresentados por SANTOS *et al* (2004), que estudaram os catalisadores monometálicos de Pd, Rh, Pt e Ru suportados em alumina, o catalisador a base de rutênio foi o que apresentou melhor atividade na hidrogenação do adipato de dimetila atingindo cerca de 80% de conversão. No entanto, nenhum deles levou à formação do 1,6-hexanodiol, nem mesmo o sistema Ru/Al₂O₃.

Entretanto, os catalisadores à base de Pt, Pd e Rh produziram maior quantidade de produtos indesejáveis como álcoois e hidrocarbonetos em relação ao catalisador a base de rutênio que apresentou uma gama menor de produtos e seletividade à formação do éster monometílico do

ácido adípico (70%). Foi proposto que nesse sistema os sítios metálicos são responsáveis pelo rompimento seletivo da ligação O-CH₃ do grupamento éster (SANTOS *et al*, 2004).

Baseando-se nesse e outros resultados envolvendo hidrogenação da carbonila no adipato de dimetila como em FIGUEIREDO *et al* (2004 e 2005) ao estudarem catalisadores Pd/Al₂O₃, Pd/TiO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/TiO₂, optou-se pelo uso do rutênio para investigação de seu comportamento suportado em diferentes óxidos nesse trabalho.

2.3 Efeito dos aditivos

Em geral, catalisadores bimetálicos quando comparados aos seus respectivos catalisadores monometálicos têm apresentado melhores resultados na hidrogenação de ácidos e ésteres carboxílicos.

Substâncias adicionadas ao catalisador podem ter influência significativa na atividade do catalisador e na seletividade da reação. A modificação do catalisador pela adição de um aditivo pode ocorrer por alteração do caráter eletrônico, estrutura geométrica, ou até mesmo bloquear os sítios ativos da superfície do catalisador.

Os promotores estruturais podem aumentar a seletividade por influenciar a superfície do catalisador diminuindo o número de reações possíveis das moléculas adsorvidas e favorecendo a reação do curso dominante. Já os promotores eletrônicos se dispersam na fase ativa e interferem em seu caráter eletrônico podendo aumentar sua seletividade por estabilizar átomos de superfície em certos estados de valência (HAGEN, 2006).

Os promotores texturais inibem o crescimento das partículas do catalisador que formam estruturas menos ativas do catalisador durante a reação, prevenindo a perda de superfície ativa por sinterização e aumenta a estabilidade térmica do catalisador (HAGEN, 2006).

Para o caso particular do Sn como aditivo, o conceito geralmente aceito que descreve o desempenho do promotor na produção de álcoois a partir de compostos carbonílicos são as espécies de Snⁿ⁺. Tal modelo é baseado na ativação da ligação C=O através de interação do estanho iônico com oxigênio da carbonila, facilitando a transferência de hidrogênio de um sítio

de rutênio adjacente ou favorecendo a adsorção da ligação C=O do éster (GALLEZOT e RICHARD, 1998 e POUILLOUX *et al*, 1998).

A Figura 2.1 representa um mecanismo da formação de álcoois a partir de ésteres carboxílicos proposto por DESHPANDE *et al* (1990), envolvendo a formação de carbocátion estável convertido a aldeído após eliminação espontânea do grupo O-CH₃, o qual é rapidamente convertido a álcool por hidrogenação catalítica.

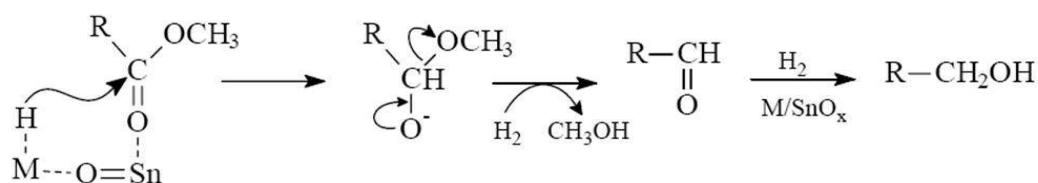


Figura 2.1. Mecanismo da hidrogenação catalítica de éster carboxílico por catalisador bimetalico (DESHPANDE *et al*, 1990).

Os efeitos do estanho como promotor têm sido amplamente discutidos para compostos contendo a ligação C=O, especialmente em compostos insaturados. A seguir são apresentados alguns casos onde o estanho se destaca como promotor sendo seletivo para a hidrogenação da ligação C=O em compostos insaturados, preservando-se a ligação C=C.

MENDES *et al* (2003) investigaram o comportamento do sistema RuSn suportado em titânia preparados pelo processo de co-precipitação em solução etanólica de cloreto de rutênio e estanho com o objetivo da hidrogenação de citral. Os testes catalíticos foram conduzidos a 126°C e a pressão de hidrogênio de 50 atm. Os autores mostram que a presença de estanho muda consideravelmente o desempenho catalítico na hidrogenação do citral, neste caso, aumentando a seletividade à hidrogenação da ligação C=O em relação à olefina. COSTA *et al* (1999) e MENDES *et al* (2001), em sistemas catalíticos bimetalicos contendo RuSn também obtêm sucesso na redução de grupos carbonilas de ácidos graxos, associado a presença de espécies iônicas de estanho.

GALVAGNO *et al* (1989) verificaram que a presença dos aditivos Co, Fe (II), Fe(III), Sn e Ge na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico modificam o comportamento catalítico de catalisadores de Pt. Esse comportamento foi atribuído à polarização da ligação C=O por sítios de Lewis. Segundo os autores, a adição de um promotor modifica o caminho da reação, ativando a carbonila do substrato (aldeído) através da polarização da carbonila e pela diminuição da atividade catalítica diminuindo o acesso aos sítios do metal ativo (Pt). Em GALVAGNO *et al* (1993) o mesmo comportamento é observado para catalisadores de rutênio suportados em carvão.

Em relação ao uso de precursores clorados do promotor, TAHARA *et al* (1996) relatam que catalisadores preparados por precursores orgânometálicos de estanho ((Bu₃Sn)₂O), Sn(OEt)₄) apresentaram atividade em torno de 70 a 80% para catalisadores não calcinados na hidrogenação do dimetil éster do ácido 1,4-ciclohexanóico, enquanto que para o uso de SnCl₂ a conversão foi praticamente zero, atribuída a presença de íons cloro como causador do envenenamento do rutênio. Na seqüência de seus estudos TAHARA *et al* (1997) atribuem tais resultados ao fato do estanho não poder ser reduzido a um estado de valência baixo na presença de cloro não contribuindo com a atividade do catalisador. Em acordo, estão resultados apresentados por NISHIYAMA *et al* (1991) que verificou dificuldade da redução de estanho com o uso de precursores clorados e que espécies de estanho com baixo número de valência favoreceram a hidrogenação da ligação C=O em crotonaldeído por catalisadores Rh-Sn. No entanto, compostos orgânicos de estanho possuem elevada toxicidade e por isso não são adequados para uso industrial (TAHARA *et al*, 1996).

NERI *et al* (1994) também atribuíram o aumento da seletividade da ligação C=O em aldeídos α,β -insaturados à presença de íons estanho e sua afinidade ao oxigênio em catalisador RuSn/C, assim como KLUSON e CERVANY (1995) que ainda sugerem que em catalisadores RuSn suportados, o promotor aumenta a superfície metálica atuando como um espaçador devido a diferença entre os raios atômicos do promotor e do metal ativo. Sugere também que a interação do Ru⁰ com espécies SnO e SnO₂ aumentaria a dispersão do metal.

Trabalhos anteriores relativos à ação do promotor na hidrogenação do adipato de dimetila descrevem resultados adequados quanto ao uso do estanho como promotor. Neste caso a seletividade refere-se à formação de um dado produto em particular. SILVA *et al* (2006)

concluíram em estudos sobre a hidrogenação do adipato de dimetila, que a presença de estanho foi essencial para promover e alterar a seletividade química do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. No catalisador monometálico os sítios de rutênio levaram a formação do éster monometílico pelo rompimento da ligação $\text{O}-\text{CH}_3$. Adicionando estanho, o catalisador levou a formação de 1,6-hexanodiol. O melhor desempenho foi sido atribuído à presença de sítios ácidos de Lewis, Sn^{n+} , na superfície do catalisador. Segundo os autores, a presença de estanho no catalisador de rutênio levou a uma queda relativamente pequena na atividade catalítica. Tal efeito foi explicado pelo bloqueio de parte dos sítios superficiais de rutênio por moléculas de estanho, as quais não adsorvem o hidrogênio molecular dos átomos de rutênio adjacentes. Os autores realizaram testes com catalisador $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e verificaram que este exibe baixa atividade para a reação de hidrogenação em estudo, atingindo 16% após 10 h de reação e formação de ϵ -caprolactona sugerindo que esta não depende de sítios metálicos para sua formação, podendo ser proveniente da esterificação intramolecular do adipato de dimetila, uma etapa decorrente da presença de espécies ácidas no meio reacional. Concluíram que os sítios ativos nesse catalisador seriam os sítios ácidos de Lewis da alumina. O catalisador bimetálico suportado em alumina também demonstrou ser apropriado para a produção de 1,6-hexanodiol a partir do éster adípico, sendo que espécies de óxido de estanho presentes não são os únicos responsáveis pela formação de sítios cataliticamente ativos, mas o método de preparação também é um fator extremamente importante e determinante para a localização de espécies SnO_x que gerariam os sítios seletivos RuSnO_x .

SANTOS *et al* (2004) investigaram a hidrogenação do éster adípico frente a catalisadores bimetálicos suportados em Al_2O_3 . Os estudos foram conduzidos a 255°C e 50 atm. O rutênio foi considerado o metal mais ativo e seletivo na hidrogenação da ligação $\text{O}-\text{CH}_3$ do grupamento éster levando à formação do éster monometílico sem a formação de 1,6-hexanodiol. Os metais Fe, Sn, Co, Cu e Zn ao catalisador foram investigados como promotores para o catalisador de rutênio. A adição do segundo metal causou diminuição da atividade catalítica em relação ao catalisador monometálico ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$) sendo que os sistemas contendo Cu e Zn este comportamento foi bastante acentuado. Os autores sugerem que essa tendência esta relacionada a perda da área superficial ativa devido ao recobrimento da superfície do metal por óxidos metálicos não ativos do aditivo ou devido a formação de uma fase bimetálica sem atividade, como por exemplo uma liga metálica. A formação do 1,6-hexanodiol foi observada apenas com a

adição de Co, Zn e Sn. No entanto, o sistema RuSn/Al₂O₃ foi o que apresentou resultados de seletividade ao 1,6-hexanodiol mais apreciáveis, cerca de 49% e o mais efetivo atingindo conversão total do adipato de dimetila após 20 h de reação. Essa mudança de comportamento evidencia a mudança na superfície dos sítios metálicos devido à adição de um segundo metal.

De acordo com esses e outros resultados onde o estanho destaca-se como promotor na hidrogenação seletiva da ligação C=O, optou-se por investigá-lo no sistema RuSn suportado em diferentes suportes.

2.4 Efeito do suporte

Catalisadores suportados consistem na deposição de uma ou mais espécies cataliticamente ativas sobre um suporte. Normalmente, a síntese de catalisadores suportados ocorre em uma série de etapas sucessivas que inclui a deposição do metal de transição sobre o suporte, a partir de uma solução de seu sal, podendo esta etapa se dar por diferentes métodos (precipitação, co-precipitação e sol-gel). Em sequência seguem-se as etapas de secagem, calcinação e, eventualmente, redução do sólido formado.

Dentre as funções de um suporte estão a fixação da substância ativa e a atribuição de maior estabilidade ao componente ativo como resistência a tratamentos térmicos evitando a formação de espécies normalmente inativas como oligômeros das espécies oxo-metal. Catalisadores suportados apresentam também maior facilidade no manuseio e adequação para usos em reatores de leito fixo ou fluidizado. Além disso, o processo de deposição da espécie ativa em suportes pode permitir também a recuperação e reciclagem do catalisador em alguns casos.

Uma das mais importantes funções do suporte é favorecer a formação de partículas pequenas e altamente dispersas da substância ativa, aumentando a área superficial específica da substância ativa, pois espera-se que isso provoque um aumento na atividade do catalisador, já que é na superfície que ocorre a interação do catalisador com os reagentes. No entanto, é bom ter em mente que essa relação deve não ser linear, uma vez que a taxa da reação é por vezes fortemente dependente da estrutura da superfície catalítica. Contudo, é necessário cautela já que em muitas

reações a seletividade diminui quando a superfície catalítica aumenta (HAGEN, 2006) sendo possível obter-se bons resultados com o uso de catalisadores com baixas áreas superficiais.

Além de um possível aumento na atividade do catalisador, em se tratando de catalisadores de metais nobres como Re, Rh, Ru e Pt, a obtenção de partículas metálicas pequenas e com boa dispersão na superfície do suporte implica em uma utilização catalítica do metal bem mais efetiva possibilitando o uso de uma pequena quantidade no metal no catalisador. Neste caso, o metal ativo irá constituir apenas uma pequena fração da massa total do catalisador gerando um grande benefício econômico e tornando o uso de suportes na catálise heterogênea bastante promissor.

Em catalisadores metálicos suportados, o suporte não atua somente na dispersão do metal, há também interações metal-suporte devido a propriedades físicas e químicas de ambos. Pode haver, por exemplo, transferência de elétrons para formação das ligações químicas, podendo haver forças de interação do tipo Van de Waals, formação de espécies reduzidas do suporte na superfície do metal ou a formação de novas fases na superfície. A interação entre o suporte e o metal disperso pode influenciar fortemente as propriedades catalíticas e adsorptivas do catalisador, não sendo função apenas da natureza dos compostos envolvidos, mas também do método empregado para suportar o metal como a etapa do tratamento térmico (TOBA *et al*, 1999).

TAUSTER *et al* (1978) originalmente atribuíram as interações metal-suporte a fatores eletrônicos, como a transferência eletrônica entre o metal e o suporte. Fatores geométricos e estruturais também têm sido considerados responsáveis pela interação entre as fases, uma vez que podem ser alteradas a morfologia e o tamanho das partículas.

De acordo com GUIMARÃES (1991) a função do suporte é de natureza física e a dispersão do metal independe da interação entre o metal e o suporte. Mas o contato íntimo entre eles pode levar a algum tipo de interação entre as fases. Muitos trabalhos sobre catalisadores suportados têm buscado explicar os tipos de interações entre o metal e o suporte e seus efeitos.

Alguns tipos de interação metal-suporte conhecidos foram listadas por BURCH (1988) em uma revisão sobre o assunto: alta dispersão metálica; alteração da morfologia das partículas; spillover do metal para o suporte; spillover do suporte para o metal; contaminação do metal pelo

suporte; efeitos interfaciais; modificação da atividade catalítica do suporte pelo metal; modificação da atividade catalítica do metal pelo suporte.

Observa-se que alguns dos itens descritos envolvem o suporte como participante ativo da reação e outros onde ele interfere diretamente na espécie ativa ou a criação de novos sítios ativos na interface metal-suporte, modificando as propriedades do catalisador.

A estrutura do poro pode também influenciar o papel da substância ativa, uma vez que o curso da reação é fortemente dependente da taxa de difusão dos reagentes nos poros. Além disso, o tamanho dos poros ou da superfície do suporte pode limitar a concentração do metal. Assim, na escolha do suporte ressalta-se a importância de se avaliar algumas características intrínsecas aos diversos materiais como, por exemplo, a área superficial, a porosidade e as resistências mecânica e química nas condições de operação. Diversos são os materiais inorgânicos que, atendendo a esses requisitos, podem ser usados na preparação de catalisadores. Entretanto, apesar de toda a gama de sólidos disponíveis, na prática somente três têm sido utilizados industrialmente, a alumina, a sílica e o carvão (ERTL *et al*, 1999).

O uso de catalisadores suportados visa principalmente diminuir seu custo e explorar as potencialidades das possíveis interações metal-suporte. Além disso, é possível utilizar um suporte que possua características favoráveis a obtenção do produto de interesse da reação catalítica. Neste sentido, vários trabalhos têm sido feitos com diferentes suportes como objeto de pesquisa tais como, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , carvão ativo e outros.

SILVA *et al* (1997) investigaram o efeito na interação metal-suporte na hidrogenação do cinamaldeído ao seu respectivo álcool em catalisadores bimetálicos de platina suportados em TiO_2 . Concluíram que a influência do suporte está presente não apenas durante a reação, mas também durante a etapa de preparação do catalisador podendo interferir no tamanho das partículas metálicas e logo na atividade do catalisador. O efeito positivo do suporte nos catalisadores de Pt e PtFe estudados foi atribuído a uma transferência eletrônica da titânia para os átomos de Pt, acompanhadas do efeito doador de elétrons também apresentado pelos átomos de Fe. Já para o sistema PtSn os autores atribuem que o efeito positivo do suporte pode ter sido cancelado devido a presença de espécies de estanho que não foram reduzidas permanecendo no estado de óxido misto, tendo seu efeito predominante sobre o efeito do suporte.

Catalisadores heterogêneos de metais nobres como Pt, Ru, Rh e Pd para hidrogenação seletiva de aldeídos insaturados têm sua performance melhorada através do uso de suportes redutíveis como TiO_2 , WO_3 e MoO_3 . Tal comportamento está associado, segundo TAUSTER (1987), ao efeito SMSI (“*strong metal support interaction*”) que descreve a influência do suporte TiO_2 quanto às propriedades de quimissorção dos metais do grupo VIII induzidos pela alta temperatura de redução. Já KASPAR *et al* (1992) descreveram que o efeito do suporte estaria associado à migração de TiO_x reduzido sobre a superfície metálica com formação simultânea de sítios na interface metal-suporte que ativariam as ligações $\text{C}=\text{O}$ por interação com o átomo de oxigênio.

2.4.1 Efeito SMSI (“*Strong Metal Support Interaction*”)

Nos últimos anos, o conceito da forte interação entre metal e suporte, SMSI, tem ganhado considerável importância, uma vez verificado que a natureza do suporte pode provocar mudanças no desempenho do catalisador.

A questão foi levantada em 1978 para explicar algumas particularidades na quimissorção de H_2 e CO em catalisadores de metais do grupo VIII suportados em TiO_2 . TAUSTER *et al* (1978) ao estudarem o efeito da temperatura de redução em TiO_2 observaram significantes alterações nos experimentos de quimissorção. Desde então, o efeito SMSI foi bastante investigado sobre metais do grupo VIII suportados em TiO_2 . Os catalisadores submetidos a altas temperaturas de redução com H_2 (400°C) tiveram suas capacidades de quimissorção para H_2 , CO e NO reduzidas. Esse efeito pôde também ser observado em sínteses químicas, onde o uso do suporte TiO_2 mostrou influenciar consideravelmente a atividade e seletividade na hidrogenação do CO . O efeito foi então caracterizado pela migração de espécies reduzidas do suporte com propriedades redutíveis para a superfície da fase metálica ativa, fenômeno que ocorreria após a submissão do óxido à redução em alta temperatura. Essa migração diminui a superfície metálica disponível e inicia a formação da interface metal-suporte, podendo ser responsável pela diferença na reatividade do catalisador. Tal efeito é encontrado na literatura como “decoração” das partículas do metal ativo e o fenômeno SMSI é considerado ocorrer somente na interface do suporte com o metal e (HALLER e RESASCO, 1989).

Tanto TAUSTER *et al* (1978) como VANNICE e GARTEN (1980) atribuíram a diminuição da capacidade adsorptiva de H_2 dos catalisadores suportados por óxidos redutíveis não devido à sinterização do material, mas sim a uma forte interação metal-suporte. Existem várias origens possíveis para esta interação, inclui-se estabilização de faces do cristal metálico e transferência de elétrons entre as partículas metálicas do suporte. De forma geral, a redução em temperaturas elevadas pode criar sítios receptores de elétrons na TiO_2 devido a sua possível redução para Ti_4O_7 catalisada pela presença de rutênio. Assim, segundo VANNICE e GARTEN (1980) esses sítios podem interagir com o metal disperso no suporte reduzindo a concentração de elétrons “d” nos cristalinos metálicos.

No entanto, o efeito SMSI não ocorre somente sobre TiO_2 , mas pode se fazer presente em vários outros óxidos redutíveis como Al_2O_3 (quando contiver uma pequena quantidade de S), MnO , V_2O_5 , Nb_2O_5 , La_2O_3 e CeO_2 (UCHIJIMA, 1996).

Esse efeito é de grande interesse na catálise, pois pode alterar as características do catalisador, principalmente se a reação catalítica envolvida for sensível à estrutura como a hidrogenólise de hidrocarbonetos.

2.4.2 Catalisadores suportados

A titânia pode ocorrer naturalmente sob três formas: anatase, rutilo e a menos comum, a brookita. As formas dependerão da temperatura e do método de preparação usado. Quando calcinado a baixa temperatura, o precursor de titânio dá origem à forma anatase. Já quando calcinado a temperaturas altas observa-se a forma rutilo, que é mais estável termicamente. No entanto, a forma anatase é bastante estável em temperaturas normalmente utilizadas na catálise e a mais utilizada como suporte, o qual vem apresentando bons resultados. Essa preferência na catálise e em outras aplicações da anatase está em parte associada à maior área superficial apresentada em relação ao rutilo. A anatase preparada por hidrólise do $TiCl_4$ apresenta áreas próximas a $40-80\ m^2\ g^{-1}$ com diâmetro de poros por volta de 50 nm. A anatase preparada por hidrólise aquosa apresenta área superficial um pouco menor. Existem métodos de preparação

onde a área da titânia pode ultrapassar uma média de área superficial de $190\text{-}200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e uma média de diâmetros de poro de $10\text{-}20\text{ nm}$ (AUGUSTINE, 1996).

Uma grande diferença da titânia como suporte de catalisadores em relação à alumina, por exemplo, é que espécies Ti^{4+} podem ser rapidamente convertidas a Ti^{3+} na presença de agentes redutores, como o hidrogênio adsorvido na superfície do metal ativo. Pode ocorrer também *spillover* desse hidrogênio no suporte e reduzir as espécies Ti^{4+} . Essa redução causa mudanças significantes no caráter do suporte com efeitos na atividade catalítica como discutido no item sobre a forte interação metal-suporte SMSI.

A titânia pode conferir contribuições favoráveis nas propriedades adsorptivas de vários componentes metálicos, quando estes estão dispersos sobre sua superfície e este comportamento tem sido atribuído a uma forte interação metal-suporte (REYES *et al*, 2002 e SANTOS *et al*, 2009).

VANNICE *et al* (1989) ao estudarem catalisadores monometálicos de Pt suportados em TiO_2 , Al_2O_3 e SiO_2 na hidrogenação do crotonaldeído observaram um aumento na seletividade conforme o aumento da temperatura de redução no catalisador de TiO_2 que foi atribuído à ativação da ligação C=O envolvendo espécies Ti^{3+} ou Ti^{2+} na interface metal-suporte, enquanto que para os outros dois suportes não houve a formação de álcoois insaturados.

A lantânia também se caracteriza como um óxido redutível, assim como TiO_2 , porém é pouco investigado quanto ao seu comportamento como suporte em reações de hidrogenação de compostos carbonílicos.

Devido à alta estabilidade dos cátions trivalentes dos elementos terras raras em geral, a estequiometria dos óxidos lantanídeos pode ser descrita genericamente como M_2O_3 , com exceção do CeO_2 devido a configuração eletrônica mais favorável do íon Ce^{4+} .

Uma das características mais importantes dos óxidos lantanídeos em catálise é a sua basicidade, sendo o La_2O_3 o mais básico dos óxidos lantanídeos (SCIRÈ *et al*, 2002) o que está diretamente relacionado ao raio dos cátions dentro da série dos lantanídeos.

A sílica é um dos óxidos mais abundantes encontrados na crosta terrestre. Pode existir em formas cristalinas, embora seja encontrado mais comumente na forma amorfa. A sílica é

caracterizada por apresentar resistência mecânica e elevada estabilidade térmica. É também insolúvel em água e em qualquer ácido, com exceção do ácido fluorídrico. Além disso, é um dos óxidos mais utilizados como suporte na catalise heterogênea e se caracteriza principalmente por não ser um óxido redutível. Logo, supõe-se que o efeito SMSI que muitas vezes pode também ser considerado prejudicial ao desempenho do catalisador não ocorra.

Já SHEN *et al* (2000) avaliou a influência do suporte, entre eles a SiO_2 , em catalisadores de Pd na hidrogenação de CO. A sílica favoreceu a formação de metanol com alta seletividade, porém com baixas conversões de CO. Por meio de análise de TPR (Redução à temperatura programada) e TPD (Dessorção à temperatura programada) observou-se que houve pouca ou nenhuma interação entre o Pd e a sílica.

Embora a sílica tenha sido bastante usada como suporte em catalisadores metálicos e bimetalícos na hidrogenação de aldeídos, ácidos e ésteres carboxílicos, efeito desse suporte na atividade e seletividade dessas reações não é muito discutido.

A nióbia não ocorre na natureza em seu estado livre, mas sim normalmente com tântalo presente no mineral $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{M}_2\text{O}_6$, onde $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$. Sua abundância na Terra é de aproximadamente 20 ppm, sendo que o Brasil é um dos maiores produtores com 60% da produção mundial, seguido por Canadá, Nigéria e Zaire (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

A nióbia possui uma estrutura que apresenta um considerável polimorfismo, que envolve unidades básicas na forma de um octaedro NbO_6 ligado pelas bordas ou esquinas, células unitárias. Quando submetida a altas temperaturas de redução (800 - 1300°C) a nióbia torna-se o dióxido NbO_2 caracterizado pela cor preto azulado e estrutura rutilo distorcida e diamagnética e esta redução é reversível (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Ocasionalmente as estruturas NbO_7 e NbO_8 podem ser observadas em compostos de nióbia, todavia, geralmente possuem estruturas coordenadas octaédricas NbO_6 .

De acordo com JEHNG e WACHS (1990), os octaedros NbO_6 altamente distorcidos, possuem ligações $\text{Nb}=\text{O}$ que são associadas aos sítios de Lewis. Já os grupos NbO_7 e NbO_8 possuem ligações $\text{Nb}-\text{O}$ que são associadas aos sítios de Brönsted. Já o óxido de nióbio hidratado

($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) apresenta tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Brönsted, que ao contrário dos sítios de Lewis, diminuem em alta temperaturas (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

As aplicações da nióbia em diversos processos catalíticos podem ser encontradas. Como suporte de catalisadores metálicos como Ru, Rh, Pt, Re entre outros e também como promotores, neste caso interagindo com outros metais (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

A nióbia é um óxido redutível sujeito a forte interação metal suporte SMSI, e a migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície das partículas do metal ativo pode alterar a atividade e seletividade do catalisador pela possibilidade de bloquear alguns sítios ativos indesejáveis e bloquear algumas reações sensíveis a estrutura do catalisador podendo suprimir a formação de alguns produtos.

UCHIJIMA (1996) verificou a presença do efeito SMSI em catalisadores monometálicos Rh/ Nb_2O_5 , onde observou uma drástica supressão na atividade de hidrogenólise que foi atribuída à migração das espécies NbO_x para a superfície de Rh. Os autores concluíram ainda, que a interação entre Rh e NbO_x depende das condições como o método de preparação, razão atômica e temperatura de calcinação. O efeito SMSI é evidente após calcinação a 700°C e apenas uma pequena interação entre Rh e Nb_2O_5 ocorre após calcinação a baixa temperatura.

TANABE (1990) estudou o óxido de nióbia como suporte de diversos catalisadores metálicos em reações como a produção de hidrocarbonetos a partir de CO e H_2 por Rh/ Nb_2O_5 que apresentou maior atividade e seletividade a hidrocarbonetos de peso molecular maiores quando comparado ao convencional Rh/ Al_2O_3 . Na formação de olefinas, TANABE (1990) identificou o catalisador de Ni suportado em Nb_2O_5 (Ni/ Nb_2O_5) como mais seletivo do que quando suportado em SiO_2 , explicada pela ocorrência do efeito SMSI.

HOFFER e GUCZI (1991) estudaram catalisadores de metais nobres suportados em nióbia e verificaram que o Nb_2O_5 quando puro não se reduz facilmente; no entanto, quando na presença de metais nobres, a formação do sub-óxido de nióbio (NbO_x) ocorre com maior facilidade migrando para a superfície metálica proporcionando o efeito SMSI, havendo a supressão da quimissorção de H_2 e diminuição da hidrogenólise do CO após redução a alta temperatura.

2.5 Efeito do método de preparação do catalisador e do tratamento térmico

Os efeitos do método de preparação do catalisador e do tratamento térmico empregado como calcinação e temperatura de redução variam de acordo com a natureza do metal ativo e do precursor e das propriedades do suporte utilizado.

COUPÉ (1998) realizou um estudo comparativo de catalisadores RhSn suportados em SiO₂ preparados por diferentes métodos na hidrogenação das ligações C=C e C=O do citral verificou interferência do método de preparação do catalisador na atividade do catalisador.

RIGUETO *et al* (2007) avaliou o desempenho do catalisador bimetálico RuSn suportado em SiO₂ na hidrogenação de aldeídos insaturados e verificou que o catalisador pode ser ativo na hidrogenação da carbonila e que a seletividade varia de acordo com razão Ru/Sn empregada. No entanto não é investigado o papel do suporte nessas reações.

Como descrito por SILVA *et al* (2006) os métodos de preparação do catalisador RuSn/Al₂O₃ na hidrogenação do adipato de dimetila e os parâmetros de pré-tratamento térmico como calcinação e redução interferem no desempenho catalítico. Os métodos de preparação investigados foram o sol-gel e o método de co-impregnação. Os autores verificaram a produção de 1,6-hexanodiol somente no catalisador preparado pelo método de co-impregnação e reduzido a temperatura de 400°C, atingindo seletividade ao 1,6-hexanodiol de 49%. Verifica-se que a presença de estanho essencial a seletividade química do catalisador pela formação dos sítios seletivos Ru-SnO_x são determinadas pelo método de preparação do catalisador. Testes de XPS (Espectroscopia Fotoelétrica de Raios X) mostraram que a composição nos catalisadores preparados pelo método de co-impregnação apresentava maior enriquecimento da superfície por espécies de estanho. Já em elevadas temperaturas de calcinação a concentração de estanho na superfície cai significativamente. Esse comportamento foi atribuído à melhora na mobilidade do óxido de estanho a altas temperaturas favorecendo sua dispersão, podendo o óxido ser inserido dentro da estrutura do suporte alumina. Já os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentaram uma tendência distinta na formação dos produtos, indicando maior o rompimento da ligação O-CH₃.

Em acordo com SILVA *et al* (2006), os resultados envolvendo os catalisadores bimetálicos realizados por SANTOS *et al* (2004) mostraram que o método de preparação dos catalisadores influencia profundamente no desempenho do catalisador, principalmente em sua seletividade química. Os catalisadores RuSn/Al₂O₃ preparados por co-impregnação e sol-gel e submetidos a diferentes tratamentos térmicos apresentaram uma distribuição na formação dos produtos bastante distinta, evidenciando a influência do método de preparação. Na aplicação dos catalisadores preparados pelos diferentes métodos na hidrogenação do adipato de dimetila, a formação de 1,6-hexanodiol não pode ser igualmente identificada para dois catalisadores. Essa diferença no desempenho do catalisador foi atribuída à localização das espécies na superfície do catalisador.

Dessa forma, verifica-se que a aplicação de um método de preparação adequado é fundamental na obtenção de um catalisador seletivo a uma determinada reação. De acordo com esses resultados a co-impregnação dos precursores metálicos foi mais efetiva, sendo, portanto, aplicado no preparo dos catalisadores neste trabalho.

A razão promotor/metal ativo é um fator que também influencia a atividade catalítica, sendo verificado na literatura que a inserção de pequena quantidade de estanho é suficiente para provocar a diminuição dessa atividade. Todavia, SILVA (2004) através de um estudo da influência da razão Sn/Ru identificou o sistema com razão Sn/Ru igual a 2 como sendo o único sistema bimetálico que apresentou maior atividade do que o sistema monometálico suportados em alumina e titânia. Desse modo, essa razão foi escolhida para a preparação dos catalisadores neste trabalho. Além disso, a influência de alguns outros fatores como o suporte e a razão entre metal e promotor no estado de oxidação do estanho têm sido abordados na literatura, porém com certograu de incerteza.

CAPÍTULO 3

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores bimetálicos foram preparados pelo método de impregnação em suspensão aquosa, de modo a obter um catalisador com teor nominal de 2% em massa de rutênio e 4,7% de estanho atingindo uma razão Sn/Ru igual a 2. Os suportes utilizados foram TiO_2 (Synth), $\text{La}(\text{OH})_3$ (Aldrich), Nb_2O_5 (Aldrich) e SiO_2 (Alfa), os quais foram peneirados a frações menores que 0,045 mm.

Os sais precursores empregados foram $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98%). A impregnação foi feita através da adição do suporte e da solução contendo os precursores metálicos em um balão no evaporador rotativo, com banho a 60°C e vácuo durante 5 h. A seguir, foi realizada uma secagem em estufa por um período de 12 horas, à temperatura de 120°C.

O preparo dos catalisadores monometálicos seguiu o mesmo procedimento, sendo que a suspensão feita para os catalisadores monometálicos de rutênio foi adicionado 2% em massa de rutênio a partir do precursor metálico e para os catalisadores monometálicos de estanho 4,7% em massa de estanho a partir do precursor de estanho utilizado.

3.2 Ativação térmica dos catalisadores

Tanto a calcinação quanto a redução foram conduzidas em um forno vertical equipado com um programador de temperatura no qual foi acoplado uma célula de vidro de quartzo com entrada e saída de gás, onde foram colocados os catalisadores.

A Figura 3.1 ilustra o equipamento utilizados nos tratamentos térmicos dos catalisadores.

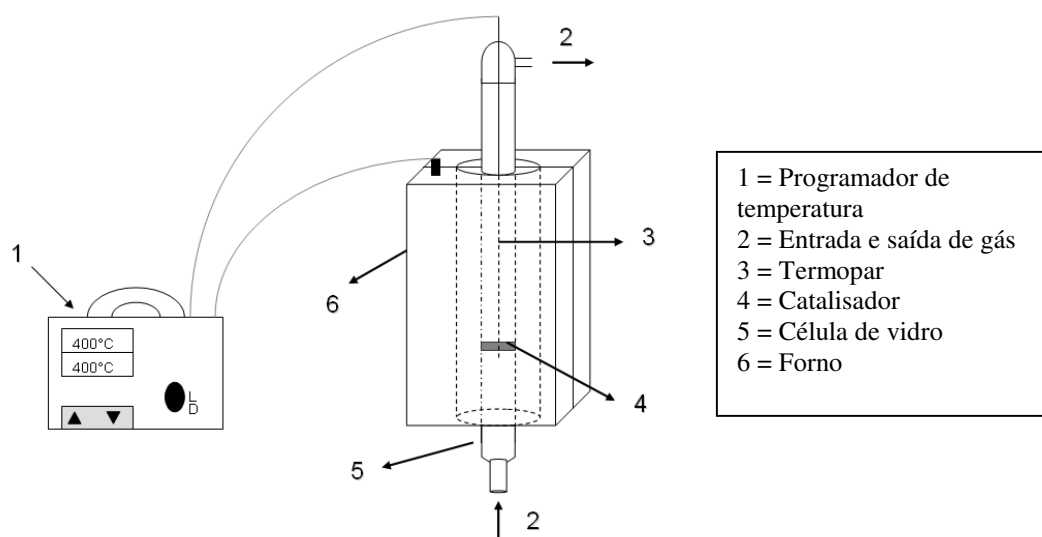


Figura 3.1. Esquema do equipamento utilizado nos tratamentos térmicos.

Os catalisadores foram previamente calcinados sob fluxo de ar sintético com vazão de 50 mL min^{-1} , com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e manutenção da temperatura final (400°C) por 4 h.

A calcinação foi realizada a fim de eliminar compostos orgânicos e não redutíveis, íons voláteis e instáveis como o cloro proveniente dos precursores metálicos, que poderiam causar o envenenamento do catalisador.

A redução dos catalisadores foi realizada sob fluxo de hidrogênio com vazão de 50 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, mantendo-se a temperatura final (400°C) por 2 h.

A redução tem por finalidade a conversão dos óxidos metálicos obtidos na calcinação a seu estado de oxidação zero, que é forma hidrogenante do metal. Tais parâmetros, de calcinação e redução, foram utilizados por SILVA (2004) e considerados efetivos.

3.3 Caracterização dos Catalisadores

Características estruturais dos sólidos, como área superficial, área metálica, redutibilidade e interações metálicas foram avaliadas por diferentes técnicas: volume microporoso e área específica (método B.E.T.), DRX (Difração de Raios X), TGA (Análise

Termogravimétrica), TPR (Redução a Temperatura Programada) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

Esta etapa teve por finalidade o conhecimento das características dos catalisadores preparados, para melhor entendimento do seu desempenho catalítico na reação de hidrogenação do adipato de dimetila.

3.3.1 Determinação da Área Superficial Específica (B.E.T.)

A determinação da área superficial é uma análise importante na catálise, pois está relacionada à acessibilidade dos reagentes na superfície do cataliticamente ativa.

A análise foi realizada no laboratório do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp, em um aparelho ASAP 2010 da Micrometrics. As medidas foram realizadas a 77 K com pressões relativas de 10 a 925 mmHg e dessorção à temperatura ambiente.

O método B.E.T. fornece a área superficial total do catalisador incluindo metal e suporte, com eventual indicação sobre a distribuição do tamanho dos poros.

A área superficial específica de um sólido poroso é normalmente determinada pela fisissorção em multicamadas de gases sobre sua superfície. Esses gases são inertes, tais como N₂ e gases nobres e o fenômeno puramente físico, que envolvem repulsões intermoleculares e forças de dispersão de London, consideradas de baixa intensidade.

A determinação da área superficial pelo método B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller) utiliza a Equação 1.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \times V_m} + \frac{(C - 1)P}{C \times V_m \times P_0} \quad (3.1)$$

Onde: P₀ = Pressão de saturação do gás adsorvido a temperatura do experimento;

P = Pressão do gás adsorvido a temperatura do experimento;

V = Volume de gás adsorvido a pressão P ;

V_m = Volume de gás adsorvido correspondente a monocamada;

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

A técnica consiste na passagem de um fluxo de uma mistura de N_2 diluído geralmente em um gás nobre como, por exemplo, He sobre o sólido. Essa mistura é resfriada a temperatura do nitrogênio líquido. O He empregado como diluente não sofre nenhum tipo de adsorção nas condições empregadas. Já o nitrogênio é adsorvido e uma alteração é detectada na composição do gás de saída. Quando cessa-se o resfriamento pelo nitrogênio líquido, o N_2 é dessorvido da superfície do sólido, que também é detectado por um detector de condutividade térmica gerando picos, tanto na adsorção quanto na dessorção. A área desses picos é proporcional a quantidade de N_2 . Assim, através da equação experimental descrita anteriormente e da construção de gráficos é possível a determinação da área específica do catalisador. Os resultados experimentais permitem gerar isotermas de adsorção que fornecem dados como área superficial específica e distribuição do tamanho dos poros.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

Desenvolvida na primeira metade do século XX, logo veio a ser aplicada a determinação de fases sólidas em catálise heterogênea. Pode ser usada para obter informações a respeito da composição e estrutura dos materiais cristalinos.

A análise foi realizada do LRAC da FEQ Unicamp em um difratômetro Philips X' Pert PW3373, equipado com monocromador de grafite, janelas automáticas com superfície total de varredura constante de 14 mm, porta-amostra giratório, temperatura ambiente e detector proporcional. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e uma potência de excitação de 2 kW (40 kV e 50 mA). A velocidade angular do goniômetro foi de $0,02^\circ 2\theta$ e tempo de 0,4 s, e o intervalo usual de varredura foi de $2\theta = 2$ a 35° .

Partindo do princípio de que os cristais são compostos de átomos regularmente espaçados que podem atuar como centros de difração, a técnica de difração de raios X envolve

ondas eletromagnéticas como comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distância interatômica nos cristais. Os átomos do cristal recebem a radiação incidente de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ , segundo um ângulo θ , e a reemite em todas as direções. Em algumas dessas direções, os feixes espalhados estarão completamente em fase, reforçando-se uns aos outros, enquanto nas demais direções os raios estarão fora de fase. Deste modo, uma espécie química pode ser caracterizada pelas distâncias interplanares de sua estrutura cristalina (GUIMARÃES, 1991).

O método de difração de raios X é fundamentada na lei de Bragg (Equação 2) que estabelece condições necessárias para que ocorra o fenômeno da difração.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

Onde: d = Distância interplanar em Å;

θ = Ângulo do plano cristalino;

n = Número de comprimento de onda;

λ = Comprimento de onda em Å.

Os difratogramas são obtidos variando-se continuamente o ângulo de incidência do feixe de raios X, fazendo-se uma varredura na amostra. Os difratogramas mostram a intensidade do sinal refletido pela amostra versus o ângulo de incidência dos raios X.

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho Netzsch Thermogravimetric Analysis TG209, na Faculdade de Química da PUC-Campinas, no intervalo de temperaturas de 25 a 900°C, sob uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹. O fluxo de ar sintético foi constante de 100 mL min⁻¹. Para a análise foram utilizadas cerca de 10 mg da amostra em um cadinho de alumina.

A análise termogravimétrica é uma medida da perda de massa de um determinado composto em função do aumento da temperatura da amostra em condições de atmosfera controlada. Tal procedimento pode ser conduzido utilizando-se N_2 como gás de arraste mantendo o ambiente inerte para evitar possíveis reações ou conduzido sob atmosfera de ar sintético para verificar o comportamento da amostra em ambiente oxidante em função da temperatura.

Os perfis de TGA em condições de atmosfera oxidante permitem determinar as condições do processo de calcinação do catalisador e avaliar a influência da calcinação através da decomposição da amostra e dos contaminantes orgânicos e compostos não redutíveis.

A técnica consiste em passar pela amostra que é acondicionada em um cadinho de alumina mantida em uma câmara fechada por onde passa o gás de arraste N_2 ou ar sintético. Programasse uma rampa de aquecimento durante a qual é registrada a perda de massa da amostra. Essa técnica pode ser utilizada para determinar também a degradação do material a temperaturas que podem chegar até $1000^{\circ}C$.

3.3.4 Redução à Temperatura Programada (TPR)

As análises de temperatura à redução programada foram realizadas em um equipamento Chemet Quantachrome 300 no Centro de Análises e Prospecção Química (CAPQ) na Faculdade de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA). A quantidade de amostra utilizada foi de 50 mg do catalisador calcinado, sob fluxo de uma mistura de gás redutor de 80 mL min^{-1} em uma faixa de temperatura entre de 25 a $950^{\circ}C$ com taxa de aquecimento de $10^{\circ}C \text{ min}^{-1}$.

O método consiste em determinar o perfil de redução das espécies presentes no catalisador e permite analisar os efeitos provocados pela natureza do suporte, dos promotores e do método de preparação do catalisador, como dos tratamentos térmicos empregados, e na formação das fases ativas dos catalisadores metálicos suportados. Além de fazer indicação da interação metal-suporte e metal-promotor nos catalisadores bimetálicos e a possível formação de ligas metálicas.

A técnica é baseada essencialmente na redução química de compostos que compõem a amostra sólida por H_2 à medida que a temperatura do sistema é aumentada com uma taxa de

aquecimento pré-estabelecida. Trata-se de uma técnica bastante sensível e independente de outras propriedades dos sólidos que não seja sua redutibilidade. É também muito útil para amostras em que os metais encontram-se altamente dispersos e quando as concentrações dos metais são baixas como nos catalisadores em estudo.

A análise de TPR é conduzida basicamente em um reator de quartzo em forma de “U” onde é colocada a amostra sólida. O reator é colocado em um forno acoplado a um programador linear de temperatura e um detector de condutividade térmica acoplado a um registrador, que determina a quantidade de H_2 consumida durante a redução da amostra. O H_2 passa pela amostra inicialmente a temperatura ambiente. Com o aquecimento do sistema o catalisador atinge uma temperatura no qual começa a ser reduzido. Com a redução o H_2 é consumido e uma conseqüente diminuição do H_2 presente na corrente do gás redutor é gerada, o que implica na diminuição da condutividade térmica do gás que é registrada. Quando a redução termina, a concentração de H_2 volta a inicial e forma-se um pico de consumo de H_2 . A posição desses picos fornece informações qualitativas da natureza química do composto relativas aos estados de oxidação das espécies redutíveis, permitindo identificar indícios de uma interação metal-suporte ou formação de ligas. Enquanto que a área dos picos relaciona-se quantitativamente ao consumo de H_2 .

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas do LRAC da FEQ Unicamp em um microscópio Leica-Zeiss LEO 440, acoplado a um analisador dispersivo de energia de Si(Li) com janela de Be, Oxford 7060. Essa análise foi seguida de um mapeamento elementar por EDS - “*Energy-Dispersive electron probe X-ray analysis*”. Tipicamente, as análises foram obtidas com ampliações de 1.000 vezes.

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada na catálise para a determinação da morfologia superficial dos catalisadores, em especial do suporte. A análise consiste no bombeamento de átomos de ouro na amostra sob vácuo e submetidas a uma corrente de cerca de 11,3 mA. Após esse processo chamado de metalização da amostra, essas são colocadas em um porta amostra também sob vácuo onde são bombeados feixes elétrons que interagem com os

átomos da amostra. Os elétrons de baixa energia proporcionam o contraste fotográfico, permitindo a visualização dos relevos da superfície, enquanto os eletros de alta energia fazem referência a variação do peso atômico das espécies presentes na superfície.

3.4 Testes Catalíticos

As condições reacionais utilizadas foram determinadas por TOBA *et al* (1999) e em trabalhos anteriores do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC) da FEQ Unicamp.

A reação de hidrogenação do adipato de dimetila foi realizada em um reator *Parr* de alta pressão, constituído de aço inoxidável 316 com capacidade de 300 mL, equipado com um eixo de agitação mecânica através de uma hélice com quatro pás em ângulo com regulagem de velocidade. Os reagentes foram acondicionados em uma ampola de aço acoplado ao reator, onde através de uma purga de gás de alta pressão os reagente foram injetados no meio reacional. As amostras foram coletadas por uma válvula agulha equipada com uma placa porosa para retenção do catalisador.

O controle de temperatura foi feito por meio de um termopar localizado dentro do reator ligado a um controlador e a alimentação gasosa foi feita através de um sistema composto por um reservatório de alta pressão com capacidade máxima de armazenamento de 118 atm, uma válvula pneumática para controle manual da saída de gás e um módulo controlador de pressão.

Os reagentes utilizados foram adipato de dimetila (Aldrich, 99+%), tetradecano (ICN, 99%), 1,4-dioxano (Merck, 99,8%), Hidrogênio 5.0 analítico (White Martins, 99,999%) e Nitrogênio 5.0 analítico (White Martins, 99,999%).

As reações foram conduzidas em meio líquido, empregando-se 1,4-dioxano como solvente, a 255°C e 50 atm de H₂, sob rotação constante de aproximadamente 1500 rpm. A velocidade de agitação foi considerada como suficiente para manter o sistema isento de limitações difusionais.

Para a reação foi utilizada uma massa de catalisador de 1,4 g, previamente reduzido, e adicionado a 80 mL do solvente 1,4-dioxano no reator, o qual foi hermeticamente fechado. Na

ampola foram adicionados 7,09 g do substrato adipato de dimetila (407 mmol L^{-1}) e 1,80 g de n-tetradecano (padrão interno), diluídos em 1,4-dioxano para completar o volume reacional final de 100 mL. Nesse ponto, o sistema foi purgado com N_2 e por fim com H_2 , ambos por quatro vezes. Para re-ativação “in situ” o reator foi pressurizado nas condições de temperatura e pressão da reação (255°C e 50 atm), sob agitação de 1500 rpm. O sistema foi mantido nessas condições por 1 h. Após 1 h de ativação, a alimentação gasosa de H_2 é interrompida e a pressão do reator é diminuída em cerca de 10 atm, para que o conteúdo da ampola contendo o reagente seja injetado no meio reacional. Imediatamente após a adição do reagente, a alimentação H_2 é restabelecida, dando-se início a hidrogenação do adipato de dimetila e à coleta das amostras, as quais foram analisadas por cromatografia gasosa.

A conversão foi avaliada em termos de consumo do substrato em função do tempo de reação (Equação 3.1).

$$X_{(ADM)_t} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

onde: $X_{(ADM)_t}$ = conversão percentual do adipato de dimetila no tempo t , (%);

C_0 = concentração inicial de adipato de dimetila, (mmol L^{-1});

C_t = concentração inicial de adipato de dimetila no tempo t , (mmol L^{-1}).

As seletividades aos diferentes produtos formados na reação foram tidas como a concentração do produto em questão dividido pelo somatório de todos os produtos formados em um determinado instante (Equação 3.2).

$$Seletividade(\%) = \frac{(C_{\text{produtoX}})_t}{\sum_i^n (C_{\text{produtos}})_t} \times 100 \quad (3.4)$$

onde: $(C_{\text{produto}})_t$ = concentração de um determinado produto formado na hidrogenação do adipato de dimetila no tempo t , (mmol L^{-1});

$\Sigma_i(C_{produtos})_t$ = somatório das concentrações dos produtos encontrados na amostra no tempo t , (mmol L⁻¹).

3.5 Identificação e Quantificação dos Resultados

Os produtos da reação obtidos em fase líquida foram separados e quantificados por cromatografia gasosa na Faculdade de Química da PUC-Campinas em um cromatógrafo HP6890 equipado com uma coluna capilar 100% polietilenoglicol de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de filme e um detector por ionização em chamas. O gás de arraste foi N₂. As condições empregadas na análise cromatográfica foram: 93°C isotérmico por 4,5 min, seguido de aquecimento de 43°C min⁻¹ até 180°C permanecendo nessa temperatura por 7 min, seguido de aquecimento de 45°C min⁻¹ até 220°C mantendo-se isotérmico a 220°C por 7 min. A temperatura do detector e injetor foi de 300°C. A identificação dos produtos foi previamente feita em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu CGMS QP2010 Plus.

Os coeficientes angulares e de correlação obtidos pelas equações da reta (Equação 3.3) das curvas de calibração dos produtos metanol, n-hexano, 1-hexanol, ε-caprolactona, 1,6-hexanodiol, ácido hexanóico, adipato de dimetila e éster monometílico do ácido adípico encontram-se na Tabela 3.1.

$$\frac{A_{prod}}{A_{PI}} = a \frac{m_{prod}}{m_{PI}} \quad (3.5)$$

onde: a = coeficiente angular da reta;

A_{prod} = áreas do pico referente ao produto;

A_{PI} = áreas do pico referente ao padrão interno;

m_{prod} = mol do produto;

m_{PI} = mol do padrão interno.

Tabela 3.1. Coeficientes angulares e de correlação obtidos pelas curvas de calibração dos principais produtos a hidrogenação do adipato de dimetila.

Produto	Coef. angular	Coef. correlação
Metanol	0,0500	0,9945
Hexano	0,3628	0,9974
1-Hexanol	0,3731	0,9968
ϵ -Caprolactona	0,3783	0,9948
1,6-Hexanodiol	0,3707	0,9954
Ácido Capróico	0,3685	0,9978
Adipato de Dimetila	0,4042	0,9981
Éster Monometílico do Ácido Adípico	0,3555	0,9936

A Figura 3.1 traz um cromatograma dos principais produtos obtidos na hidrogenação do adipato de dimetila através do método apresentado.

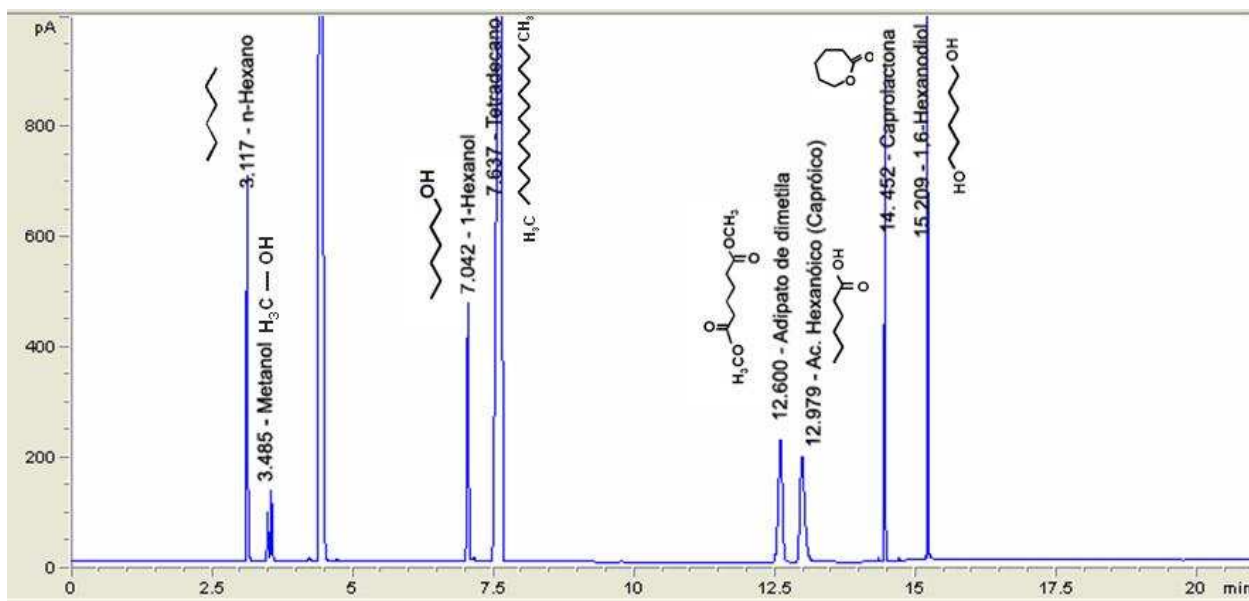


Figura 3.2. Cromatograma dos produtos obtidos pela hidrogenação do adipato de dimetila.

CAPÍTULO 4

4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Neste capítulo é apresentada uma discussão dos resultados relativos às caracterizações físicas e químicas dos catalisadores monometálicos e bimetálicos, bem como de seus respectivos suportes, permitindo uma melhor compreensão sobre o efeito dos suportes e também do promotor empregados na preparação dos catalisadores na hidrogenação do adipato de dimetila.

4.1 Difração de Raios X – DRX

A análise por difração de raios X foi realizada como uma tentativa de identificação das fases presentes nos óxidos utilizados como suporte, assim como nos catalisadores bimetálicos. A avaliação é realizada através da posição das raiais de difração representada pelos ângulos do feixe de raios X difratados pela amostra entre os ângulos 10° e 90° . Esta avaliação foi feita através de comparação com dados disponíveis em um banco de dados eletrônico do programa *X'Pert HighScore*.

Foram obtidos difratogramas de raios X para os suportes La_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e Nb_2O_5 sem nenhum tratamento prévio e para os catalisadores bimetálicos $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$, RuSn/TiO_2 , RuSn/SiO_2 e $\text{RuSn/Nb}_2\text{O}_5$, estes previamente calcinados a 400°C .

Todos os suportes estudados apresentaram difratogramas característicos de estruturas cristalinas correspondentes a picos cristalográficos bem definidos, com exceção da sílica, como previsto, uma vez que esta apresenta estrutura amorfa.

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X para amostras do suporte La_2O_3 e do catalisador $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$ calcinado. Neste caso, a fase cristalina presente na amostra do sólido usado como suporte não se trata apenas do óxido de lantânio (La_2O_3). Foram encontrados picos cristalográficos referentes à fase cristalina do trihidróxido de lantânio ($\text{La}(\text{OH})_3$), como indicados no difratograma. A formação do $\text{La}(\text{OH})_3$ se dá através do contato entre o óxido La_2O_3 comercial original e a água presente na atmosfera. Segundo ROSYNEK e MAGNUSON (1977), a transição de óxido a hidróxido nesse caso ocorre preferencialmente à formação de grupos hidroxilas superficiais, normalmente encontrados em óxidos como alumina e sílica. Para suportar essa

suposição, serão apresentadas adiante análises termogravimétricas que evidenciam a presença do trihidróxido.

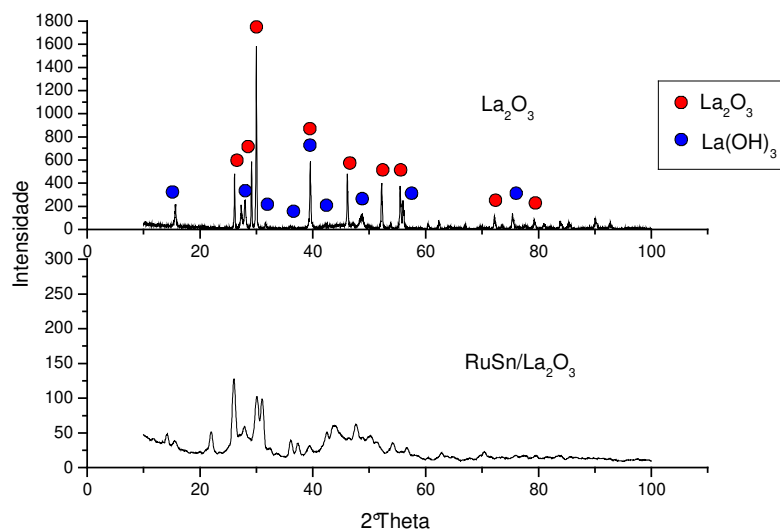


Figura 4.1. Difratoograma de raios X do suporte La_2O_3 e do catalisador $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$.

Através da comparação dos difratogramas do suporte La_2O_3 e do catalisador $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$, observam-se mudanças na estrutura sólida final do catalisador em relação ao suporte. Após o processo de impregnação dos precursores metálicos, o material apresentou baixa cristalinidade ao longo da faixa angular investigada. Além disso, não foi possível a identificação de fases cristalinas referentes ao rutênio e estanho.

Outra observação foi feita a respeito do comportamento das fases cristalinas na presença de estanho. Comparando-se as amostras $\text{Ru/La}_2\text{O}_3$ e $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$ (Figura 4.2), observa-se nesta última, ainda que discreta, uma cristalinidade ainda menor do que a amostra sem a presença do promotor. Embora nesses casos observa-se apenas a difração do suporte, SILVA (2000) ao estudarem catalisadores RuFe e RuSn suportados em TiO_2 anatase, atribuem tal comportamento a uma possível diminuição do tamanho das partículas metálicas na presença do promotor.

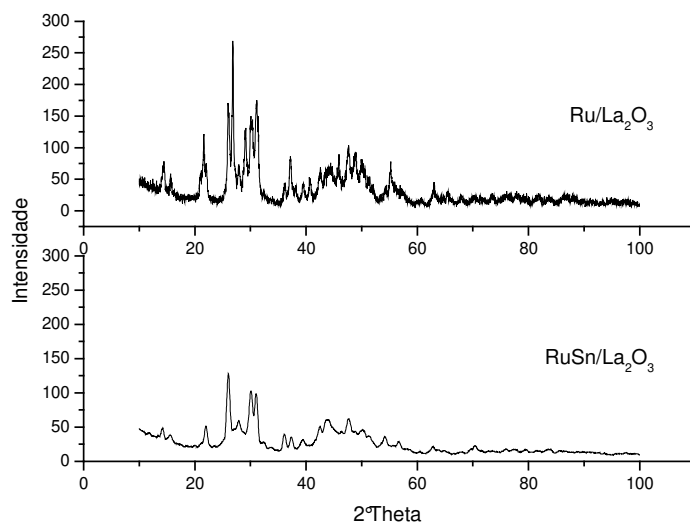


Figura 4.2. Difratoograma de raios X dos catalisadores Ru/La₂O₃ e RuSn/La₂O₃.

Na Figura 4.3 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras do suporte TiO₂ e do catalisador RuSn/TiO₂ calcinado.

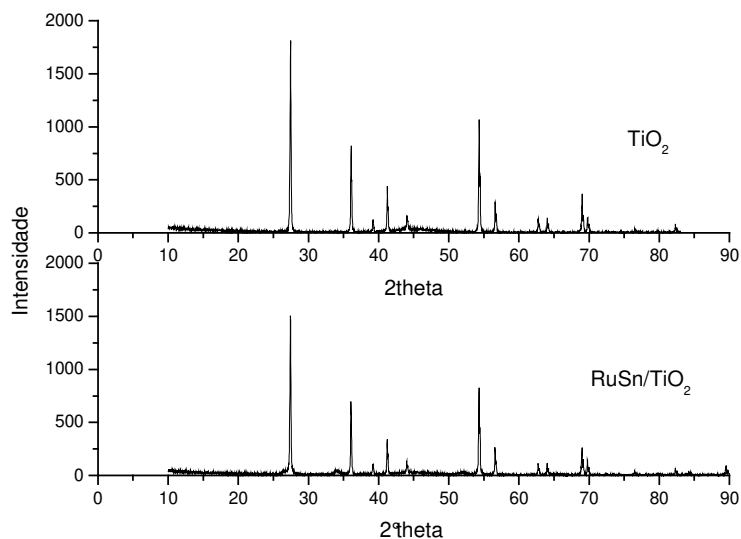


Figura 4.3. Difratoograma de raios X do suporte TiO₂ e do catalisador RuSn/TiO₂.

A impregnação dos metais no suporte não alterou a cristalinidade do material. Também não foi possível a identificação de fases metálicas cristalinas. Possivelmente, a ausência de picos cristalográficos referentes tanto ao rutênio quanto ao promotor pode ter ocorrido devido a fatores como o baixo teor dessas espécies nos catalisadores, principalmente rutênio (<2% em massa), ou

pela presença de seus óxidos altamente dispersos no suporte em estado amorfo (TOBA *et al*, 1999).

Verifica-se que a posição das raia apresentadas pelo difratograma do suporte TiO_2 revela a existência da fase rutilo. Por convenção, este suporte passa a ser denominado neste trabalho por $\text{TiO}_2\text{-R}$. A identificação da fase cristalina presente no suporte é de grande importância, pois diferentes formas cristalinas apresentam características distintas capazes de influenciar na interação metal-suporte interferindo no desempenho catalítico.

Neste caso, a fase rutilo caracteriza-se por ser mais estável termicamente em relação à fase anatase, mais comumente usada em catálise. Dessa forma, a titânia rutilo apresentaria menor interação metal-suporte e estaria menos susceptível ao efeito SMSI, uma vez que na fase rutilo a redução das espécies iônicas Ti^{4+} para Ti^{3+} , responsáveis pelo efeito SMSI seria dificultada (KONTAPAKDEE *et al*, 2007). De acordo, estão os resultados de hidrogenação de adipato de dimetila apresentados por SILVA *et al* (2003) ao estudarem catalisadores RuSn suportados em TiO_2 anatase.

Por sua vez, a Figura 4.4 apresenta os difratogramas do suporte SiO_2 , o qual apresentou características de estrutura amorfa como mencionado anteriormente e de seu respectivo catalisador RuSn/ SiO_2 , onde é possível observar picos atribuídos à difração de raios X do óxido de rutênio RuO_2 em 2θ igual a $26,76^\circ$ e $34,07^\circ$, diferentemente das demais amostras dos catalisadores estudados, onde a fase metálica não pode ser detectada. Esse comportamento pode estar associado a diferentes tamanhos das partículas de RuO_2 provocada pela distinta natureza dos suportes e diferentes cristalinidades da fase RuO_2 em cada um dos catalisadores. Como verificado por análises de TPR mostradas adiante, a interação entre rutênio e sílica é menor do que sua interação com La_2O_3 , por exemplo. Considerando esta menor interação, pode-se esperar um maior tamanho de partículas de rutênio quando este for suportado em SiO_2 devido a uma maior mobilidade das espécies metálicas, o que poderia levar a uma maior agregação das partículas.

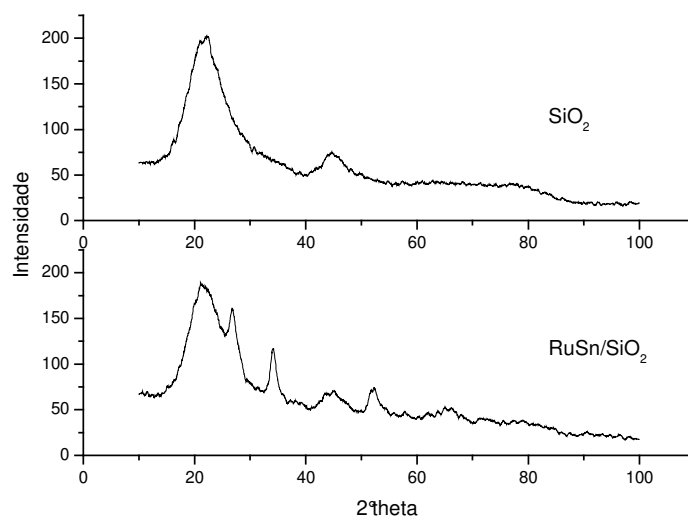


Figura 4.4. Difratoograma de raios X dos catalisadores Ru/SiO_2 e RuSn/SiO_2 .

Em análise comparativa dos difratogramas das amostras Ru/SiO_2 e RuSn/SiO_2 (Figura 4.5), não são observadas diferenças significativas, o que sugere que a presença de estanho não altera a estrutura do material suportado em SiO_2 ou a sua dispersão metálica.

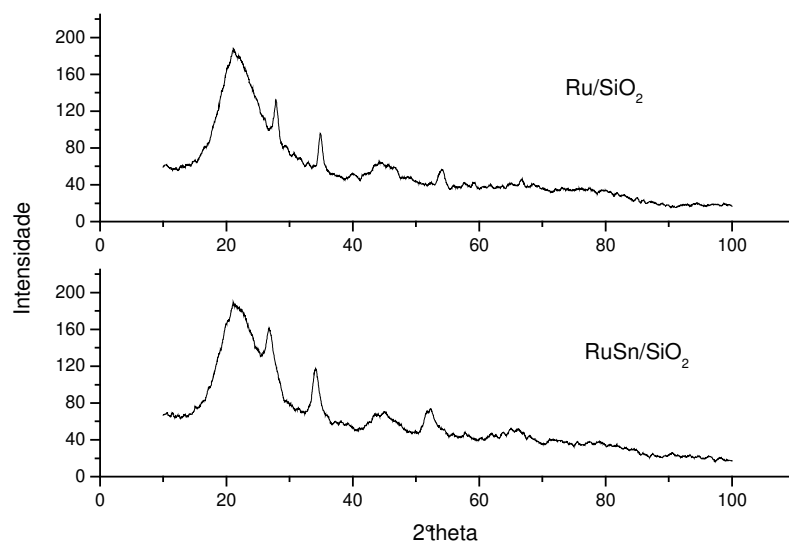


Figura 4.5. Difratoograma de raios X do suporte SiO_2 e do catalisador RuSn/SiO_2 .

Os difratogramas de raios X das amostras do suporte Nb_2O_5 e do catalisador $\text{RuSn/Nb}_2\text{O}_5$ são apresentados na Figura 4.6, onde é possível verificar que a posição angular,

assim como as distâncias interplanares dos picos cristalográficos são idênticos para os dois difratogramas. Observa-se, porém, uma pequena diminuição na intensidade dos picos.

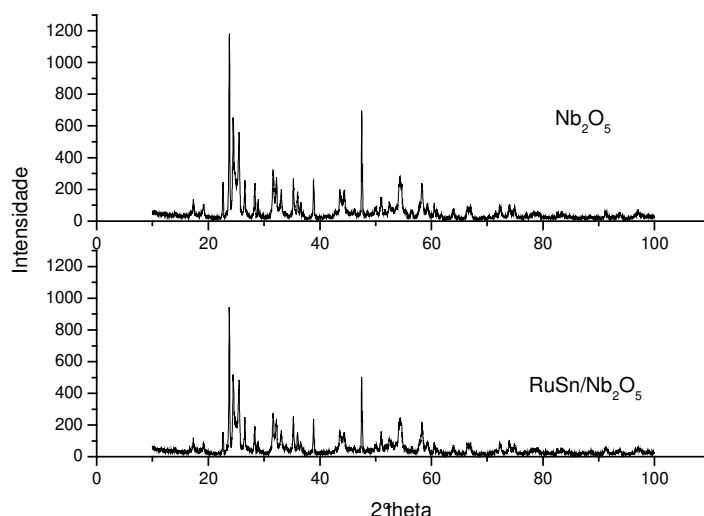


Figura 4.6. Difratograma de raios X do suporte Nb_2O_5 e do catalisador $\text{RuSn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Neste caso, a fase metálica também não foi identificada podendo, mais uma vez, ser um indicativo da possibilidade desta encontrar-se altamente dispersa sobre o suporte na forma de pequenas partículas, não descartando a dificuldade causada pelos baixos teores dos metais empregados nos catalisadores que não permitiria uma fácil identificação das fases metálicas, as quais sabem-se estarem presentes nos catalisadores.

Tendo em vista que os difratogramas de raios X dos catalisadores suportados em $\text{TiO}_2\text{-R}$ e Nb_2O_5 não apresentaram perda de cristalinidade, julgou-se não serem necessárias análises da interferência do estanho em suas fases cristalinas.

4.2 Área superficial específica – B.E.T.

A Tabela 4.1 apresenta os valores das áreas superficiais específicas e dos volumes de poro dos suportes empregados na preparação dos catalisadores.

Tabela 4. 1. Área superficial específica (A_s) e volume de poros (V_P) dos suportes.

Suporte	A_s ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_P ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
La_2O_3	7,1	0,02
$\text{TiO}_2\text{-R}$	15,5	0,3
SiO_2	8,3	0,02
Nb_2O_5	0,6	nd

nd: não determinado

Os resultados indicam que a faixa de área superficial dos suportes encontram-se entre 0,6 e $15,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esses valores são bem inferiores aos tipicamente encontrados para suportes como por exemplo a alumina e carvão ativado. Dessa forma, pode-se considerar que as diferenças encontradas no comportamento catalítico e demais efeitos que venham a ser relacionados ao suporte seriam devidos principalmente à natureza do suporte e não às diferenças de áreas superficiais.

Observa-se ainda que os volumes de poros encontrados para os suportes estudados são baixos, indicando a quase ausência de estrutura porosa, que vem a ser de certa forma consequência das baixas áreas superficiais apresentadas.

Não foram analisadas amostras dos catalisadores bimetálicos e monometálicos, porém inúmeros trabalhos encontrados na literatura informam que não há variação significativa das áreas superficiais específicas após o preparo dos catalisadores pelo método de impregnação dos precursores metálicos tendo em vista os baixos teores empregados. Além disso, tal comportamento é de se esperar considerando a quase ausência de estrutura porosa nos materiais utilizados como suporte, evitando que esses poros fossem obstruídos no processo de deposição dos metais diminuindo assim, a área superficial específica do catalisador (SILVA *et al*, 1995; SANTOS, 1999; MENDES *et al*, 2001).

A área superficial específica encontrada para a amostra La_2O_3 ($7,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) condiz com a área obtida por ROSYNEK e MAGNUSON (1977) para o óxido La_2O_3 puro igual a $7,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,

enquanto que o trihidróxido $\text{La}(\text{OH})_3$ apresentou área superficial específica de $18,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Neste caso, sugere-se que a fase La_2O_3 seja predominante no sólido usado como suporte.

A respeito da baixa área superficial encontrada para a amostra Nb_2O_5 , de fato, os valores para esse óxido encontrados na literatura oscilam bastante, variando de $1,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (WACHS *et al*, 2000) até uma faixa de 27 a $132 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em uma revisão feita por ZIOLEK (2003).

4.3 Redução à temperatura programada – TPR

As análises de redução à temperatura programada (TPR) foram realizadas a fim de obter informações sobre a formação das fases ativas nos diferentes sistemas estudados, pretendendo-se avaliar os efeitos da natureza do suporte na redução do rutênio e estanho, assim como nas interações metal-promotor e metal-suporte.

Como descrito na revisão bibliográfica, o estado de oxidação das espécies presentes no catalisador é de fundamental importância, uma vez que estas são responsáveis pela ativação tanto do hidrogênio atômico, quanto da ligação $\text{C}=\text{O}$ do grupo éster.

Os sistemas monometálicos foram analisados para servirem como base na análise da influência da natureza do suporte sobre a redutibilidade dos metais e na formação das fases ativas no catalisador bimetálico.

Os perfis de redução para os suportes $\text{TiO}_2\text{-R}$ e SiO_2 não são apresentados, considerando que estes não apresentaram picos de consumo de hidrogênio indicando não haver redução desses materiais nas condições de análise.

A seguir são apresentados os perfis de redução dos suportes e dos catalisadores monometálicos e bimetálicos após serem submetidos ao tratamento térmico de calcinação a 400°C .

Claramente, nota-se que os perfis de redução são bastante distintos entre si, especialmente entre os catalisadores bimetálicos, mostrando grande influência do suporte na redutibilidade dos metais suportados, de acordo com as interações metal-suporte apresentadas.

4.3.1 TPR dos catalisadores monometálicos

4.3.1.1 Influência do suporte na redutibilidade do estanho

Os perfis de redução dos sistemas monometálicos de estanho suportados em La_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-R}$, SiO_2 e Nb_2O_5 são apresentados na Figura 4.7, notando-se a influência do suporte na redutibilidade do estanho.

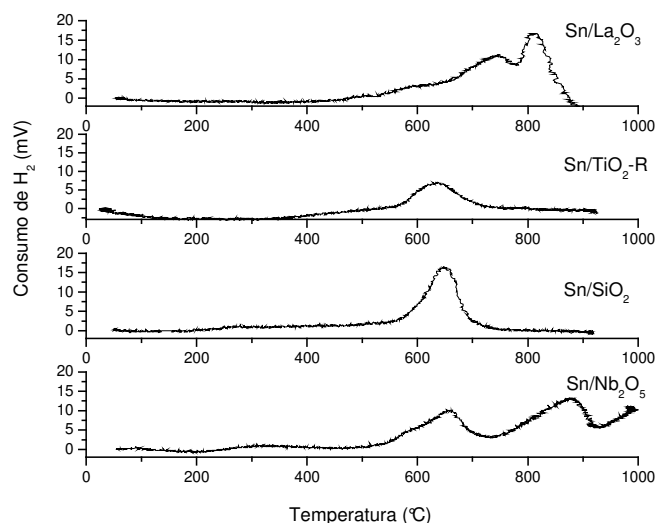


Figura 4.7. Consumo de H_2 versus temperatura dos sistemas $\text{Sn}/\text{La}_2\text{O}_3$; $\text{Sn}/\text{TiO}_2\text{-R}$; Sn/SiO_2 e $\text{Sn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Os perfis de redução obtidos para as amostras $\text{Sn}/\text{TiO}_2\text{-R}$ e Sn/SiO_2 apresentaram apenas um pico de consumo de hidrogênio relativo à redução do óxido de estanho SnO_2 . As amostras $\text{Sn}/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{Sn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentaram dois picos de redução, sendo que um deles é referente à redução do estanho e o outro à redução do suporte. A presença de SnO_2 é baseada em sua formação durante o processo de calcinação segundo estudos de LIESKE e VÖLTE (1984).

A respeito do estado de oxidação das espécies de estanho nas amostras monometálicas de estanho, sugere-se que sua redução ocorra em uma única etapa, de Sn^{4+} para Sn^0 , sem a passagem para estados de valência intermediários como Sn^{2+} , tendo em vista dados apresentados por HUGHEL e MCNICOL (1979), que em seus estudos descrevem que a redução do óxido SnO_2 não suportado apresenta um único pico quase simétrico de redução entre 650 $^\circ\text{C}$ e 720 $^\circ\text{C}$, relativo à redução direta de Sn^{4+} a Sn^0 .

Entre as amostras monometálicas de estanho, a maior diferença fica a cargo do sistema suportado em La_2O_3 . A redução do estanho foi associada ao pico com máximo de temperatura em cerca de 810°C . Essa temperatura está bem acima dos demais sistemas estudados, supondo que a interação entre estanho e La_2O_3 é mais intensa em relação aos demais suportes, o que nos possibilita afirmar que a forte interação do estanho com La_2O_3 confere grande estabilidade ao óxido SnO_2 , dificultando sua redução. O pico com início um pouco antes de 600°C e com máximo em torno de 745°C foi atribuído à redução do suporte (La_2O_3).

Quando comparados os sistemas suportados em SiO_2 e Nb_2O_5 , observa-se pequena diferença nos picos de redução do estanho. Para a amostra Sn/SiO_2 , o estanho apresenta um pico de redução bem definido e de maior intensidade, com máximo em torno de 645°C , já a amostra $\text{Sn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresenta um pico mais alargado, com máximo em cerca de 660°C , seguido pela redução do suporte Nb_2O_5 (880°C). Esse comportamento indica maior facilidade de redução do estanho sobre a SiO_2 em relação à Nb_2O_5 , possivelmente devido à maior interação metal-suporte quando o estanho se encontra depositado sobre Nb_2O_5 . Quanto menor a temperatura de redução, menor a interação do metal com o suporte, ao passo que quanto mais alta for essa temperatura, maior a estabilidade do óxido SnO_2 suportado.

No sistema $\text{Sn}/\text{TiO}_2\text{-R}$, o estanho é reduzido a uma temperatura um pouco mais baixa, apresentando pico de consumo de hidrogênio com máximo em cerca de 635°C . No entanto, esse pico é visivelmente menor em relação ao sistema Sn/SiO_2 , indicando que menor quantidade de estanho esteja sendo reduzida.

De acordo com SILVA *et al* (2003), a escala de redutibilidade de Sn^{4+} para Sn^0 é: $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ e o inverso corresponde à escala de redutibilidade de Sn^{4+} para Sn^{2+} : $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$. Ademais, AUROUX *et al* (2000) ao estudarem o comportamento do SnO_2 sob diferentes suportes (SiO_2 , ZrO_2 , $\text{TiO}_2\text{-R}$, Al_2O_3 e MgO) relatam maior facilidade de redução das espécies Sn^{4+} a Sn^0 quando estas se encontram suportadas em SiO_2 . Os autores atribuem essa passagem direta de Sn^{4+} a Sn^0 a um maior tamanho de partículas SnO_2 sob SiO_2 .

Assim, de acordo com os resultados aqui apresentados, sugere-se que a redução do estanho é influenciada pela natureza do suporte, sendo que a ordem de redutibilidade de SnO_2 seria $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2\text{-R} > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{La}_2\text{O}_3$. Este resultado poderia ser racionalizado pela intensidade do efeito SMSI apresentado pelos suportes.

4.3.1.2 Influência do suporte na redutibilidade do rutênio

Os perfis de redução para os sistemas monometálicos Ru/La₂O₃, Ru/TiO₂-R, Ru/SiO₂ e Ru/Nb₂O₅ são apresentados na Figura 4.8 e permitiram avaliar a influência do suporte sobre a redutibilidade do rutênio.

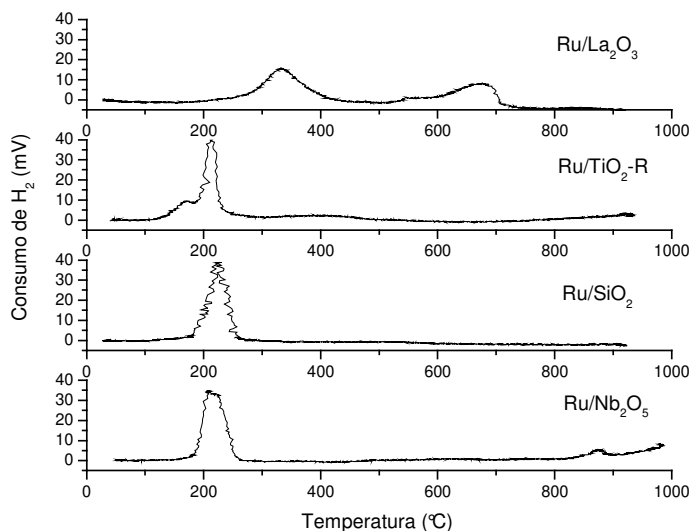


Figura 4.8. Consumo de H₂ versus temperatura dos sistemas Ru/La₂O₃; Ru/TiO₂-R; Ru/SiO₂ e Ru/Nb₂O₅.

Os catalisadores monometálicos de rutênio apresentaram apenas um pico de redução relacionado à passagem em uma única etapa de Ru⁴⁺, proveniente de RuO₂, diretamente para Ru⁰, forma hidrogenante do metal, sem a formação de estados de valência intermediários como Ru³⁺ ou Ru²⁺ (BACHILLER-BAEZA *et al*, 2005). A indicação do óxido RuO₂ presente na amostra é baseada na sua provável formação após tratamento de calcinação dos catalisadores a 400°C, como observado por REYES *et al* (1997).

Mais uma vez, o sistema suportado em La₂O₃ apresentou comportamento bastante distinto, apresentando dois picos de consumo de hidrogênio, um em torno de 680°C atribuído à redução do suporte e outro com máximo em 330°C relativo à redução do rutênio. Essa temperatura é considerada alta para a redução de rutênio, tendo em vista valores disponíveis na literatura e encontradas neste trabalho para catalisadores de rutênio suportados em óxidos redutíveis (TiO₂, Nb₂O₅) (MENDES *et al*, 2001 e CHERY *et al*, 2009). No entanto, esta

temperatura pode ser considerada normal para rutênio suportado em La_2O_3 (MOURA, 2004). GUIMARÃES (1991) ao estudar catalisadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ verificou que na presença de La_2O_3 houve aumento na temperatura de redução do paládio. Neste trabalho, o deslocamento na escala de temperatura da amostra $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ foi de cerca de 100°C em relação aos demais suportes na redução de rutênio, além de apresentar-se com um pico de consumo de hidrogênio bem mais alargado e de baixa intensidade. Este comportamento, assim como o observado na amostra monometálico de estanho, revela a existência de efeitos intrínsecos ao suporte e indica forte interação do rutênio com La_2O_3 , vindo a dificultar a redução do óxido metálico. Ainda, de acordo com ROSYNEK (1977) pode haver redução de compostos transitórios de La_2O_3 associado ao consumo de hidrogênio durante a redução do rutênio. Dessa forma, a presença de $\text{La}(\text{OH})_3$ e sua transição para La_2O_3 , passando pelo oxihidróxido $\text{LaO}(\text{OH})$ (vide resultado DRX e TGA), pode ter influenciado na cinética de redução do rutênio disposto na superfície do suporte, dificultando sua redução, uma vez que essa transição também ocorre em temperaturas por volta de 330°C (ROSYNEK e MAGNUSON, 1977 e TAYLOR e SCHRADER, 1991).

Na amostra $\text{Ru}/\text{TiO}_2\text{-R}$ a redução do rutênio é indicada por um pico de consumo de hidrogênio com máximo a cerca de 210°C antecedido de um ombro por volta de 170°C . Ambos referem-se à redução de Ru^{4+} a Ru^0 , no entanto, a presença de um ombro a temperatura menor indica que há frações de rutênio com diferentes graus de interação com o suporte $\text{TiO}_2\text{-R}$, podendo também apresentar diferentes dispersões. Por sua vez, a fração que apresenta menor interação com o suporte $\text{TiO}_2\text{-R}$ é reduzida a uma temperatura menor, levando ao aparecimento desse ombro. De fato, BETANCOURT *et al* (1998) ao estudarem catalisadores $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atribuíram a ocorrência de dois picos de redução de rutênio (190°C e 223°C) a fases de rutênio com diferentes dispersões sobre o suporte.

Os sistemas suportados em SiO_2 e Nb_2O_5 apresentam comportamento na redução do rutênio bastante parecido. O sistema Ru/SiO_2 apresenta um único pico centrado em torno de 225°C . Na amostra $\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ o rutênio é reduzido a uma temperatura ligeiramente menor, 210°C , seguido de um pico em torno de 900°C referente à redução no suporte Nb_2O_5 .

As diferentes temperaturas de redução encontradas para o rutênio mostram que a natureza do suporte também influencia sua redutibilidade, de forma a apresentar um papel

fundamental nas propriedades do catalisador com conseqüentes interferências na atividade e seletividade destes.

4.3.2 TPR dos catalisadores bimetálicos

Para maior clareza e facilidade na comparação da influência do suporte na interação metal-promotor, serão apresentados novamente nas próximas seções, os perfis de redução dos sistemas monometálicos de rutênio e estanho, juntamente com os perfis de redução dos sistemas bimetálicos e de seus respectivos suportes.

Os perfis de redução dos catalisadores bimetálicos apresentados revelam significativas diferenças de comportamento nas interações metal-promotor. As temperaturas dos picos apresentados são funções do metal e da força de adsorção de seus sítios, o deslocamento desses picos na escala de temperatura em relação às amostras monometálicas, pode ser um indicativo de uma interação metal-suporte, metal-metal ou a formação de uma nova fase como uma liga, em se tratando de catalisadores bimetálicos. Como parâmetro, é tomado que quanto maior a temperatura de redução dos componentes no catalisador suportado, maior a interação entre o metal e o suporte (NORONHA *et al*, 2000).

Nos itens seguintes, observa-se que as formas dos picos e as temperaturas de redução variam de acordo com o suporte no qual se encontram depositadas as espécies metálicas. Essa observação pode ser associada às diferentes interações entre os metais e os suportes verificadas nas amostras monometálicas (Figuras 4.7 e 4.8).

4.3.2.1 TPR dos sistemas suportados em La_2O_3

A Figura 4.9 mostra os perfis de redução do suporte La_2O_3 e dos sistemas $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{Sn}/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{RuSn}/\text{La}_2\text{O}_3$, calcinados.

O perfil de redução do catalisador $\text{RuSn}/\text{La}_2\text{O}_3$ é muito próximo à sobreposição dos perfis de redução dos catalisadores monometálicos $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{Sn}/\text{La}_2\text{O}_3$, com o rutênio sendo reduzido a Ru^0 e redução parcial de estanho antes dos 400°C . Esse comportamento indica que a redução do estanho em temperaturas elevadas ($\sim 810^\circ\text{C}$) está relacionada a espécies de estanho isoladas do rutênio. Isto mostra que houve pouca interação entre os metais, provavelmente

causada pela forte interação entre cada metal em particular com o suporte verificados nos catalisadores monometálicos. Os testes catalíticos apresentados adiante mostram que o catalisador $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$ teve baixa atividade e seletividade em relação aos demais catalisadores. Isso se explicaria pela não redução de grande parte do estanho que teria permanecido na forma de óxido nas condições de redução empregadas, não contribuindo assim, com a ativação da carbonila. No entanto, um aumento do pico respectivo à redução de rutênio observado no catalisador bimetalico pode indicar a possibilidade da redução de pequena porção de estanho devido à presença de rutênio, isso justificaria a formação de diol por este catalisador.

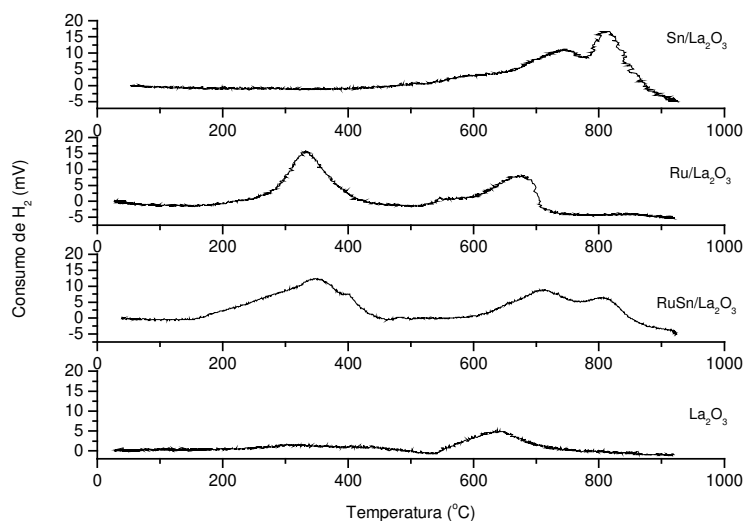


Figura 4.9. Consumo de H_2 versus temperatura dos sistemas La_2O_3 ; $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$; $\text{Ru/La}_2\text{O}_3$ e $\text{Sn/La}_2\text{O}_3$.

Os picos de consumo de hidrogênio situados entre 600 $^\circ\text{C}$ e 750 $^\circ\text{C}$ nos perfis de redução dos catalisadores suportados em La_2O_3 foram atribuídos à redução do suporte. Alguns autores também associam esse pico à decomposição de espécies carbonatadas do tipo $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ que ocorrem na mesma faixa de temperatura, em torno de 650 $^\circ\text{C}$, uma vez que acredita-se que nem toda perturbação na condutividade do gás efluente obtida por um detector de condutividade térmica seja devido exclusivamente ao consumo de hidrogênio (MATSUI *et al*, 1999; KLINGENBERG e VANNICE, 1999). A facilidade de interação de óxidos lantanídeos com CO_2 atmosférico justifica a presença dessas espécies, as quais já foram identificadas por

espectroscopia de massa por BERNAL *et al* (1987). Entretanto, não foram encontradas evidências dessas espécies nos difratogramas de raios X neste trabalho ou nos demais trabalhos tomados como referência, embora estes não descartem a possibilidade da presença da fase carbonatada.

Ainda em relação à redução do suporte, verifica-se que a presença de estanho altera de alguma forma a redutibilidade de espécies do suporte La_2O_3 , uma vez que na amostra contendo estanho ($\text{Sn}/\text{La}_2\text{O}_3$), a redução do suporte inicia-se em torno de 600°C , porém seu máximo fica em torno de 750°C , enquanto que na ausência do metal a redução se dá por volta de 640°C .

Na presença de rutênio ($\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3$) também houve aumento da temperatura de redução de espécies do suporte, porém em menor escala, apresentando pico de redução do La_2O_3 com máximo em torno de 680°C , representando um deslocamento de 40°C em relação ao suporte puro, ao passo que na amostra bimetálico $\text{RuSn}/\text{La}_2\text{O}_3$, a redução do óxido de lantânio fica por volta de 710°C (um deslocamento de 70°C). O aumento na temperatura de redução de La_2O_3 pode estar associado à interação desse suporte com os metais, principalmente através de interações eletrônicas com íons de estanho.

Além das mudanças de fases decorrentes das transições de $\text{La}(\text{OH})_3$ para o óxido La_2O_3 , deve-se considerar ainda, que parte do suporte La_2O_3 pode estar sendo reduzido simultaneamente com rutênio e estanho, haja visto uma maior facilidade de redução parcial de óxidos redutíveis presentes nas proximidades do metal por spillover de hidrogênio. Neste caso, as espécies parcialmente reduzidas do suporte podem depositar-se sobre a superfície do metal ativo provocando a queda na taxa de quimissorção de hidrogênio e logo diminuindo sua atividade, caracterizando o chamado efeito de decoração, discutido no item 2.5.1 e ilustrado pela Figura 4.10.

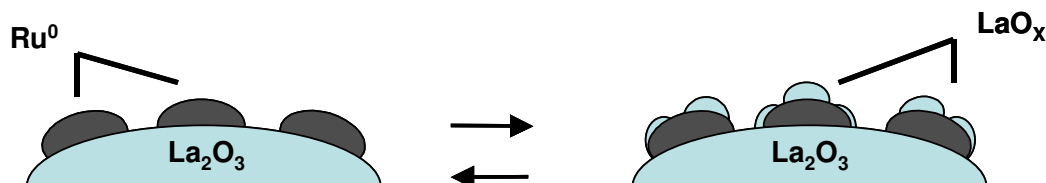


Figura 4.10. Efeito de decoração: migração de espécies reduzidas (LaO_x) sobre o metal ativo.

4.3.2.2 TPR dos sistemas suportados em TiO_2

A Figura 4.11 apresenta os perfis de redução dos sistemas suportados em TiO_2 -R: Ru/ TiO_2 -R, Sn/ TiO_2 -R e RuSn/ TiO_2 -R. O TPR do suporte TiO_2 -R puro não é apresentado, pois este não mostrou picos de consumo de hidrogênio nas condições de análise utilizadas.

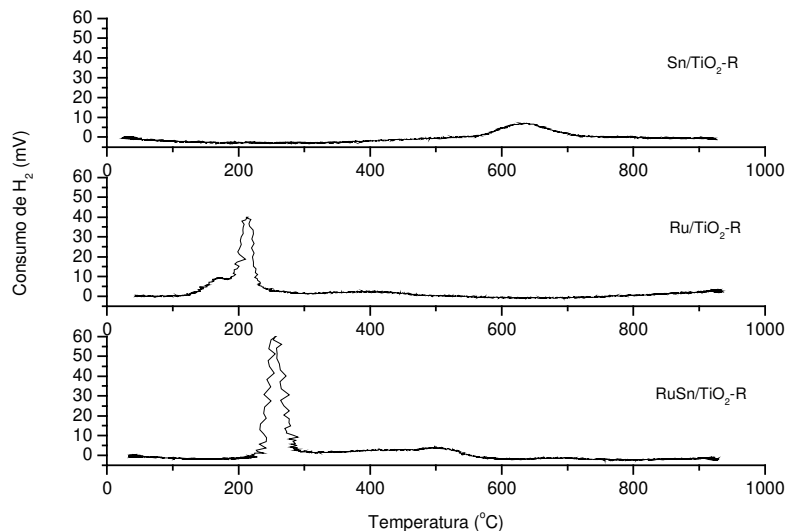


Figura 4.11. Consumo de H_2 versus temperatura dos sistemas RuSn/ TiO_2 -R; Ru/ TiO_2 -R e Sn/ TiO_2 -R.

Comparativamente, os perfis de redução dos sistemas suportados em TiO_2 -R nos permitem constatar que existe uma influência combinada entre promotor e suporte na formação da fase ativa. Diferentes sítios presentes nos suportes podem interferir na interação com o metal ativo, assim como no estado de oxidação do promotor (Sn), refletindo nas propriedades catalíticas, podendo levar a formação de sítios específicos na interface metal-suporte.

Ao contrário do comportamento mostrado pelo uso de La_2O_3 , a interação metal-promotor se sobressaiu em relação à interação metal-suporte, tanto do rutênio quando do estanho, resultando também em temperaturas de redução mais baixas.

O perfil de redução do catalisador RuSn/ TiO_2 -R apresenta-se totalmente diferente da soma dos perfis dos catalisadores monometálicos, apresentando um aumento no consumo de hidrogênio, ligeiramente deslocado para temperatura mais alta (255°C) em relação à amostra monometálica Ru/ TiO_2 -R, não sendo possível distinguir diferentes etapas de redução dos metais,

sugerindo que estas ocorrem simultaneamente. Essa observação evidencia a interação efetiva entre rutênio e estanho proporcionada pela natureza do suporte, com a possibilidade de todo estanho estar em contato direto com átomos de rutênio e ser cataliticamente reduzido por spillover de hidrogênio a partir do rutênio. Há ainda a hipótese da formação de uma nova fase caracterizada por uma liga metálica Ru_xSn_y , a qual também apresentaria um perfil de redução contendo apenas um pico de consumo de hidrogênio (COUPÉ *et al*, 2000 e POUILLOUX *et al*, 2000). Com base nos resultados dos testes catalíticos apresentados adiante, essa nova fase formada, seja pela presença de espécies iônicas de estanho isoladas ou como uma liga metálica, mostrou-se bastante ativa, porém pouco seletiva à formação do 1,6-hexanodiol na hidrogenação do adipato de dimetila, embora, segundo POUILLOUX *et al* (2000), quando na forma de liga metálica com um metal nobre, o estanho estaria carregado positivamente, por meio de transferência de elétrons do metal menos nobre para o mais nobre, e a diferença de eletronegatividade entre os metais pode promover também a polarização da ligação $\text{C}=\text{O}$.

4.3.2.3 TPR dos sistemas suportados em SiO_2

Os perfis de redução dos sistemas monometálicos e bimetálico suportados em SiO_2 são mostrados através da Figura 4.12.

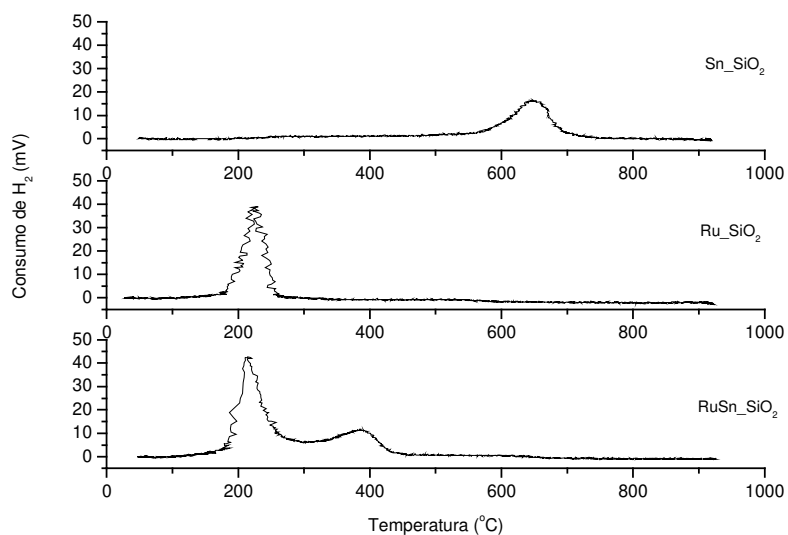


Figura 4.12. Consumo de H_2 versus temperatura dos sistemas RuSn/SiO_2 ; Ru/SiO_2 e Sn/SiO_2 .

Nota-se que o perfil da amostra bimetálica RuSn/SiO₂ apresenta-se totalmente diferente de uma eventual soma dos perfis das amostras monometálicas, indicando alto grau de interação metal-promotor em relação à interação metal-suporte. Essa menor interação com o suporte, tanto do rutênio quanto do estanho, possibilitou maior interação entre os metais conduzindo a temperaturas de redução mais baixas, especialmente para a redução do estanho.

Claramente verifica-se que o estanho é reduzido a uma temperatura bem inferior no catalisador bimetálico (RuSn/SiO₂), em torno de 385°C, enquanto que na ausência de rutênio (Sn/SiO₂), a redução se dá a 645°C. Esse deslocamento de cerca de 260°C é resultado de uma possível interação direta ou indireta entre os metais, com a redução do estanho favorecida pelo rutênio ou através de spillover de hidrogênio do rutênio, facilitando a redução do óxido SnO₂.

Alguns autores, entre eles *POUILLoux et al* (2000) e *RIGUETTO et al* (2007), verificaram a presença de estanho metálico após redução a elevada temperatura (~500°C) de catalisadores RuSn suportados em SiO₂. Também foram identificadas a presença de uma liga metálica Ru₃Sn₇ e de uma fase oxida RuOSn, além de espécies catiônicas Snⁿ⁺, formadas através de reoxidação segundo *RIGUETTO et al*, (2007). Todavia, a presença de dois picos de consumo de hidrogênio no perfil de redução do catalisador RuSn/SiO₂ contradiz a possibilidade de formação de uma liga RuSn. Temos o indicativo de redução de duas espécies metálicas distintas, com o primeiro pico referente à redução de rutênio e o segundo à redução do promotor, estanho. Porém, nesse caso não se sabe ao certo o estado de oxidação das espécies de estanho presentes após a redução na presença de rutênio, havendo a possibilidade de favorecimento da formação do estado de oxidação Sn²⁺, tendo em vista os resultados dos testes catalíticos.

A presença de estanho não alterou significativamente a temperatura de redução do rutênio no catalisador RuSn/SiO₂ (210°C) em relação à amostra monometálica Ru/SiO₂ (225°C). *LLORCA et al* (1999) e *SILVA* (2004) atribuíram esse pequeno deslocamento para temperatura de redução menor a um aumento na dispersão de rutênio na presença de óxidos de estanho. Assim, pode-se sugerir que o estanho pode ter alterado de maneira sutil a dispersão do metal ativo no sistema suportado em SiO₂. *KLUSON e CERVANY* (1995) explicam o aumento da dispersão após adição de estanho em catalisadores RuSn suportados pela existência de espécies oxidas SnO e SnO₂ interagindo com Ru⁰, onde estas serviriam como espaçadores entre os sítios do metal em seu estado metálico.

Vale lembrar que o suporte SiO_2 não apresentou picos de consumo de hidrogênio que viesse atestar redução do óxido puro nas condições de análise de TPR e, portanto, seu perfil de redução não é apresentado.

4.3.2.4 TPR dos sistemas suportados em Nb_2O_5

Na Figura 4.13 são apresentados os perfis de redução para os catalisadores suportados em Nb_2O_5 : Ru/ Nb_2O_5 , Sn/ Nb_2O_5 e RuSn/ Nb_2O_5 e para o suporte puro Nb_2O_5 .

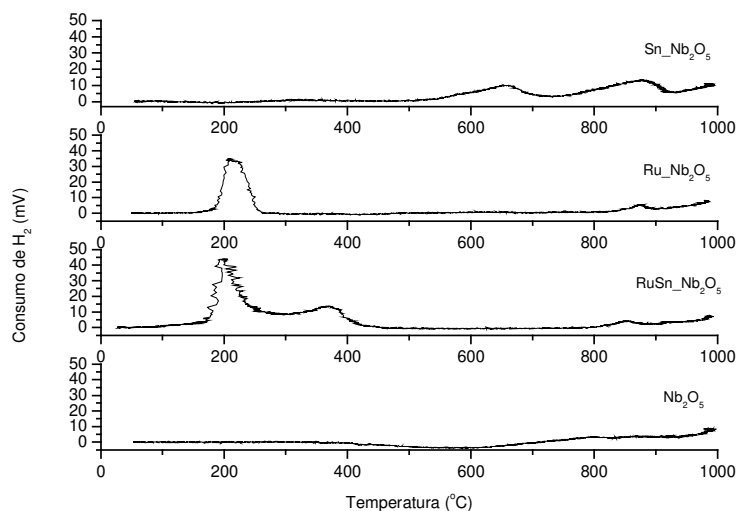


Figura 4.13. Consumo de H_2 versus temperatura dos sistemas Nb_2O_5 ; RuSn/ Nb_2O_5 ; Ru/ Nb_2O_5 e Sn/ Nb_2O_5 .

Observa-se que o suporte puro apresentou redução em uma larga faixa de temperatura, com início de redução acima de 650°C . Já nos perfis de redução dos catalisadores, percebe-se que na presença dos metais, principalmente rutênio, a redução parcial do suporte é deslocada para uma temperatura maior, com início de redução em torno de 800°C . De fato, WACHS *et al* (2000) descreve que a redução da nióbia por hidrogênio tem início em torno de 800°C chegando a atingir os 1300°C . Já NORONHA *et al* (1991) evidenciou a redução parcial da nióbia em torno de 927°C na presença de paládio, em catalisadores $\text{Pd/Nb}_2\text{O}_5$, que segundo os autores bloqueiam a superfície do metal ativo causando diminuição da quimissorção de H_2 e logo da atividade.

A evidência de redução do suporte Nb_2O_5 em temperaturas elevadas não impede que sua redução esteja ocorrendo concomitantemente com a redução dos metais na presença de rutênio,

devido ao efeito SMSI. Essas espécies (NbO_x) poderiam provocar o efeito de decoração, bloqueando sítios metálicos ativos e inibindo a hidrogenação excessiva dos reagentes. Este fato pode estar relacionado com a baixa formação de “outros” nos testes catalíticos e menor atividade apresentada pelo catalisador em relação ao uso do suporte SiO_2 .

Considerando o perfil de redução do catalisador bimetálico $\text{RuSn/Nb}_2\text{O}_5$, observa-se grande semelhança com o catalisador RuSn/SiO_2 na formação dos sítios ativos. Essa evidência se torna importante para buscar entender as diferenças observadas nas atividades e seletividades desses catalisadores, relacionando esses dados aos impactos provocados pelo suportes na formação das fases ativas na interface metal-suporte.

Assim como no catalisador suportado em SiO_2 , o catalisador $\text{RuSn/Nb}_2\text{O}_5$ apresentou perfil de redução bastante diferente da superposição dos perfis de redução de seus catalisadores monometálicos, especialmente no que diz respeito à redução do estanho, que tem seu pico de redução deslocado em cerca de 290°C para uma temperatura menor em relação ao catalisador monometálico $\text{Sn/Nb}_2\text{O}_5$. Esta observação revela que a interação entre estanho e o suporte Nb_2O_5 é menos intensa, possibilitando maior interação entre os metais, facilitando a redução do estanho nas proximidades do rutênio por um possível spillover de hidrogênio. Ademais, a presença de dois picos de redução nas condições apresentadas descaracteriza a formação de uma liga RuSn .

A temperatura de redução do rutênio no catalisador bimetálico (200°C) diminuiu sutilmente, cerca de 10°C em relação ao catalisador monometálico, mais uma vez, indicando um possível aumento, embora que pequeno, da dispersão pela presença de espécies oxidas de estanho.

Assim como no catalisador RuSn/SiO_2 , não se pode afirmar o estado de oxidação do promotor estanho. Contudo, sugere-se que espécies iônicas de estanho estejam presentes durante a reação. Embora haja indicativos de que o óxido SnO_2 esteja sendo reduzido em uma única etapa à valência zero, deve-se considerar estudos anteriores já citados que atribuem a ativação da carbonila e logo, a formação de 1,6-hexanodiol, à espécies do promotor carregadas positivamente ou espécies parcialmente reduzidas do suporte. Ressalta-se que a já mencionada presença de NbO_x não justificaria a seletividade encontrada pelo uso do catalisador bimetálico, admitindo-se os resultados do teste catalítico realizado com o catalisador monometálico $\text{Ru/Nb}_2\text{O}_5$, que apresentou baixa formação do diol (Figuras 5.29 e 5.31).

Como veremos nos testes catalíticos, fica claro que os sítios obtidos com o uso dos catalisadores RuSn/SiO_2 e $\text{RuSn/Nb}_2\text{O}_5$ são adequados à hidrogenação do grupo éster do adipato de dimetila levando a formação do 1,6-hexanodiol. O favorecimento da redução do estanho pelas interações metal-suporte, propiciou elevada seletividade ao 1,6-hexanodiol, que foi atribuída a espécies de estanho atuando como ácidos de Lewis próximas a partículas metálicas ativas, favorecendo a adsorção do reagente através da carbonila como resultado da grande interação desses sítios com o par de elétrons isolados do átomo de oxigênio, aumentando assim a probabilidade de hidrogenação da ligação C=O . De fato, esta é a explicação mais apropriada e concordante com diversos estudos anteriores do efeito promotor sobre a seletividade das reações envolvendo a presença de sítios iônicos positivamente carregados (PONEC, 1997; TAHARA *et al*, 1997; GALLEZOT e RICHARD, 1998; POUILOUX *et al*, 1998; TOBA *et al*, 1999; MAHMOUD *et al*, 2002; SILVA *et al*, 2003).

Por fim, analisando os perfis de redução dos catalisadores RuSn em diferentes suportes, é possível constatar a influência do suporte na formação das fases ativas. Verifica-se que a natureza do suporte tem influência sobre o estado eletrônico dos metais suportados e sob a estabilidade e propriedades de suas partículas por meio da influência sobre a interface metal-suporte.

4.4 Análise Termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica é uma técnica de caracterização que fornece um perfil da perda de massa da amostra em função do aumento de temperatura da mesma em atmosfera controlada, seja ela inerte ou oxidante.

Tendo em vista as etapas dos tratamentos térmicos aplicados na preparação dos catalisadores, uma avaliação do comportamento térmico dos suportes e precursores metálicos utilizados se faz importante. Os perfis termogravimétricos podem ser aplicados na avaliação das condições de calcinação (atmosfera oxidante), através do fornecimento de informações sobre a decomposição térmica dos sais metálicos presentes no catalisador, que pode ser acompanhada pela remoção de compostos orgânicos e não redutíveis.

Desse modo, a análise termogravimétrica foi aplicada a fim de estudar a influência da atmosfera de calcinação sobre os catalisadores e seus componentes.

Na avaliação dos termogramas dos óxidos utilizados como suporte ($\text{TiO}_2\text{-R}$, SiO_2 e Nb_2O_5) não foi observada nenhuma perda de massa na faixa de temperatura estudada (25°C a 900°C), a não ser devido à eliminação de água adsorvida na superfície do sólido. Esta constatação confirma a elevada estabilidade térmica desses óxidos. Neste caso, seus respectivos termogramas não são apresentados.

A Figura 4.14 apresenta o termograma obtido em atmosfera oxidante do precursor metálico de rutênio usado no preparo dos catalisadores, $\text{RuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

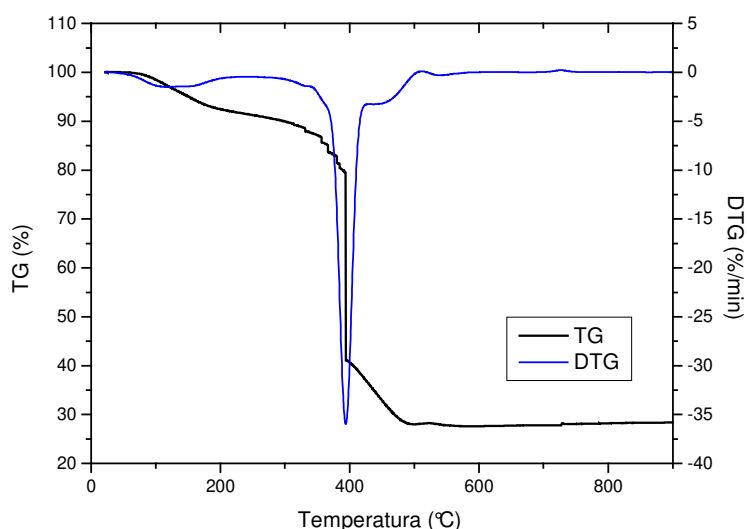


Figura 4.14. Termograma (TGA/DTG) do precursor hidratado $\text{RuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A amostra apresentou duas perdas de massas significativas, totalizando uma perda de 71,6%. O pico na curva DTG entre 35°C e 250°C foi atribuído à eliminação de água adsorvida no sólido que ocorreria em temperaturas inferiores a 100°C , seguida da eliminação de água de hidratação do precursor em temperaturas mais altas, correspondendo 9,2% da massa. Na região entre 260°C e 500°C , a perda de massa de 62,5% é atribuída à remoção de cloro com possível perda de rutênio na forma óxida (RuO_2), o qual é considerado volátil a elevada temperatura em atmosfera oxidante por TAHARA *et al*, 1997). Após 500°C não houve mais nenhuma perda de massa da amostra. Analisando esses valores e a quantidade de cloro presente na molécula de 58,2% (considerando a água presente na amostra como sendo 9,2%), a eliminação de cloro parece acontecer por completo, como posteriormente evidência por análises de EDS apresentadas no item 4.5.

Em estudos de TAHARA *et al* (1996) catalisadores preparados a partir de um precursor colorado de estanho apresentaram baixa atividade, porém após processo de calcinação a elevada temperatura para eliminação de cloro a atividade catalítica aumenta. A quantidade de cloreto removido de um catalisador preparado com SnCl_2 sobre alumina e calcinado a 400°C foi de 85% e a 600°C foi de 87%, sem mudança significativa, nem mesmo em relação a atividade catalítica com rendimentos de cerca de 57%. A remoção completa de cloretos se deu após 800°C . No entanto, neste caso há uma queda no rendimento da reação (29%) devido a características intrínsecas ao catalisador $\text{RuSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e à reação. Maiores rendimentos (78%) foram obtidos quando os catalisadores foram calcinados a 400°C e lavados com solução de NaOH 0,1N.

A Figura 4.15 apresenta as curvas TG e DTG do precursor metálico de estanho usado na preparação dos catalisadores ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O termograma revela a existência de três etapas de perdas de massa. Os primeiros picos, correspondentes a aproximadamente 12,3% mostrados pela curva derivada, são atribuídos à eliminação de água adsorvida na superfície do material entre 30°C e 100°C e a eliminação da água de hidratação entre 110°C e 210°C . O pico na curva DTG na região entre 250°C e 500°C , sugere perda de massa devido à remoção de cloro e também de estanho, considerando que a perda de massa nessa etapa é de cerca de 70%, uma vez que o teor nominal de cloro presente na amostra é de 31,4% e de estanho de 52,6%. Após 500°C não é evidenciada nenhuma perda de massa do material. A perda de massa total do material foi de 86,3%.

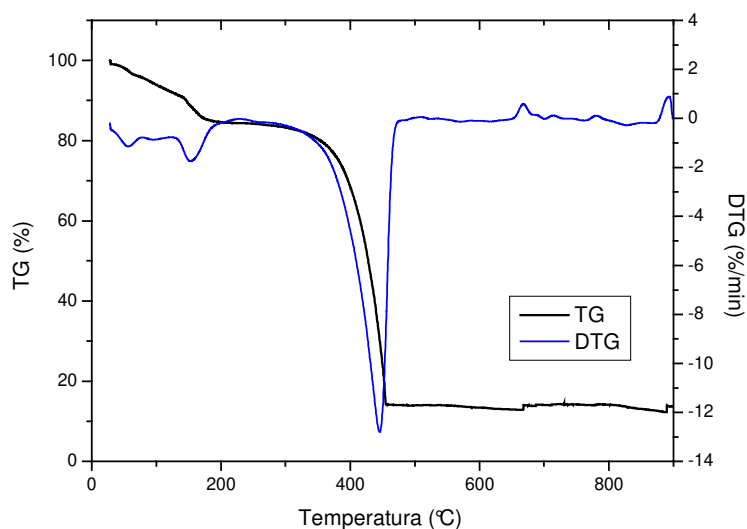


Figura 4.15. Termograma (TGA/DTG) do precursor hidratado $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Por outro lado, o termograma mostrado na Figura 4.16 referente à amostra La_2O_3 revela perdas de massa significativas, correspondente a uma decomposição por etapas, e que podem reafirmar a presença de mais de uma fase na amostra como evidenciado também por difração de raios X.

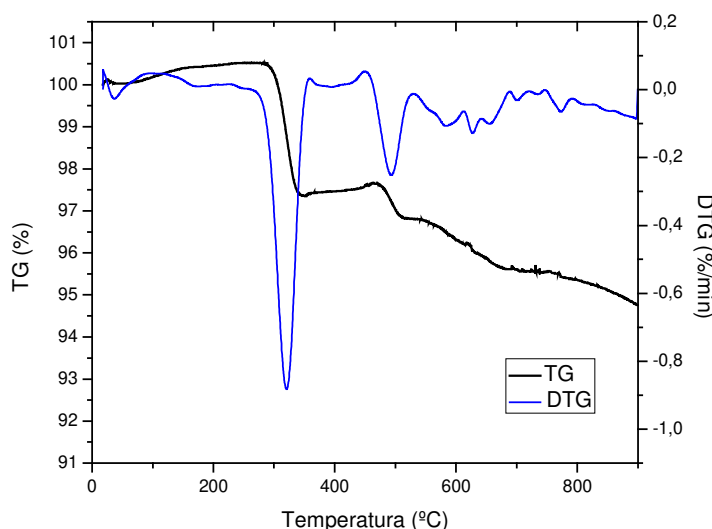


Figura 4.16. Termograma (TGA/DTG) do suporte La_2O_3 .

Além do primeiro pico na curva derivada, antes de 100°C, atribuído à eliminação de água adsorvida na superfície do suporte (<1%), observa-se mais três picos, sendo dois bem acentuados e um terceiro mais perceptível através da curva TG.

Considerando a presença de $\text{La}(\text{OH})_3$ na amostra, pode-se dizer que a perda de 3% em torno de 323°C corresponde à decomposição do trihidróxido com possível formação de um intermediário $\text{LaO}(\text{OH})$. O aumento de temperatura levaria a desidratação desse oxihidróxido na região de 490°C, levando finalmente a formação do óxido La_2O_3 . Esses resultados são semelhantes aos encontrados por TAYLOR e SCHRADER (1991), que indicam a passagem de $\text{La}(\text{OH})_3$ a $\text{LaO}(\text{OH})$ em torno de 350°C, sendo possível também alguma identificação de La_2O_3 , porém a transição completa dessas espécies a óxido se dá em torno de 550°C.

Com base em evidências relatadas por KLINGENBERG e VANNICE (1999) e MATSUI *et al* (1999), a terceira perda de massa entre 550°C e 600°C, revela a existência de fases carbonatadas, sejam elas carbonatos $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ ou oxicarbonatos $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ devido a interação com dióxido de carbono atmosférico. Segundo estudos de TAYLOR e SCHRADER (1991), a

fase $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ passa a oxicarbonato na região de 400°C e 600°C, já este ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) deixa de ser identificado efetivamente apenas após 800°C. Por conseguinte, BERNAL *et al* (1983) afirmam que a remoção de impurezas de carbonatos podem ser realizada somente após aquecimento térmico não menores que 900°C. FRAGA (2000) atribuiu a decomposição de carbonatos à temperatura na região de 650°C com perda de massa contínua até aproximadamente 1000°C.

O termograma do catalisador bimetálico $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$ é mostrado pela Figura 4.17. O aparecimento de vários picos indica a perda de massa em diferentes regiões de temperatura. Tomando como referência os termogramas do suporte e dos precursores, os dois primeiros picos na curva derivada, representando cerca de 2% de perda de massa na região entre 50°C e 200°C, foram atribuídos à saída de água adsorvida na superfície do catalisador e à saída de água de hidratação dos precursores metálicos. Comparativamente ao termograma do suporte puro La_2O_3 , o pico presente em cerca de 360°C refere-se à transição de fases do suporte. Todavia, a eliminação de cloretos provenientes dos precursores metálicos pode acontecer na mesma faixa de temperatura. A perda de massa nessa fase foi correspondente a 8,7%.

Por volta de 480°C observa-se um pico pouco intenso seguido de perda de massa contínua até o final da análise em 900°C. Essa perda de massa pode ser relativa a decomposição do suporte pela eliminação de carbonatos, uma vez que nessa região já não há mais perdas de massas referentes aos precursores.

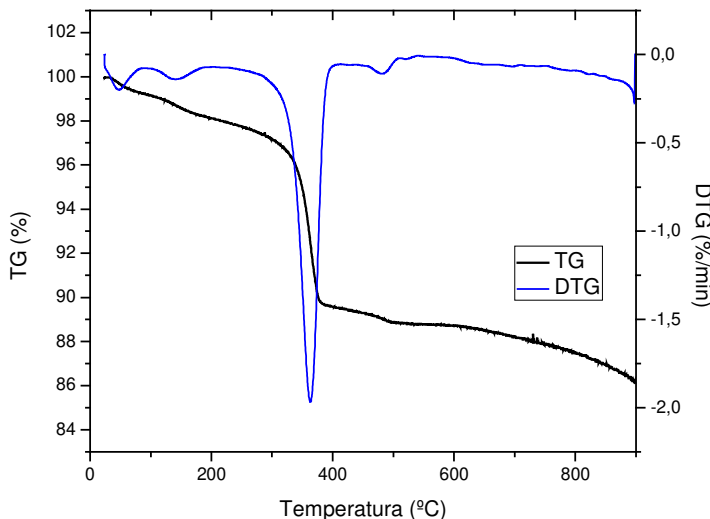


Figura 4.17. Termograma (TGA/DTG) do catalisador $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$.

A Figura 4.18 mostra o termograma do catalisador RuSn/TiO₂-R. A curva DTG apresentada pela amostra revela a existência de picos consecutivos de perda de massa. Tomando-se como referência as curvas TG e DTG dos precursores metálicos, sugere-se que os primeiros picos entre 30°C e 230°C referem-se à eliminação de água adsorvida na superfície do catalisador e à eliminação de água de hidratação presente nos sais precursores. Por fim, a perda de massa entre 230°C e 490°C seria responsável pela eliminação de cloro dos precursores metálicos. Entretanto, a eliminação de cloro dos precursores metálicos apresentou picos bem definidos na curva DTG, indicando que quando estes estão suportados em TiO₂-R, a eliminação de cloro não acontece em uma etapa bem definida. A presença de um pico largo e descontínuo pode revelar diferentes interações dos sais precursores com o suporte. Um comportamento semelhante também foi verificado por SILVA (2000).

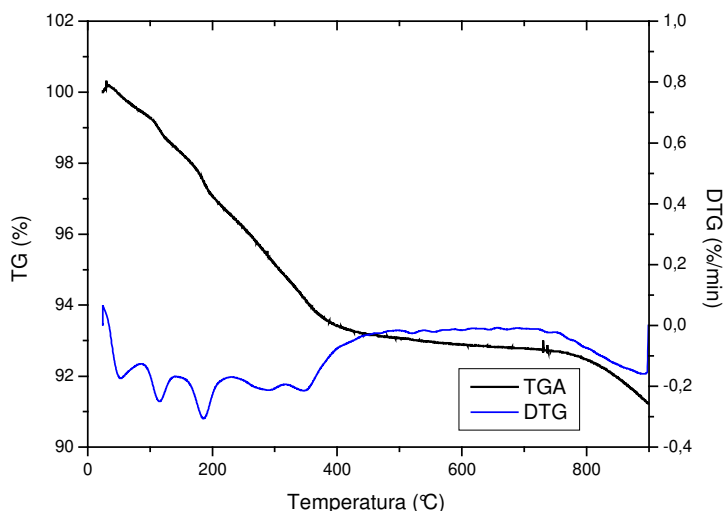


Figura 4.18. Termograma (TGA/DTG) do catalisador RuSn/TiO₂-R.

O termograma relativo ao catalisador RuSn/SiO₂ é mostrado na Figura 4.19. Todos os picos foram atribuídos a perdas de massa das espécies suportadas, uma vez que não houve perda de massa relativa ao suporte SiO₂. Foram verificadas dois picos de perda de massa, um entre cerca de 30°C e 100°C correspondente à eliminação de água adsorvida, acompanhado de um ombro que vai até 200°C referente à eliminação de água de hidratação e um último na região de 200°C e 400°C atribuído à eliminação de cloro.

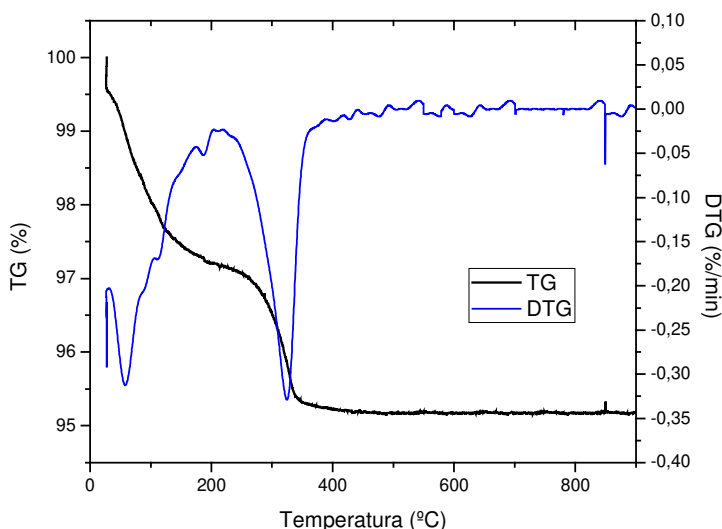


Figura 4.19. Termograma (TGA/DTG) do catalisador RuSn/SiO₂.

Na Figura 4.20 é apresentado o termograma do catalisador RuSn/Nb₂O₅. Observa-se que o comportamento de perda de massa mais uma vez é bastante semelhante ao mostrado pelo catalisador suportado em SiO₂. As curvas TG e DTG mostram a existência de três perdas de massa, sendo a primeira na região entre 40°C e 155°C atribuída à eliminação de água adsorvida superficialmente. Uma segunda perda de massa, por sua vez, caracterizada por um ombro em DTG, é atribuída à eliminação de água de hidratação dos precursores metálicos. Por fim, a remoção de cloro pode ser relacionada a perda de massa na faixa de temperatura entre 230°C e 450°C.

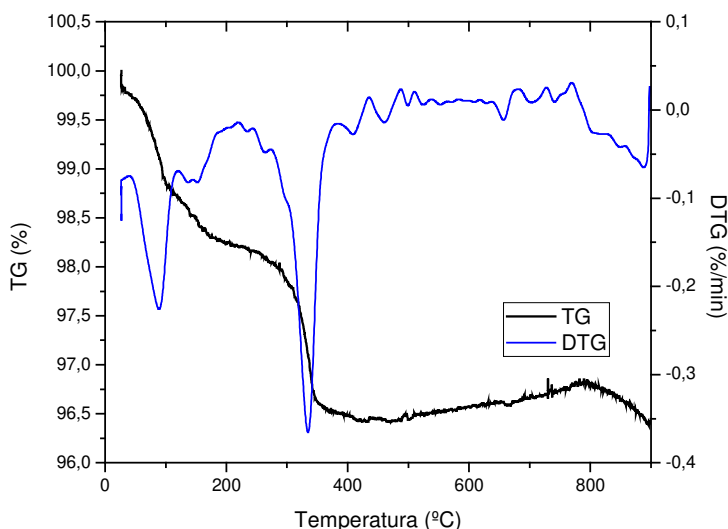


Figura 4.20. Termograma (TGA/DTG) do catalisador RuSn/Nb₂O₅.

De acordo com os resultados das análises termogravimétricas apresentadas associadas aos teores de cloro obtidos por análises de EDS apresentadas a seguir, conclui-se que as condições de calcinação aplicadas aos catalisadores para eliminação de cloro foram efetivas para a maior parte dos catalisadores estudados.

4.5 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As análises de microscopia foram realizadas seguidas de análises de EDS (*Energy-Dispersive electron probe X-ray analysis*) com mapeamento elementar, que nos forneceu um valor aproximado da concentração dos metais dispersos sobre o suporte, assim como do residual de cloro remanescente.

Na Tabela 4.2 são mostradas as médias obtidas por a partir de três leituras de mapeamento de diferentes pontos da amostra por EDS para os catalisadores bimetalicos após calcinação a 400°C.

Tabela 4.2. Média da concentração real dos componentes principais dos catalisadores bimetalicos obtida por EDS.

Catalisador	Concentração (%)			Razão Ru/Sn
	Rutênio	Estanho	Cloro	
RuSn/La₂O₃	1,6	3,3	1,8	2,0
RuSn/TiO₂-R	1,6	3,2	0,10	2,0
RuSn/SiO₂	1,1	2,0	Nd*	1,8
RuSn/Nb₂O₅	1,4	2,5	Nd*	1,8

Nd*: Não detectável.

Verifica-se que nos catalisadores suportados em TiO₂-R, SiO₂ e Nb₂O₅ não houve praticamente nenhuma detecção de cloro nas amostras após o processo de calcinação, condizendo com os resultados de TGA. No catalisador suportado em La₂O₃ o teor de cloro detectado foi de 1,8%. Já os teores de rutênio e estanho presentes em todas as amostras mostraram-se inferiores aos teores nominais desses metais, já as razões entre os metais apontou valores próximos a esperada. No entanto, vale lembrar que esta técnica fornece apenas um valor aproximado desses componentes.

As Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 são apresentadas as micrografias seguidas dos mapeamentos dos catalisadores bimetálicos RuSn suportados em La_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-R}$, SiO_2 e Nb_2O_5 , respectivamente. Os mapeamentos revelam que os metais estão homogeneamente distribuídos na superfície do suporte. Os pontos na cor azul representam o metal rutênio, enquanto que os pontos na cor vermelha indicam a localização do estanho. As micrografias apresentadas foram obtidas com um aumento de 1.000 vezes. Não é possível identificar uma estrutura definida para nenhuma das amostras, sendo que estas se encontram na forma de aglomerados.

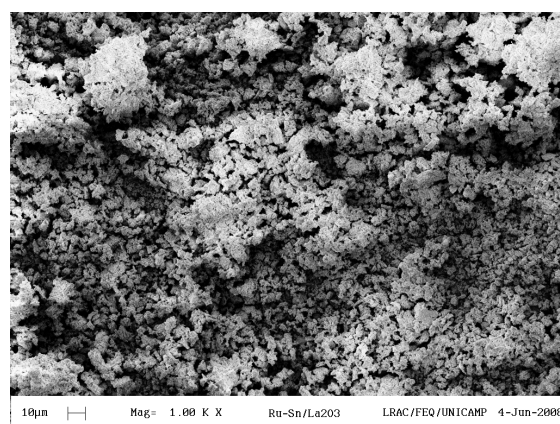
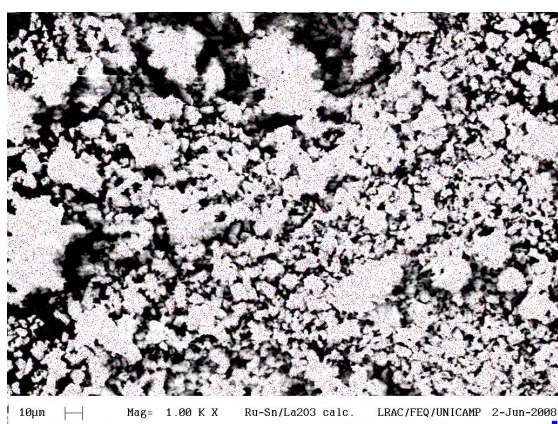


Figura 4.21. Micrografia do catalisador RuSn/ La_2O_3 .

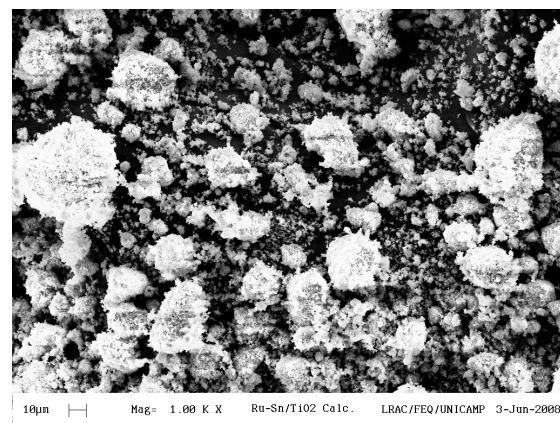
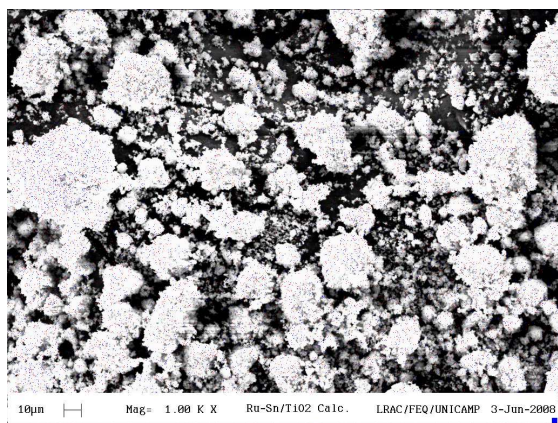


Figura 4.22. Micrografia do catalisador RuSn/ $\text{TiO}_2\text{-R}$.

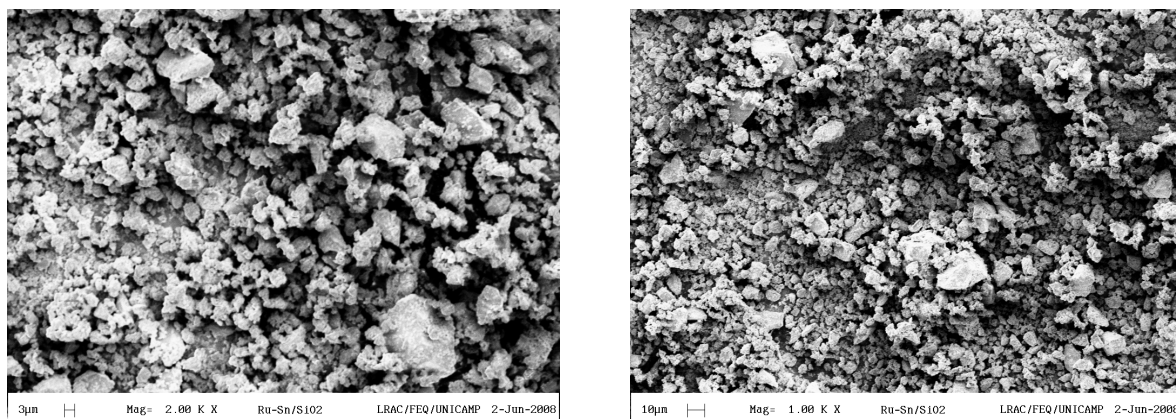


Figura 4.23. Micrografia do catalisador RuSn/SiO₂.

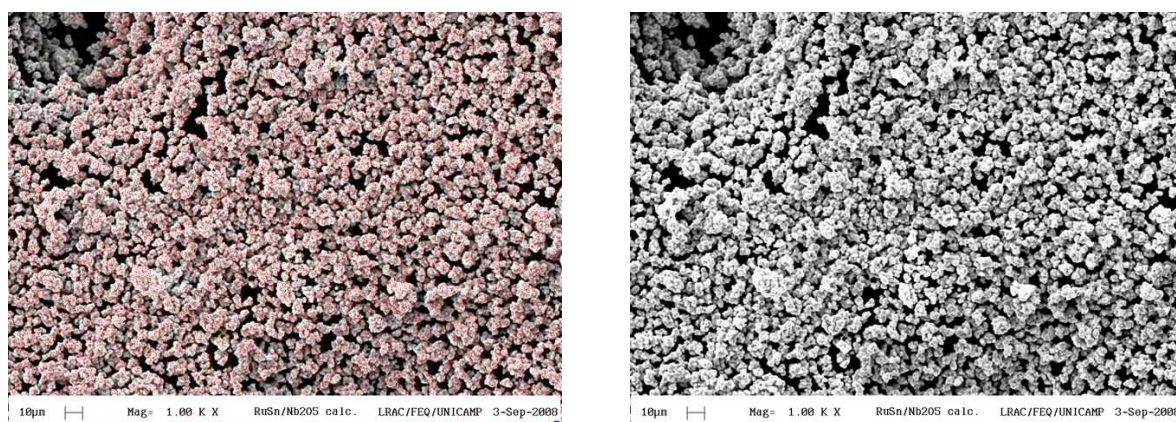


Figura 4.24. Micrografia do catalisador RuSn/Nb₂O₅.

CAPÍTULO 5

5. TESTES CATALÍTICOS

Neste capítulo é apresentada uma discussão dos testes catalíticos realizados. Estes possibilitam a avaliação do desempenho do sistema RuSn suportado em óxido de lantânio ($\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$), óxido de titânio ($\text{RuSn/TiO}_2\text{-R}$), óxido de silício (RuSn/SiO_2) e óxido de nióbio ($\text{RuSn/Nb}_2\text{O}_5$), quanto às suas atividades na hidrogenação do adipato de dimetila e seletividades ao 1,6-hexanodiol, todos na proporção 2% Ru e 4,7% Sn em massa, reduzidos a 400°C . Também são abordados os resultados dos testes catalíticos dos sistemas monometálicos de rutênio e estanho suportados para de melhor compreender seus efeitos sobre a hidrogenação do adipato de dimetila.

5.1 Influência do suporte na atividade e seletividade catalítica

Nesta seção estão sumarizados os resultados do desempenho catalítico quanto às atividades (Equação 3.3) e seletividades (Equação 3.4) dos catalisadores bimetalicos RuSn suportados.

Para fins comparativos, a Figura 5.1 traz as curvas de concentração do adipato de dimetila para os sistemas sem catalisador (branco) e com os catalisadores suportados, sendo a concentração relacionada à atividade catalítica global do catalisador ao final de 15 h de reação.

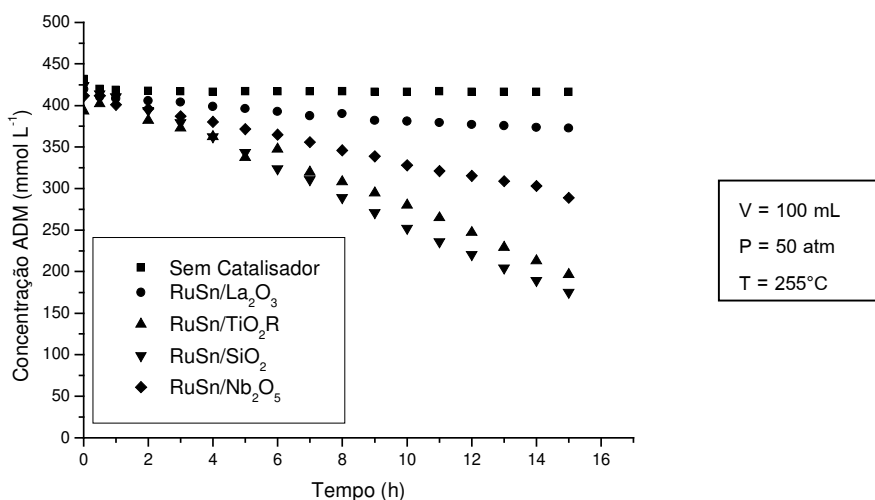


Figura 5.1. Concentração de adipato de dimetila por tempo pelos catalisadores bimetalicos.

Na amostra sem catalisador a conversão de apenas 3,6% do adipato de dimetila ocorre na primeira hora de reação mantendo-se constante nas horas seguintes. Com o catalisador RuSn/La₂O₃ a conversão foi de aproximadamente 9%, com o substrato sendo consumido ao longo das 15 h de reação. As conversões do substrato foram de cerca de 29% para o catalisador suportado em nióbia, com destaque para os sistemas suportados em titânia e sílica que apresentaram conversões de aproximadamente 52 e 57%, respectivamente. Assim como para RuSn/La₂O₃, nos demais sistemas a concentração de adipato decresce constantemente e não atinge o equilíbrio durante as 15 h de reação.

Fica evidente, através das distintas conversões apresentadas, a atividade catalítica global é afetada pelo suporte. Essa diferença pode estar relacionada a diversos fatores. Um deles seria a diferença nas áreas superficiais apresentadas pelos óxidos, que podem alterar a distribuição do metal ativo no suporte (REYES *et al*, 2002). Todavia, uma vez que os diferentes óxidos usados como suportes neste trabalho não apresentaram áreas superficiais elevadas, como verificadas pelas análises de B.E.T., admitiu-se menor influência desse parâmetro. Outro fator seria a natureza química do suporte, que pode influenciar significativamente o desempenho do catalisador, atuando diretamente sobre a sua atividade e seletividade através de uma possível formação de novos sítios ativos pela interação metal-suporte verificadas pelas análises de TPR.

Tendo em vista, que os óxidos redutíveis entre eles TiO₂-R, La₂O₃ e Nb₂O₅ estão sujeitos ao fenômeno SMSI, caracterizado pela formação de espécies parcialmente reduzidas do óxido (LaO_x, TiO_x e NbO_x), as menores conversões de adipato de dimetila foram obtidas pelos catalisadores suportados em La₂O₃ e Nb₂O₅. Embora a titânia também seja um óxido redutível, as análises de DRX mostram que o óxido de titânio utilizado é do tipo rutilo, o qual difere quanto a características de estabilidade térmica em relação à fase anatase. Segundo a literatura, a titânia rutilo não sofre o efeito SMSI tão facilmente quanto a titânia anatase e, portanto, a formação de espécies que provocam o efeito de decoração e a diminuição da atividade catalítica é desfavorecida (LI *et al*, 2003). O mesmo acontece com uso da sílica como suporte, por não se tratar de um óxido redutível.

Por outro lado, é conhecido que o uso de suportes redutíveis pode levar a um aumento na taxa de hidrogenação por facilitar a ativação da ligação C=O pelas espécies parcialmente reduzidas do suporte assim como o metal promotor (Vanicce e Sen, 1989). Resultados anteriores

também demonstram que espécies do tipo TiO_x na interface metal-suporte são indispensáveis à seletividade ao diol por inibir a hidrogenação excessiva de moléculas dos reagentes, supondo que espécies oxidadas do suporte seriam responsáveis por desativar sítios ativos responsáveis pelas reações laterais. De fato, observa-se em estudos realizados por SILVA *et al* (2004) que embora o catalisador suportado em Al_2O_3 , o qual não está suscetível ao efeito SMSI, apresente uma conversão bastante elevada (90%), a seletividade ao diol nessas condições chega a apenas 6%. Este valor pode ser considerado baixo quando comparado aos óxidos redutíveis, sugerindo que a possível formação dessas espécies do suporte pode ter contribuído para a seletividade da reação.

A Tabela 5.1 mostra os valores de seletividades obtidos para cada um dos produtos identificados da reação após um período de 15 h. Os produtos não identificados são nomeados neste trabalho como “outros” e suas concentrações determinadas pela diferença entre o consumo do adipato de dimetila e a soma dos produtos identificados. Os produtos não identificados podem estar adsorvidos na estrutura do catalisador ou em fase gasosa, impossibilitando sua detecção nas condições de análise empregadas.

Tabela 5.1. Seletividade aos produtos formados na hidrogenação catalítica do adipato de dimetila após 15 h de reação.

		Seletividade (%)						
Catalisador	Conv. (%)	Hnol	Ác hex	CPL	Diol	HHM	EMM	outros
RuSn/La₂O₃	8,9	1,5	-	10,4	9,7	-	2,4	75,9
RuSn/TiO₂-R	51,5	0,8	0,9	3,3	19,1	12,2	0,6	63,2
RuSn/SiO₂	56,6	0,3	-	2,0	59,3	9,7	6,6	21,2
RuSn/Nb₂O₅	28,5	-	-	4,4	50,5	18,1	25,0	1,9

Hnol: 1-hexanol; Ác hex: ácido hexanóico; CPL: ϵ -caprolactona; Diol: 1,6-hexanodiol; MCP: 6-hidroxi-hexanoato de metila; EMM: éster monometílico do ácido adípico.

Uma análise geral dos dados apresentados pelos diferentes catalisadores permite confirmar que, assim como a atividade é afetada pelo suporte na qual encontra-se dispersa a fase metálica ativa, a seletividade da reação e a distribuição dos produtos sofre mudanças

significativas de acordo com o suporte utilizado. Logo as propriedades catalíticas são grandemente influenciadas pelo suporte.

A distinta distribuição dos produtos comprova uma modificação nos sítios superficiais metálicos dos catalisadores de acordo com o óxido utilizado como suporte, especialmente no que se diz respeito à formação do produto de interesse 1,6-hexanodiol.

Também foram realizados testes catalíticos usando apenas os suportes como catalisadores. Uma propriedade particular obtida pelos sistemas foi a formação de éster monometílico do ácido adípico. O sistema catalisado por La_2O_3 apresentou conversão de 9,8% do substrato e 3% de seletividade ao monometil éster, correspondendo a $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Os sistemas $\text{TiO}_2\text{-R}$, SiO_2 e Nb_2O_5 tiveram conversões de 7,4; 14,2 e 2,9% com seletividades ao monometil éster de 57,5% ($17,3 \text{ mmol L}^{-1}$), 100% ($57,3 \text{ mmol L}^{-1}$) e 71% ($19,5 \text{ mmol L}^{-1}$), respectivamente.

Como o sistema utilizando a sílica foi o que apresentou resultados mais expressivos, a Figura 5.2 ilustra a formação do éster monometílico do ácido adípico em função do tempo pelo sistema SiO_2 .

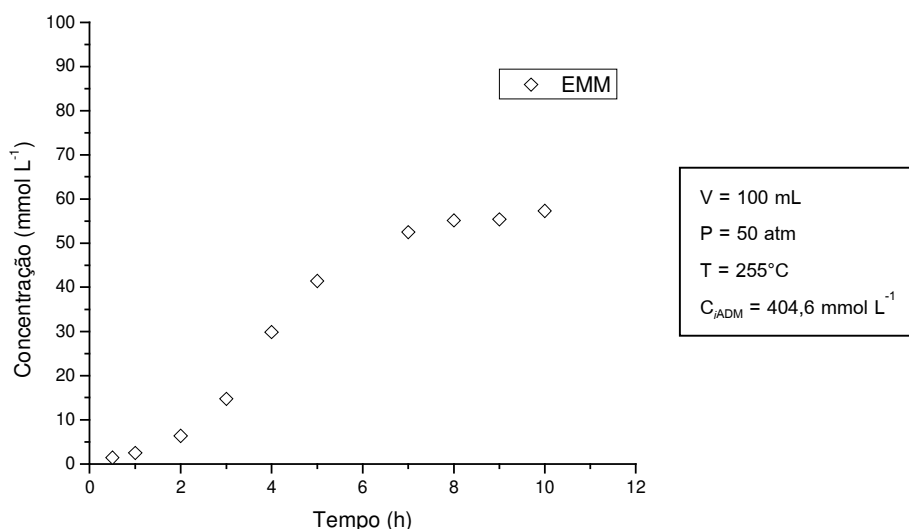


Figura 5.2. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por SiO_2 .

Embora trabalhos anteriores, já citados na revisão bibliográfica, atribuam o rompimento da ligação O-CH_3 a sítios metálicos de rutênio, acredita-se que estes não sejam os únicos

responsáveis pela formação do éster monometílico do ácido adípico nos catalisadores suportados. Os resultados indicam que os suportes também sejam capazes de promover a hidrogenólise da ligação O-CH₃. Sugere-se que essa capacidade esteja relacionada à força ácida apresentada pelos suportes, os quais seguem a seguinte ordem de acidez: SiO₂ > Nb₂O₅ > TiO₂ > La₂O₃. Verifica-se que quanto maior a força ácida do suporte, maior a seletividade ao éster monometílico do ácido adípico nestes catalisadores.

Essa proposta fica mais evidente quando esses resultados são comparados com os dados dos testes catalíticos apresentados adiante pelos catalisadores monometálicos de estanho (Figuras 5.7; 5.17; 5.24 e 5.31) e estudos de acidez realizados por AUROUX *et al* (2000). Segundo os autores, o suporte MgO, considerado básico assim como La₂O₃, teve aumento dos sítios ácidos na presença de óxido de estanho (SnO₂). De acordo, no catalisador Sn/La₂O₃ observa-se aumento na conversão e formação do monoéster. Já para o suporte TiO₂-R foi verificado que a inserção de estanho não altera significativamente a sua força ácida. No catalisador Sn/TiO₂-R nota-se não haver mudança expressiva na formação do monoéster em termos de concentração, assim como na conversão. Entretanto, será mostrado que o estanho altera de alguma forma o comportamento dos catalisadores levando ao consumo do éster monometílico do ácido adípico durante a reação, diferentemente do que acontece nos testes utilizando apenas os suportes como catalisadores.

Ainda segundo estudos de AUROUX *et al* (2000), a alumina, conhecida por suas propriedades ácidas, pode ter sua força ácida aumentada ou diminuída de acordo com o teor de estanho no catalisador. Assim, sugere-se que o teor de estanho empregado neste trabalho (~4%) pode ter diminuído o caráter ácido da sílica diminuindo a formação do monoéster no catalisador Sn/SiO₂.

A seguir são analisados os estudos dos acompanhamentos cinéticos dos sistemas catalisados por RuSn nos diferentes suportes e avaliados os efeitos das fases ativas formadas para hidrogenação do adipato de dimetila.

5.2 Catalisadores suportados em La₂O₃

Na Figura 5.3 são exibidas as curvas de consumo de adipato de dimetila pelos sistemas monometálicos Ru/La₂O₃ e Sn/La₂O₃ e também do sistema bimetálico RuSn/La₂O₃. Os testes catalíticos com os catalisadores monometálicos de estanho como o Sn/La₂O₃ foram realizados

apenas para fins comparativos, visto que o estanho é considerado praticamente inativo na reação de hidrogenação.

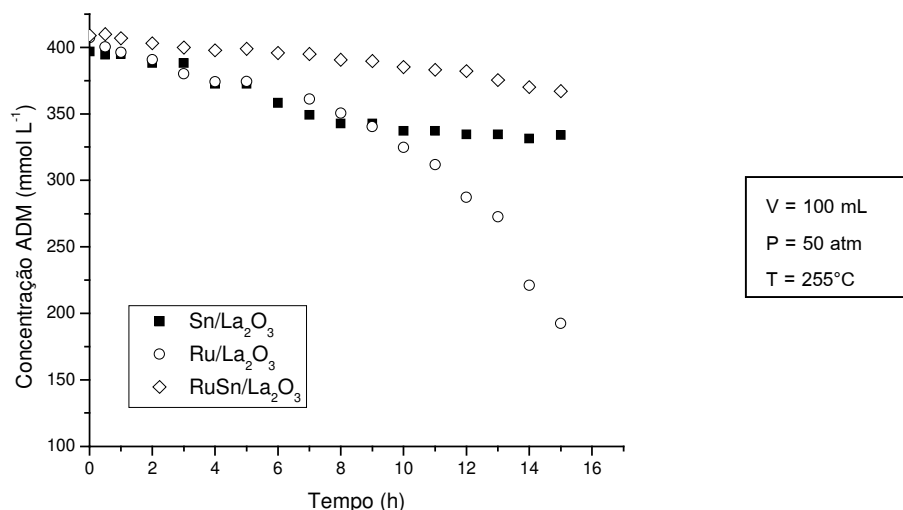


Figura 5.3. Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para catalisadores monometálicos Ru/La₂O₃ e Sn/La₂O₃ e bimetálico RuSn/La₂O₃.

A conversão do substrato no sistema bimetálico RuSn/La₂O₃ foi de apenas 9% após 15 h de reação, bem menor a apresentada pelo catalisador Ru/La₂O₃ (52,4%). Esse resultado indica mudanças nos sítios catalíticos na presença de estanho no catalisador bimetálico. Tal comportamento pode ser associado ao perfil de redução (TPR) apresentado pela amostra RuSn/La₂O₃ (Figura 4.9). Nele, tem-se que na condição de redução empregada no preparo do catalisador (400°C), não há redução de grande parte do óxido de estanho presente na amostra. Assim, a baixa atividade apresentada pode indicar decoração ou encapsulamento das partículas de rutênio por óxidos de estanho, ilustrado pela Figura 5.4.

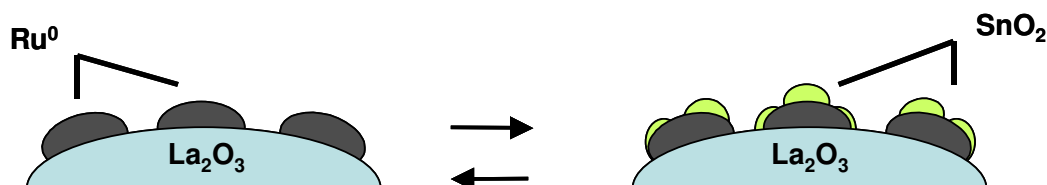


Figura 5.4. Esquema ilustrativo do encapsulamento de partículas de Ru⁰ por SnO_x.

Assim como no caso da decoração por espécies reduzidas do suporte (Figura 4.10), o bloqueio de sítios metálicos ativos responsáveis pela dissociação do hidrogênio pode ocorrer pela migração de óxidos de estanho na superfície do rutênio, tendo como consequência queda na taxa de hidrogenação (GALLEZOT e RICHARD, 1998). Esse comportamento foi igualmente verificado por POUILLOUX *et al* (1998) em catalisadores RuSn, inferindo também na diminuição da atividade. É importante mencionar que o teste catalítico do catalisador bimetalico RuSn/La₂O₃ foi realizado em duplicata para confirmação de tais resultados.

A seguir são apresentados as curvas cinéticas da formação dos produtos pelos catalisadores monometálicos Ru/La₂O₃ (Figura 5.5) e Sn/La₂O₃ (Figura 5.7) e bimetalico RuSn/La₂O₃ (Figura 5.8). Os dados de seletividade desses sistemas após 15 h de reação são apresentados na Tabela 5.2. As curvas de seletividades apresentadas pelos catalisadores bimetalicos encontram-se nos Anexos.

Tabela 5.2. Seletividade aos produtos formados na hidrogenação catalítica do adipato de dimetila por catalisadores suportados em La₂O₃, após 15 h de reação.

		Seletividade (%)						
Catalisador	Conv. (%)	Hnol	Ác hex	CPL	Diol	HMM	EMM	outros
RuSn/La₂O₃	8,9	1,6	-	10,4	9,7	-	2,4	75,9
Ru/La₂O₃	52,4	-	-	-	1,1	-	27,9	68,9
Sn/La₂O₃	17,1	-	-	-	2,2	-	1,8	95,9

Hnol: 1-hexanol; Ác hex: ácido hexanóico; CPL: ϵ -caprolactona; Diol: 1,6-hexanodiol; HMM: 6-hidroxi-hexanoato de metila; EMM: éster monometílico do ácido adípico.

Através do acompanhamento cinético do catalisador monometálico Ru/La₂O₃, observa-se basicamente a formação do éster monometílico do ácido adípico, alcançando, ao longo de 15 h, seletividade de 28%. As seletividades ao 1,6-hexanodiol e n-hexano foram inexpressivas, cerca de 1 e 2%, respectivamente. Os demais produtos foram agrupados como “outros” (~69%).

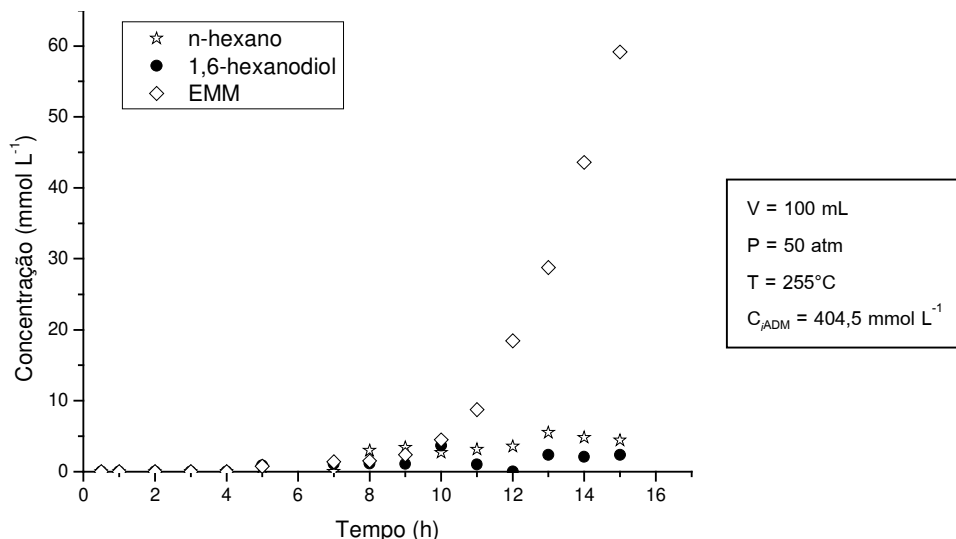


Figura 5.5. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Ru/La₂O₃.

Os resultados indicam que sítios metálicos presentes no catalisador Ru/La₂O₃ aumentam a seletividade no rompimento da a ligação O-CH₃ do diéster para formação do monoéster em relação ao sistema La₂O₃ puro (3%), assim como é observado um aumento na taxa de conversão. Supõe-se que esse comportamento pode estar relacionado a um aumento na quantidade de hidrogênio dissociado pela presença de rutênio metálico neste e nos demais catalisadores monometálicos de rutênio apresentados a seguir. No entanto, com o uso de Ru/La₂O₃, se fez necessário um tempo de indução de 8 h.

Conforme o esquema apresentado pela Figura 5.6, a formação do éster monometílico do ácido adípico dá-se pela hidrogenólise da ligação O-CH₃ do adipato de dimetila.

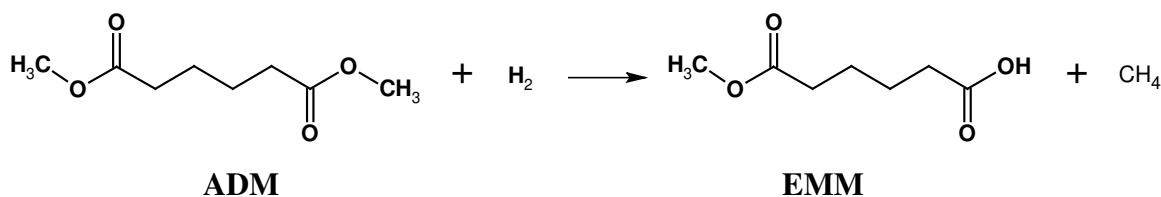


Figura 5.6. Esquema da formação do éster monometílico do ácido adípico a partir da hidrogenação do adipato de dimetila.

Assim como no sistema Ru/La₂O₃, o produto principal da reação catalisada por Sn/La₂O₃ (Figura 5.7) é o éster monometílico do ácido adípico. No entanto, a seletividade atinge cerca de 10% após 6 h de reação e diminui a partir de então, indicando que este esteja sendo convertido parcialmente ao 1,6-hexanodiol, com seletividade de 2,2% após 15 h e principalmente a “outros” como verificado nos dados da Tabela 5.2.

Sendo o estanho considerado inativo na reação de hidrogenação, sugere-se que uma pequena quantidade de hidrogênio atômico tenha se formado na superfície do catalisador para a formação do 1,6-hexanodiol, porém sua origem não está esclarecida.

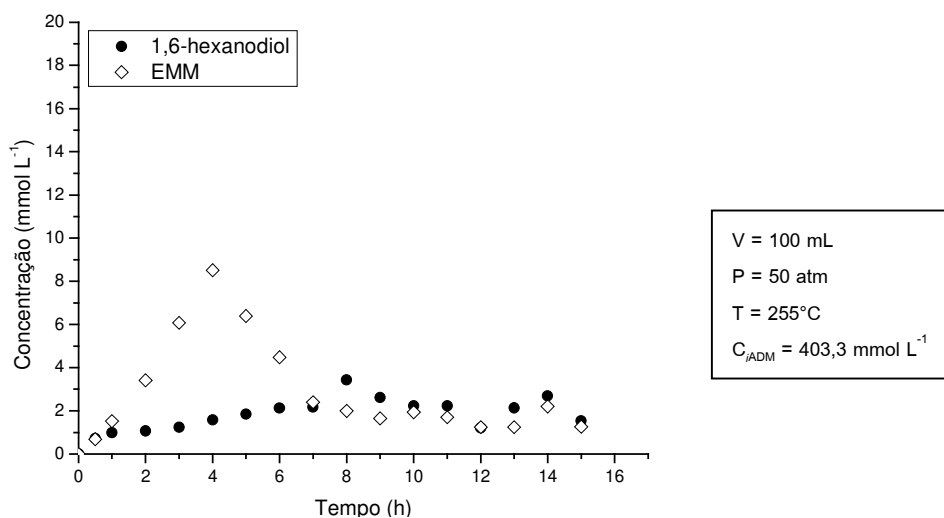


Figura 5.7. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Sn/La₂O₃.

A distribuição dos produtos obtidos pela hidrogenação do adipato de dimetila pelo catalisador RuSn/La₂O₃ (Figura 5.8), tem como produtos principais a ϵ -caprolactona e o 1,6-hexanodiol, com seletividades de 10,4 e 9,7%, respectivamente. O aumento na concentração de ambos os produtos ocorre ao longo das 15 h de reação.

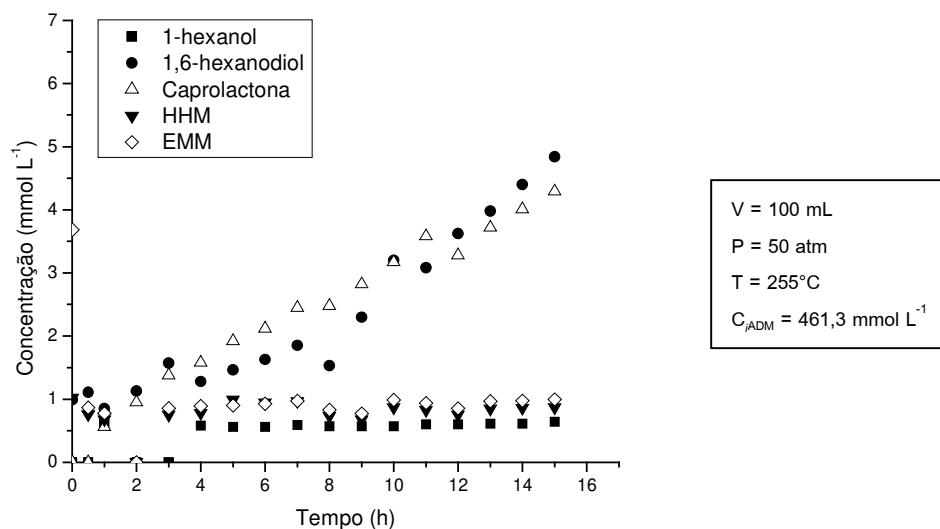


Figura 5.8. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada RuSn/La₂O₃.

Para catalisadores suportados em CeO₂, óxido pertencente à família dos lantanídeos assim como o La₂O₃ e com propriedades semelhantes, a produção de 1,6-hexanodiol foi baixa (8,31%). No entanto, a seletividade ao diol pôde ser aumentada (17,8%) quando o catalisador RuSn foi submetido a temperaturas de redução de 250°C. Segundo SANTOS (2004), a razão deste aumento de seletividade seria a inibição do efeito SMSI e logo, diminuição do efeito de decoração dos sítios metálicos por espécies CeO_x, também sugerido pelas análises de TPR (item 4.3.2.1).

É possível observar que a inserção de estanho ao sistema não provocou mudanças apenas na atividade, mas também mudou consideravelmente a distribuição dos produtos da reação. Nota-se que a presença de estanho inibiu a formação do éster monometílico e a excessiva hidrogenação da molécula reagente pelo bloqueio de sítios ativos não apenas por LaO_x mas também por SnO₂, como citado anteriormente.

Além disso, verifica-se que a forte interação tanto do rutênio quanto do estanho com o La₂O₃, confirmada pelas análises de TPR, não favoreceu a hidrogenação do adipato de dimetila, já que inibiu a formação de sítios ativos seletivos.

A formação de 1,6-hexanodiol pode ocorrer pela hidrogenação da ϵ -caprolactona ou do éster monometílico do ácido adípico e do 6-hidroxi-hexanoato de metila. No entanto, sugere-se

que com o uso do catalisador $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$, a formação do 1,6-hexanodiol ocorra pela hidrogenação direta da molécula reagente (Figura 5.9), sem aparente consumo de produtos intermediários.

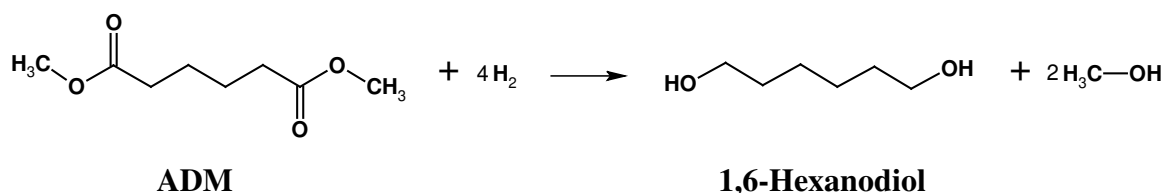


Figura 5.9. Esquema de formação do 1,6-hexanodiol pela hidrogenação do adipato de dimetila.

A formação de derivados cíclicos como a ϵ -caprolactona pode ser influenciada pela natureza ácida de alguns suportes (SILVA *et al*, 2006). A ϵ -caprolactona pode ser formada tanto pela hidrogenação do adipato de dimetila, quanto pela transesterificação intramolecular devido à presença de espécie H^+ no meio reacional. No entanto, considerando o caráter básico desse suporte (La_2O_3) a formação da ϵ -caprolactona pode ser atribuída exclusivamente à hidrogenação do adipato de dimetila seguida de adição nucleofílica intramolecular através do intermediário 6-hidroxi-hexanoato de metila (Figura 5.10). Além disso, não é possível identificar uma correlação entre acidez e a formação da lactona nos resultados encontrados para os demais catalisadores. O esquema da reação global é ilustrado na Figura 5.11.

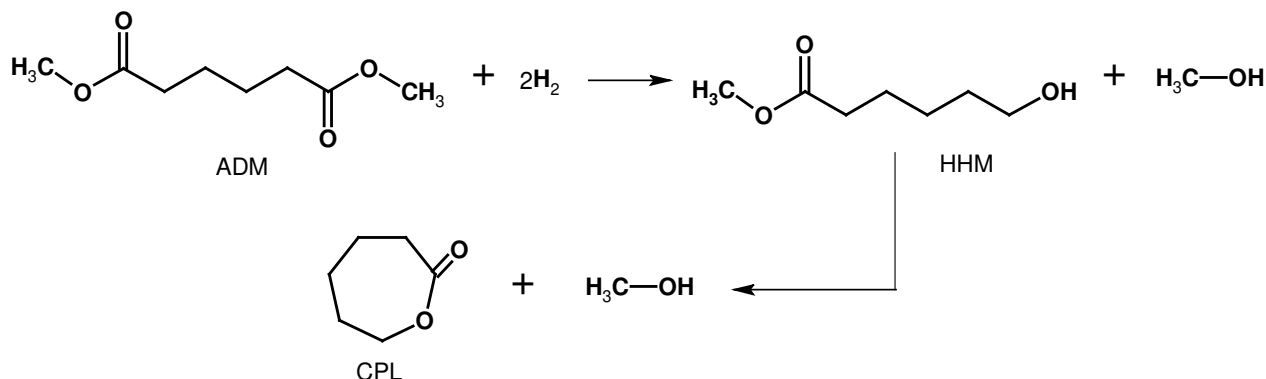


Figura 5.10. Formação da ϵ -caprolactona pela hidrogenação do ADM através do intermediário HHM.

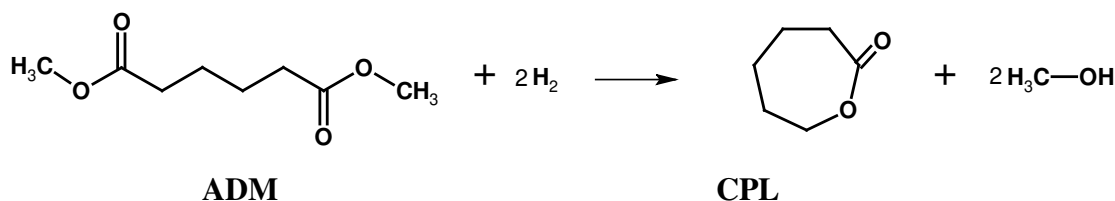


Figura 5.11. Esquema geral da formação da ϵ -caprolactona pela hidrogenação do ADM.

O 1,6-hexanodiol pode ser também hidrogenado formando 1-hexanol (Figura 5.12) ou n-hexano (Figura 5.13), no caso de um ou dois dos grupos OH serem hidrogenados, respectivamente. No sistema catalisado por RuSn/La₂O₃ não foi observada nenhuma relação que sugira a contribuição desse processo na formação dos produtos. Porém, esta possibilidade não pode ser descartada, uma vez que a concentração de 1,6-hexanodiol é muito superior ao 1-hexanol identificado no meio reacional.

Ressalta-se que a não conversão de 1,6-hexanodiol a 1-hexanol pelo catalisador RuSn/La₂O₃ condiz com o caráter básico do suporte.

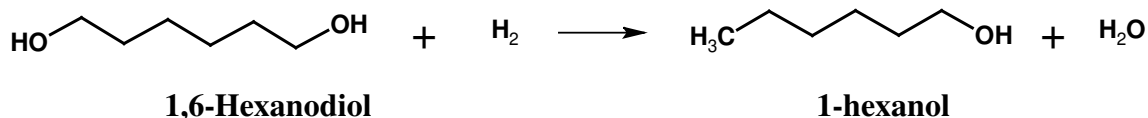


Figura 5.12. Esquema de formação do 1-hexanol pela hidrogenação do 1,6-hexanodiol.

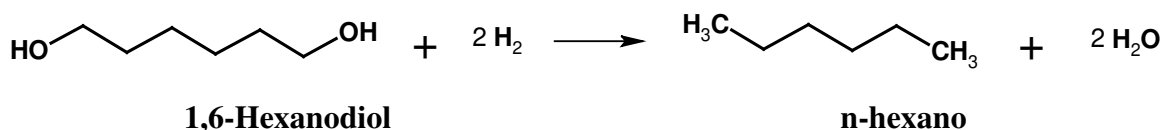


Figura 5.13. Esquema de formação do n-hexano pela hidrogenação do 1,6-hexanodiol.

5.3 Catalisadores suportados em TiO₂

As concentrações de adipato de dimetila em função do tempo obtidas em presença dos catalisadores monometálicos Sn/TiO₂-R e Ru/TiO₂-R são apresentadas na Figura 5.14 ao longo de 15 h de reação. A curva do catalisador RuSn/TiO₂-R é apresentada novamente para melhor comparação entre os sistemas.

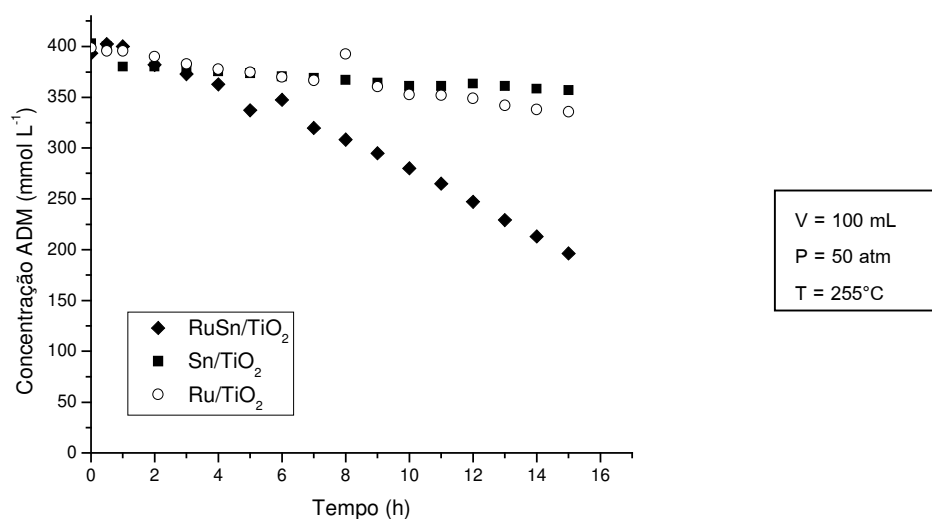


Figura 5.14. Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para catalisadores monometálicos Ru/TiO₂-R e Sn/ TiO₂-R e bimetálico RuSn/TiO₂-R.

O catalisador Sn/TiO₂-R exibiu conversão de aproximadamente 11%. A baixa atividade é coerente com o papel do estanho na reação, como um metal não hidrogenante, já discutido neste trabalho.

O catalisador Ru/TiO₂-R apresentou conversão relativamente baixa, de aproximadamente 17%. Já o catalisador RuSn/TiO₂-R alcançou conversão de 51,5% após 15 h de reação. Neste caso, atribui-se o aumento da atividade catalítica à inserção de estanho ao catalisador, com conseqüente influência sobre a seletividade da reação, verificado a seguir.

Sugere-se que na ausência de estanho (Ru/TiO₂-R), o hidrogênio dissociado pelo metal ativo não reaja de forma eficaz com as carbonilas do adipato de dimetila devido à baixa reatividade do grupo éster. Este processo passaria a ser eficiente devido a um efeito promotor causado por espécies do suporte (do tipo TiO_x, onde 1,5 < x < 2) em íntimo contato com o metal ativo rutênio na interface metal-suporte também responsável pela polarização da carbonila (REYES *et al*, 2002).

A Figura 5.15 representa a interação do oxigênio da carbonila com cátions Ti³⁺ expostos de espécies TiO_x deficientes de oxigênio, pelo mecanismo proposto por MENDES *et al* (2001), favorecendo a polarização da ligação C=O para posterior ataque do hidrogênio atômico gerado em sítios de rutênio metálico.

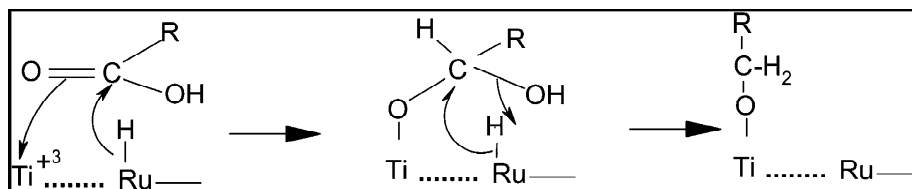


Figura 5.15. Mecanismo proposto para hidrogenação da carbonila através de sítios Ti^{n+} em catalisadores Ru/TiO_2-R (MENDES *et al*, 2001).

De acordo, CLAUS (1997) e VANNICE (1997) sugerem que espécies parcialmente reduzidas dos suportes TiO_2-R e Nb_2O_5 teriam contribuído com a seletividade na hidrogenação da carbonila quando submetidos à alta temperatura de redução em catalisadores de platina.

Embora a titânia rutilo seja considerada mais estável termicamente, os resultados dos testes catalíticos para os catalisadores suportados em TiO_2-R sugerem a presença de espécies TiO_x no meio reacional, embora em menor quantidade à indicada por SILVA (2004) para catalisadores suportados em titânia anatase.

No entanto, o papel de cátions provenientes dos suportes não é considerado muito efetivo na polarização da carbonila. A maior contribuição é atribuída à presença de cátions do metal promotor como sítios ácidos de Lewis, que pode ser verificado quando comparados os testes catalíticos dos catalisadores Ru/TiO_2-R e $RuSn/TiO_2-R$ em relação à seletividade ao diol.

Como já mencionado, espécies de estanho carregadas positivamente, atuam como receptoras de elétrons, favorecendo a adsorção das moléculas reagentes na superfície do catalisador, uma vez que as moléculas reagentes interagem com a superfície do catalisador através dos átomos de oxigênio. Logo, a força de ligação entre os metais e o oxigênio reflete sobre as propriedades catalíticas. Segundo TAHARA *et al* (1997), o aumento na taxa de hidrogenação da ligação $C=O$ devido à presença de espécies de estanho na superfície do catalisador é provocada pela forte interação dos átomos de oxigênio do grupo carbonílico com os sítios de estanho. Essa interação pode ser explicada pelo valor de entalpia de oxidação (calor de formação) do óxido SnO_2 (-239,3 kJ/mol) ser maior que a do óxido RuO_2 (-285,8 kJ/mol), de tal modo que a afinidade do estanho com oxigênio venha a ser maior do que com rutênio.

Além disso, a localização das espécies do promotor na superfície do catalisador deve ser adequada em relação aos sítios Ru^0 para que a adsorção do reagente através dos sítios do

promotor ocorra nas proximidades dos sítios metálicos ativos, favorecendo a transferência de hidrogênio para carbonila. HAMMOUDEH e MAHMOUD (2003), verificaram em catalisadores PdSn/SiO₂ que espécies de estanho longe do metal ativo paládio foram inativas e não promoveram a seletividade na hidrogenação do cinamaldeído, concluindo que a presença de sítios ácidos de Lewis próximos ou associados aos átomos do metal ativo é fundamental para o aumento da taxa de hidrogenação da ligação C=O.

A tabela 5.3 traz os resultados de seletividades obtidas pelos catalisadores monometálicos e bimetálico suportados em TiO₂-R.

Tabela 5.3. Seletividade aos produtos formados na hidrogenação catalítica do adipato de dimetila por catalisadores suportados em TiO₂-R, após 15 h de reação.

		Seletividade (%)						
Catalisador	Conv. (%)	Hnol	Ác hex	CPL	Diol	HHM	EMM	outros
RuSn/TiO₂-R	51,5	0,8	0,7	3,3	19,0	12,2	0,6	63,2
Ru/TiO₂-R	16,7	-	2,8	8,1	5,6	0,1	26,9	47,5
Sn/TiO₂-R	11,5	-	-	-	3,3	-	25,2	71,6

Hnol: 1-hexanol; Ác hex: ácido hexanóico; CPL: ϵ -caprolactona; Diol: 1,6-hexanodiol; HHM: 6-hidroxi-hexanoato de metila; EMM: éster monometílico do ácido adípico.

A Figura 5.16 apresenta a distribuição dos produtos obtida pelo sistema monometálico Ru/TiO₂-R na hidrogenação do adipato de dimetila. Apesar da baixa atividade exibida, houve um grande número de produtos secundários formados. Entretanto, o produto principal da reação é o éster monometílico do ácido adípico com seletividade de 27%, reforçando a idéia de que sítios metálicos Ru⁰ também seriam responsáveis pelo rompimento das ligações O-CH₃ do éster.

Em relação à formação dos produtos 1,6-hexanodiol, 6-hidroxi-hexanoato de metila (HHM), ϵ -caprolactona, ácido hexanóico e 1-hexanol pelo catalisador Ru/TiO₂-R, pode ser explicada pela presença de espécies parcialmente reduzidas do suporte, atuando como promotores, como já sugerido.

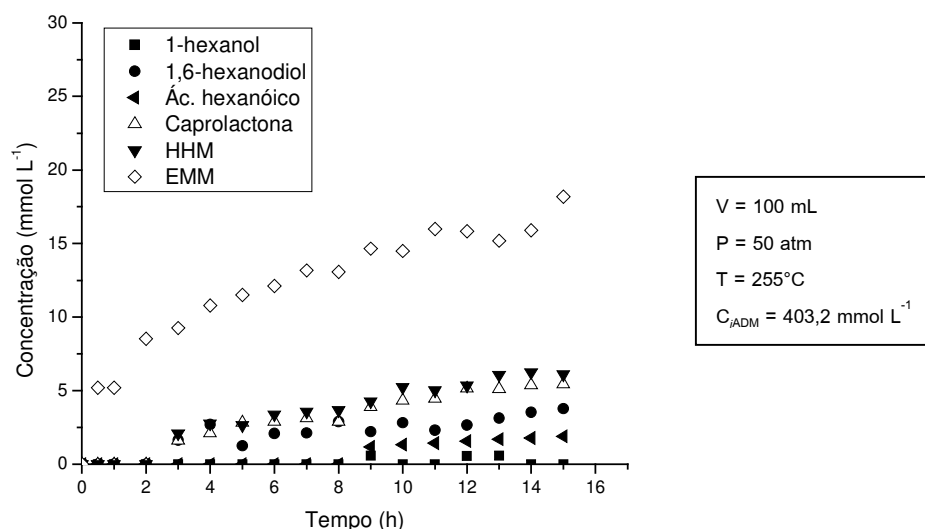


Figura 5.16. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Ru/TiO₂-R.

O comportamento cinético do catalisador Sn/TiO₂-R mostrado pela Figura 5.17 é muito semelhante ao apresentado pelo catalisador Sn/La₂O₃, com formação de pequena quantidade de 1,6-hexanodiol e de éster monometílico do ácido adípico nas primeiras horas de reação com posterior consumo deste, possivelmente como um produto intermediário na formação de 1,6-hexanodiol.

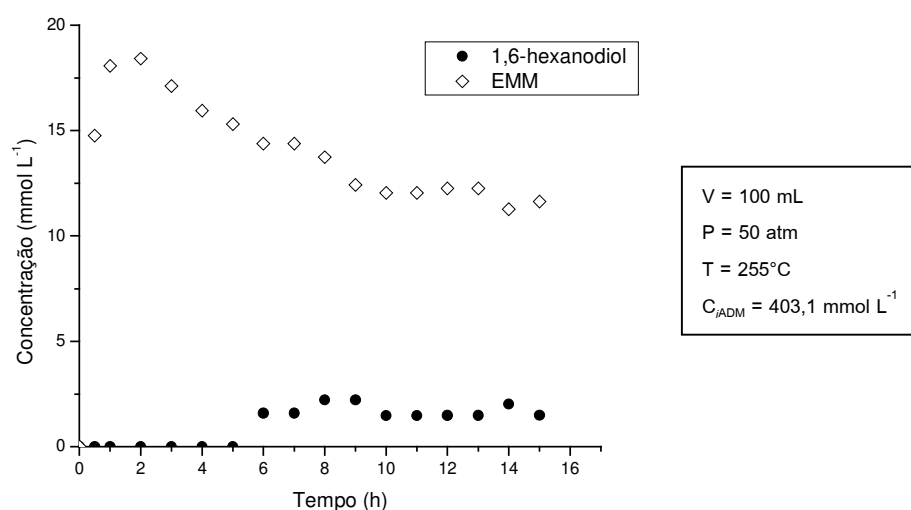


Figura 5.17. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Sn/TiO₂-R.

A Figura 5.18 traz o acompanhamento cinético do sistema RuSn/TiO₂-R. Os produtos principais na hidrogenação do adipato de metila pelo catalisador passam a ser o 1,6-hexanodiol e o 6-hidroxi-hexanoato de metila, com seletividades de 19,1 e 12,2%, respectivamente.

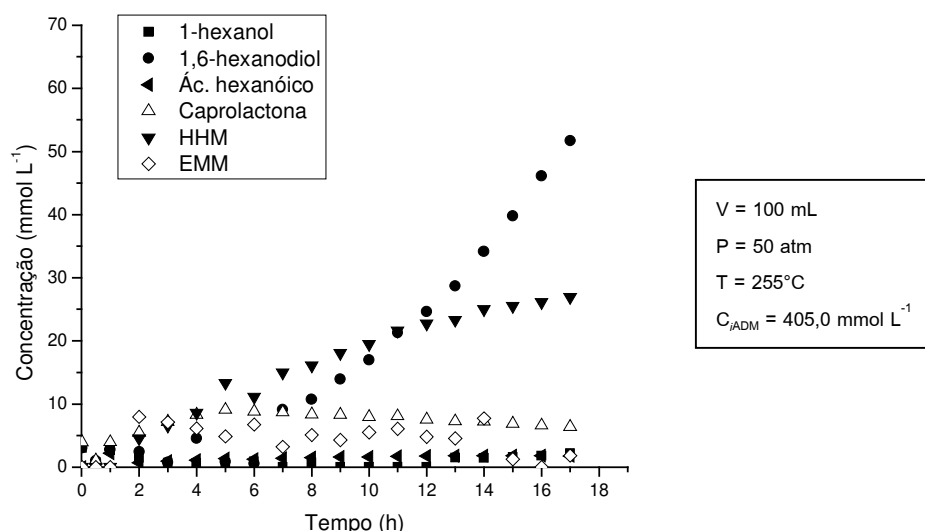


Figura 5.18. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por RuSn/TiO₂-R.

A formação do 6-hidroxi-hexanoato de metila concomitante com o 1,6-hexanodiol, ambos com elevada seletividade, indica a capacidade do catalisador em promover duas reações. Para tanto, devem concorrer espécies cataliticamente ativas distintas, uma vez que o grupo carboxílico restante após a primeira hidrogenólise é mais estabilizado pelo sistema conjugado do que a hidroxila e, portanto, está menos susceptível à hidrogenação (Figura 5.19).

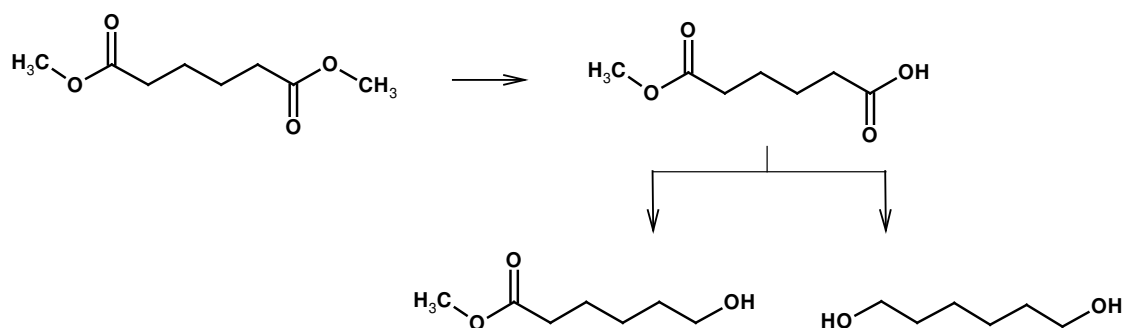


Figura 5.19. Esquema de formação do 1,6-hexanodiol e 6-hidroxi-hexanoato de metila.

A formação da ϵ -caprolactona ocorre nas primeiras 5 h de reação e se mantém praticamente constante a partir de então. Assim como no uso do catalisador suportado em lantânia, o fato de o suporte $\text{TiO}_2\text{-R}$ apresentar caráter fracamente ácido (DIEBOLD, 2003) a formação da ϵ -caprolactona deve se dar exclusivamente pela hidrogenação de moléculas do adipato de dimetila e não por influência de um meio ácido.

A formação do EMM acontece nas primeiras 2 h de reação atingindo concentração de $7,22 \text{ mmol L}^{-1}$. A partir desse ponto sua concentração começa a diminuir com possível consumo para eventual formação tanto do 1,6-hexanodiol quanto do 6-hidroxi-hexanoato de metila. De acordo com TOBA *et al* (1999) o EMM é um produto intermediário da reação de hidrogenação do adipato de dimetila, onde ele é formado e logo em seguida sofre uma ou mais hidrogenações dando origem aos demais produtos da reação. Estudos apresentados no item 5.4.1, utilizando o EMM como substrato, foram realizados a fim de avaliar seu comportamento durante a reação de hidrogenação.

A produção do 1-hexanol acontece já nas primeiras horas de reação e mantém-se praticamente constante ao longo das 15 h. Enquanto que a formação de ácido hexanóico inicia-se na terceira hora de reação, podendo ter sido formado pela hidrogenação de produtos intermediários ou pela hidrogenação direta do adipato de dimetila (Figura 5.20). Sua concentração atinge valores baixos ($1,8 \text{ mmol L}^{-1}$), apresentando seletividade de cerca de 0,7%.

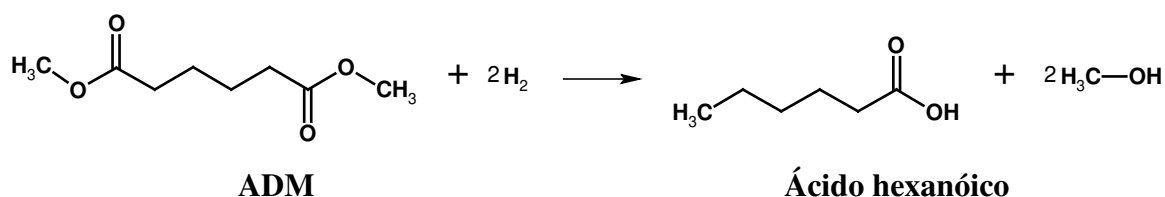


Figura 5.20. Esquema de formação do ácido hexanóico pela hidrogenação do adipato de dimetila.

Através dos resultados dos catalisadores monometálicos e bimetálico, fica claro o benefício da ação promotora do estanho sobre a seletividade da reação, principalmente em relação ao 1,6-hexanodiol no catalisador $\text{RuSn/TiO}_2\text{-R}$. No entanto, a fase ativa formada com o

uso da titânia como suporte embora apresente elevada atividade, conduziu a seletividade relativamente baixa ao produto de interesse.

5.4 Sistema RuSn suportado em SiO₂

Nesta seção são apresentados os resultados dos testes catalíticos realizados para os catalisadores RuSn suportados em SiO₂.

A Figura 5.21 traz as curvas de consumo do adipato de dimetila pelos catalisadores monometálicos Ru/SiO₂, Sn/SiO₂ e bimetalico RuSn/SiO₂.

Assim como nos sistemas suportados em TiO₂-R, nota-se um aumento considerável na atividade catalítica com o uso do catalisador bimetalico, cerca de 10 vezes maior do que a observada com o catalisador monometálico, o que pode ser atribuído à presença de estanho. A conversão para RuSn/SiO₂ foi de 57% do substrato, enquanto que os catalisadores monometálicos Sn/SiO₂ e Ru/SiO₂ apresentaram conversões de cerca de 13 e 6%, respectivamente, indicando um efeito sinérgico entre o metal ativo e o promotor.

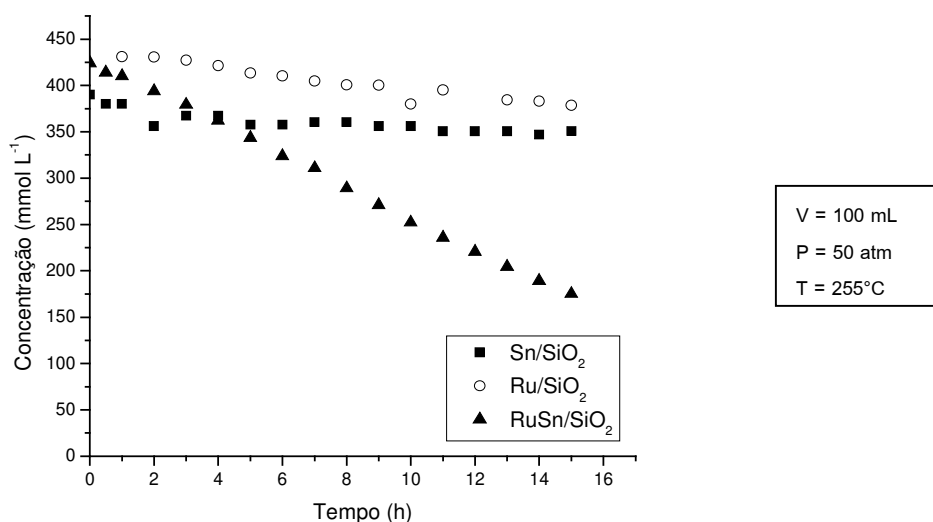


Figura 5.21. Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para catalisadores monometálicos Ru/SiO₂ e Sn/SiO₂ e bimetalico RuSn/SiO₂.

No caso do catalisador monometálico Ru/SiO₂, vale novamente ressaltar que a sílica não é um óxido redutível e, portanto, não é esperada a formação de espécies parcialmente

reduzidas do suporte atuando como sítios ácidos de Lewis. Logo, como já sugerido para o sistema Ru/TiO₂-R, a baixa conversão apresentada indica a possibilidade do hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador pelos sítios metálicos Ru⁰ não ser capaz de hidrogenar de forma eficaz os grupos éster pouco reativos do adipato de dimetila, sem que haja prévia ativação da ligação C=O.

Em contrapartida, o efeito SMSI com conseqüente bloqueio dos sítios ativos também não acontece, contribuindo com a atividade da reação e favorecendo a atuação do promotor estanho no catalisador bimetálico e evidente melhora no desempenho do catalisador.

Na Tabela 5.4 são apresentadas as seletividades dos catalisadores suportados em SiO₂ após 15 h de reação. Verifica-se uma mudança da distribuição dos produtos, sobretudo nas seletividades aos produtos 1,6-hexanodiol e ao éster monometílico do ácido adípico. As cinéticas de formação dos produtos são discutidas separadamente a seguir.

Tabela 5.4. Seletividade aos produtos formados na hidrogenação catalítica do adipato de dimetila por catalisadores suportados em SiO₂, após 15 horas de reação.

		Seletividade (%)							
Catalisador	Conv. (%)	Hnol	Hno	Ác hex	CPL	Diol	HHM	EMM	outros
RuSn/SiO₂	56,6	0,3	-	-	2,0	59,3	9,7	9,6	21,2
Ru/SiO₂	6,2	-	5,9	5,2	5,8	8,3	25,2	66,4	-
Sn/SiO₂	13,2	-	-	-	-	2,8	2,2	24,8	70,3

Hnol: 1-hexanol; Hno: n-hexano; Ác hex: ácido hexanóico; CPL: ε-caprolactona; Diol: 1,6-hexanodiol; HHM: 6-hidroxi-hexanoato de metila; EMM: éster monometílico do ácido adípico.

Os resultados encontrados com o uso da sílica são contrastantes com os resultados apresentados pela alumina como suporte, verificada por SILVA *et al* (2004). Muito embora a sílica seja também um suporte não redutível assim como a alumina, o catalisador suportado em sílica apresentou seletividade expressiva ao 1,6-hexanodiol. Esse resultado pode estar relacionado à redutibilidade das espécies de estanho sobre sílica, observado por TPR, que poderia estar contribuindo para a seletividade do catalisador através da criação de sítios ativos seletivos. Já no

caso do uso da alumina, pode ocorrer a formação de complexos $[\text{Sn}^{2+}\text{-alumina}]$ e óxidos de estanho estabilizados na superfície que não se reduzem facilmente (SILVA *et al*, 2003). Dessa forma, verifica-se que a interação metal-suporte deve ser suficiente para criar sítios catalíticos ativos, mas não tão fortemente associadas ao metal a ponto de provocar a inibição da adsorção de hidrogênio nas partículas do metal e inibir a interação metal-promotor.

A curva de concentração dos produtos formados na hidrogenação do adipato de dimetila catalisada pelo catalisador monometálico Ru/SiO_2 é exibida pela Figura 5.23. Nota-se que os produtos principais à hidrogenação são o éster monometílico do ácido adípico seguido do 6-hidroxi-hexanoato de metila, com seletividades de aproximadamente 66 e 25%, respectivamente, em 15 h de reação.

A formação do éster monometílico do ácido adípico é crescente ao longo das 15 h e sugere-se que ocorra a partir da hidrogenólise, assim como nos demais catalisadores apresentados.

A formação do 6-hidroxi-hexanoato de metila pode ocorrer pela hidrogenação de uma das carbonilas do diéster, mantendo um grupo éster na outra extremidade da molécula (Figura 5.22).

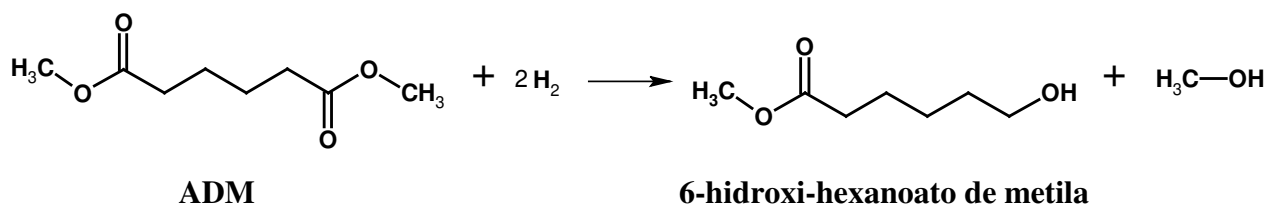


Figura 5.22. Esquema de formação do 6-hidroxi-hexanoato de metila pela hidrogenação do adipato de dimetila.

Observa-se também a formação de n-hexano, 1,6-hexanodiol e ϵ -caprolactona em menores proporções. A formação da ϵ -caprolactona tem início a partir na terceira hora de reação e sua concentração mantém-se constante a partir de então.

Já o 1,6-hexanodiol é identificado desde a primeira hora, contudo, sua concentração tende a diminuir um pouco após 7 h de reação, possivelmente dando origem ao n-hexano pela hidrogenação dos seus dois grupos OH do diol, bem como mostrado anteriormente (Figura 5.13).

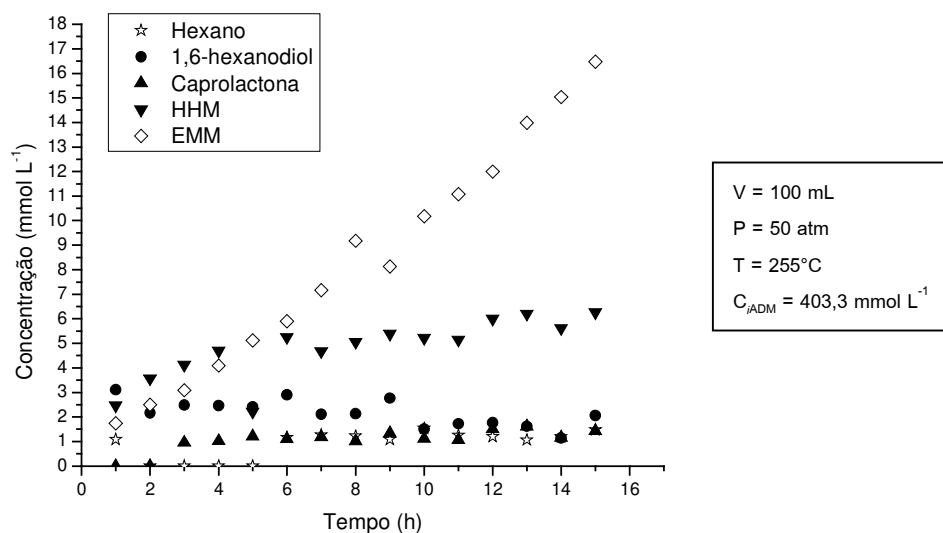


Figura 5.23. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Ru/SiO₂.

A Figura 5.25 apresenta a cinética de formação dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila pelo catalisador Sn/SiO₂. O sistema apresenta o mesmo comportamento em relação à formação do éster monometílico do ácido adípico dos demais catalisadores monometálicos de estanho testados. Sua formação tem início logo no começo da reação e por volta de 5 h sua concentração decresce dando origem, neste caso, tanto ao 1,6-hexanodiol (Figura 5.24) quanto ao 6-hidro-hexanoato de metila (Figura 5.22).

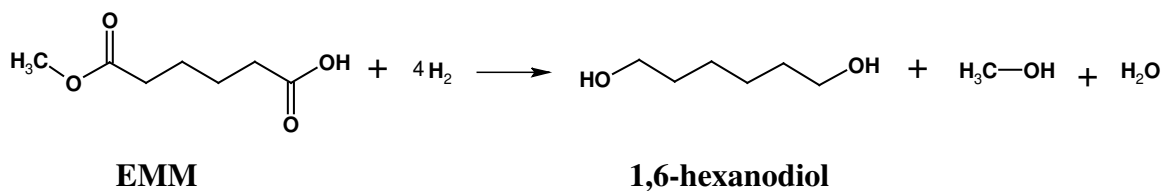


Figura 5.24. Esquema de formação do 1,6-hexanodiol pela hidrogenação do éster monometílico do ácido adípico.

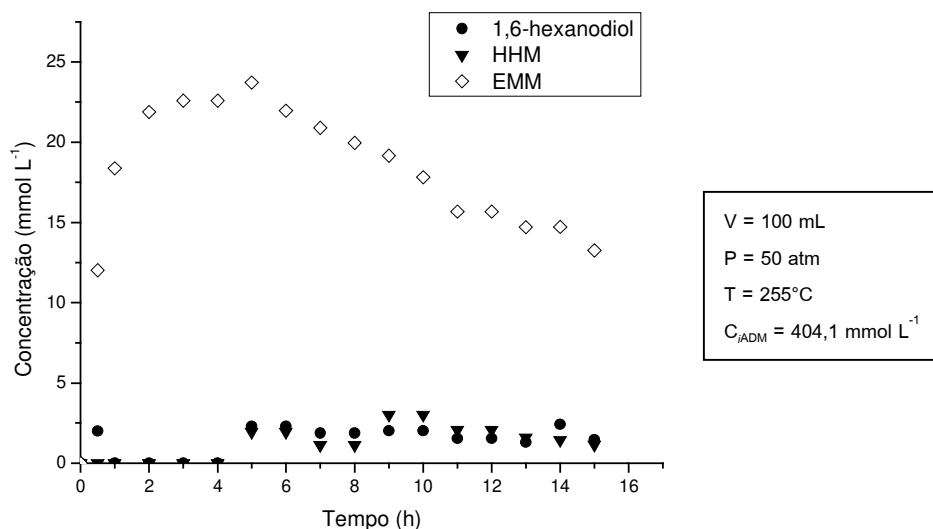


Figura 5.25. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Sn/SiO₂.

A partir da cinética de formação dos produtos exibida na Figura 5.26, nota-se que o uso do catalisador RuSn/SiO₂ é bastante promissor na hidrogenação do adipato de dimetila, tornando-se atraente à obtenção de 1,6-hexanodiol, alcançando uma seletividade de cerca de 59% em 15 h de reação. Entretanto, deve-se ressaltar que a reação foi conduzida a 50 atm, pressão relativamente baixa quando comparada às pressões comumente utilizadas nos processos industriais para a obtenção desse produto.

Comparativamente aos estudos com os catalisadores monometálicos observa-se que a presença de estanho no catalisador é fundamental para obtenção de seletividade adequada ao 1,6-hexanodiol, com baixa formação de produtos secundários, e supressão considerável da seletividade ao éster monometílico do ácido adípico.

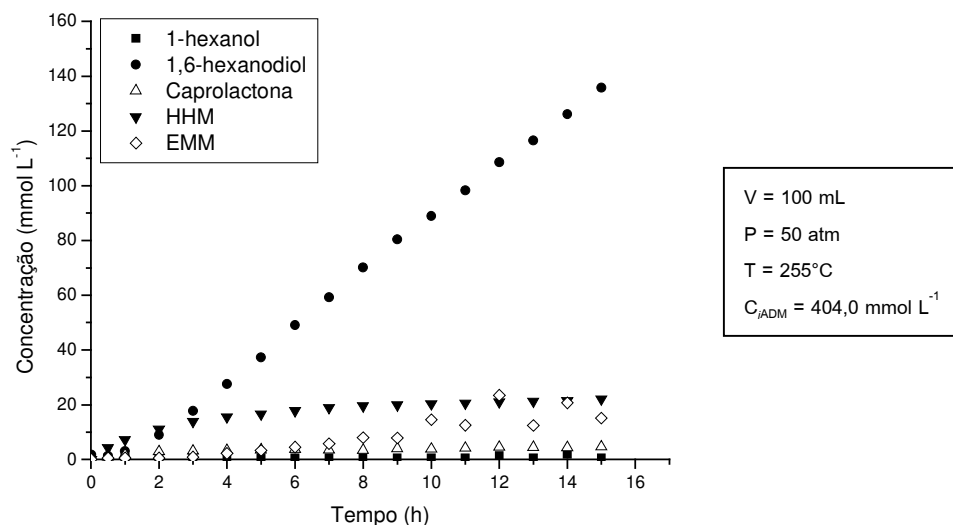


Figura 5.26. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por RuSn/SiO₂.

A diminuição da seletividade ao éster monometílico do ácido adípico pelo catalisador bimetálico pode indicar que parte do produto formado atue como um intermediário da reação, sendo instantaneamente consumido para produção dos demais produtos como o 1,6-hexanodiol. Esse comportamento estaria associado a um aumento da reatividade das ligações C=O do éster devido à presença de espécies iônicas de estanho.

Entretanto, para o catalisador RuSn/SiO₂ temos que não foi esclarecido o estado de oxidação das espécies de estanho, embora haja facilidade de redução total do estanho a estanho metálico (Sn⁰) sobre sílica. Além disso, conta-se com a ausência espécies promotoras do suporte. Assim, a elevada seletividade ao diol apresentado por este catalisador, poderia ser explicada pela estabilização de espécies Sn²⁺ sobre sílica na presença de rutênio ou por uma reoxidação parcial do estanho metálico no meio reacional, com formação de espécies iônicas do promotor na interface metal-suporte durante o processo de ativação do catalisador, antes do início na reação. Um comportamento semelhante foi verificado por SORDELLI *et al* (1999) e MARGITFALVI *et al* (2000) indicando haver um período de indução onde o catalisador se reestruturaria superficialmente e espécies oxidas de estanho seriam produzidas.

Além do 1,6-hexanodiol, são constatadas também a formação de 1-hexanol e ϵ -caprolactona, ambos com seletividades inferiores a 2%, e do 6-hidroxi-hexanoato de metila e do éster monometílico do ácido adípico com seletividades de 9,7 e 7,5%, respectivamente.

A formação do 6-hidroxi-hexanoato de metila mantém-se praticamente constante a partir da décima hora de reação, onde a concentração do éster monometílico do ácido adípico aumenta. Já a ϵ -caprolactona se mantém praticamente constante desde o início da reação.

A formação de 1-hexanol ocorre provavelmente através da hidrogenação do 1,6-hexanodiol formado. Acredita-se que nenhum decréscimo da concentração desse produto é observado uma vez que esta é muito superior à observada para produto 1-hexanol.

É importante notar a supressão total de produtos como ácido hexanóico, n-hexano e diminuição significativa de reações laterais que levam a formação de ϵ -caprolactona, 6-hidro-hexanoato de metila e éster monometílico do ácido adípico, evidenciando o efeito conjunto entre suporte e promotor, beneficiando a formação do 1,6-hexanodiol.

A partir das considerações feitas e dos resultados dos testes catalíticos aqui apresentados, verifica-se que a seletividade da reação é função das espécies de estanho presentes, entretanto, a presença dessas espécies é diretamente dependente do suporte, ou seja, das interações metal-promotor, metal-suporte e da estabilidade das espécies metálicas sob o suporte.

5.4.1 Análise do comportamento catalítico do catalisador RuSn/SiO_2 com diferentes substratos

Foram avaliados como substratos alguns dos produtos formados na hidrogenação do adipato de dimetila. O catalisador escolhido para esses testes foi o RuSn/SiO_2 por ter apresentados os melhores resultados em termos de atividade e seletividade na hidrogenação do adipato de dimetila e na formação do 1,6-hexanodiol.

A Figura 5.27 exhibe as curvas de formação dos produtos pela hidrogenação do 1,6-hexanodiol catalisada por RuSn/SiO_2 . A conversão foi de 30% ao final de 15 h de reação, com seletividades de 17,4% ao 1-hexanol e de 3,9% à ϵ -caprolactona. Esses resultados confirmam a rota de formação do 1-hexanol proposta anteriormente (Figura 5.12), e sugerem a possibilidade da formação da ϵ -caprolactona a partir do 1,6-hexanodiol. Dessa forma, no catalisador, $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$ a formação concomitante do diol com a ϵ -caprolactona pode sugerir que um deles, ou ambos estejam atuando como intermediários da reação.

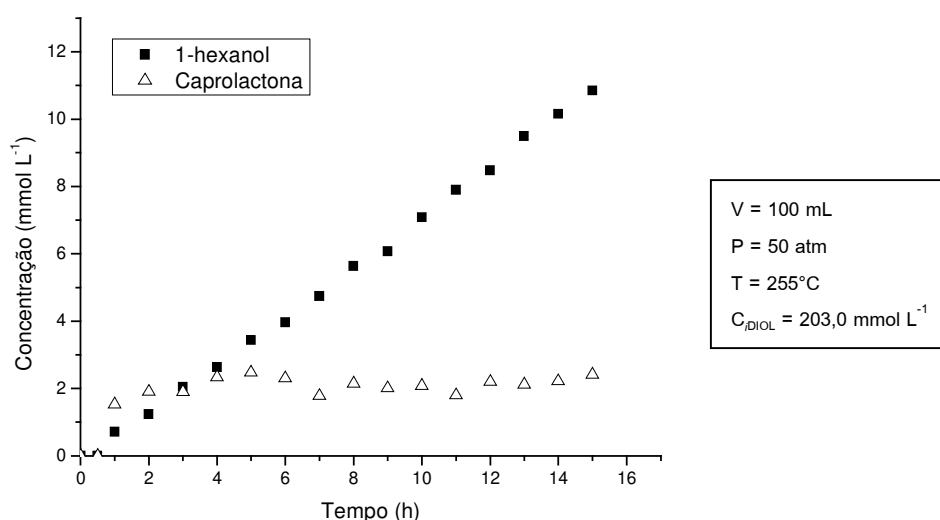


Figura 5.27. Concentração dos produtos da hidrogenação do 1,6-hexanodiol em função do tempo catalisada por RuSn/SiO₂.

A Figura 5.28 exibe as curvas de formação dos produtos pela hidrogenação do éster monometílico do ácido adípico catalisada por RuSn/SiO₂. O sistema apresentou conversão quase total do substrato, cerca de 99%, sendo que após 5 h de reação mais de 90% do éster monometílico já havia sido convertido a produtos.

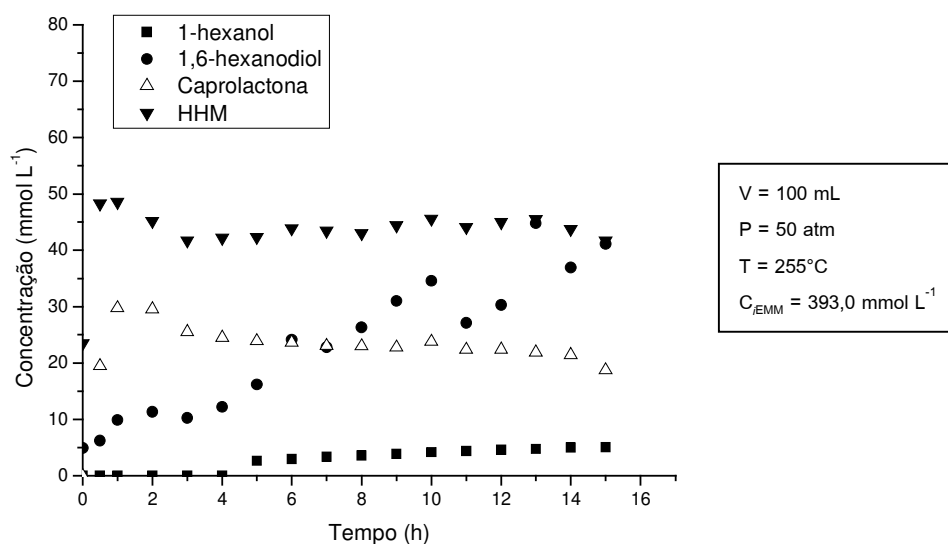


Figura 5.28. Concentração dos produtos da hidrogenação do éster monometílico do ácido adípico em função do tempo catalisada por RuSn/SiO₂.

Foram detectados como produtos principais o 1,6-hexanodiol, o 6-hidroxi-hexanoato de metila e a ϵ -caprolactona. Os dois últimos têm sua formação logo no início da reação seguida de tímida queda de concentração, possivelmente dando origem ao 1,6-hexanodiol, mantendo-se praticamente constante a partir de então. Esses resultados reafirmam que o éster monometílico do ácido adípico pode atuar como possível intermediário da reação.

A Figura 5.29 exhibe as curvas de formação dos produtos pela hidrogenação da ϵ -caprolactona catalisada por RuSn/SiO₂. A conversão nesse caso foi praticamente total, 99%, com 97% do substrato sendo consumidos com apenas 2 h de reação. No entanto, a formação do 1,6-hexanodiol parece entrar em equilíbrio por volta de 10 h de reação. O mecanismo da formação de dióis a partir de lactonas foi proposto por HAMMINGA *et al* (2004) envolvendo a hidrogenação da carbonila em um primeiro passo, fazendo com que o anel se abra para formação do diol com possibilidade de formação também do ácido carboxílico, no caso ácido hexanóico.

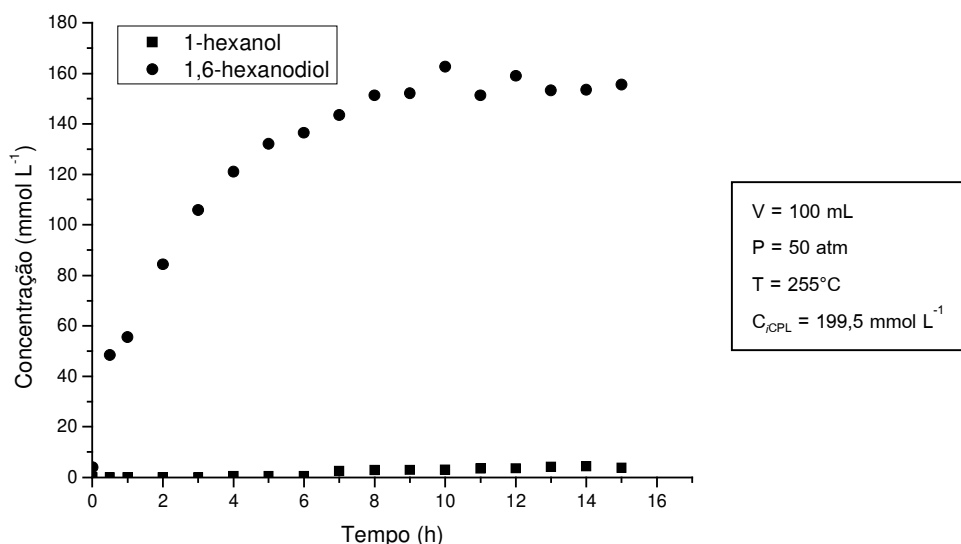


Figura 5.29. Concentração dos produtos da hidrogenação da ϵ -caprolactona em função do tempo catalisada por RuSn/SiO₂.

5.5 Sistema RuSn suportado em Nb₂O₅

Os dados de seletividade e conversão após 15 h de reação para os catalisadores suportados em Nb₂O₅ estão apresentados na Tabela 5.5, seguida das curvas completas do consumo do adipato de dimetila, exibidas pela Figura 5.30.

Os resultados de conversão indicam que a adição de estanho conduziu a um aumento da atividade catalítica (28%), enquanto que o catalisador Ru/Nb₂O₅ obteve atividade por volta de 15% e o catalisador Sn/Nb₂O₅ de quase 6%. Observa-se que tanto para os catalisadores monometálicos Ru/TiO₂-R quanto Ru/Nb₂O₅, as atividades são maiores em relação ao catalisador Ru/SiO₂, indicando que o fato de TiO₂-R e Nb₂O₅ serem óxidos redutíveis, ainda que com intensidades diferentes, pode contribuir com o aumento da taxa de hidrogenação na ausência de um promotor como o estanho.

Admitindo-se que o óxido Nb₂O₅ é considerado óxido redutível (NORONHA *et al*, 1996 e SCHMAL *et al*, 2000), o comportamento da atividade do catalisador bimetálico é atribuída a um possível efeito de decoração dos sítios metálicos (Ru⁰) por espécies NbO_x, formadas durante a redução do catalisador devido ao efeito SMSI, podendo haver também a diluição das partículas metálicas por essas espécies (SCHMAL *et al*, 2000).

Nota-se também, que houve diminuição do conjunto de produtos formados pelo uso da nióbia. Esse resultado pode estar associado ao conjunto de efeitos causados pela decoração do suporte como o bloqueio de sítios ativos favoráveis a reações laterais e que levam a hidrogenação excessiva do reagente.

Tabela 5.5. Seletividade aos produtos formados na hidrogenação catalítica do adipato de dimetila por catalisadores suportados em Nb₂O₅, após 15 horas de reação.

		Seletividade (%)						
Catalisador	Conv. (%)	Hnol	Ác hex	CPL	Diol	HHM	EMM	outros
RuSn/Nb₂O₅	28,5	-	-	4,4	50,4	18,1	25,0	1,9
Ru/Nb₂O₅	15,5	-	-	-	14,0	23,6	12,6	45,9
Sn/Nb₂O₅	5,9	-	-	-	10,1	2,9	57,9	28,9

Hnol: 1-hexanol; Ác hex: ácido hexanóico; CPL: ε-caprolactona; Diol: 1,6-hexanodiol; HHM: 6-hidroxi-hexanoato de metila; EMM: éster monometílico do ácido adípico.

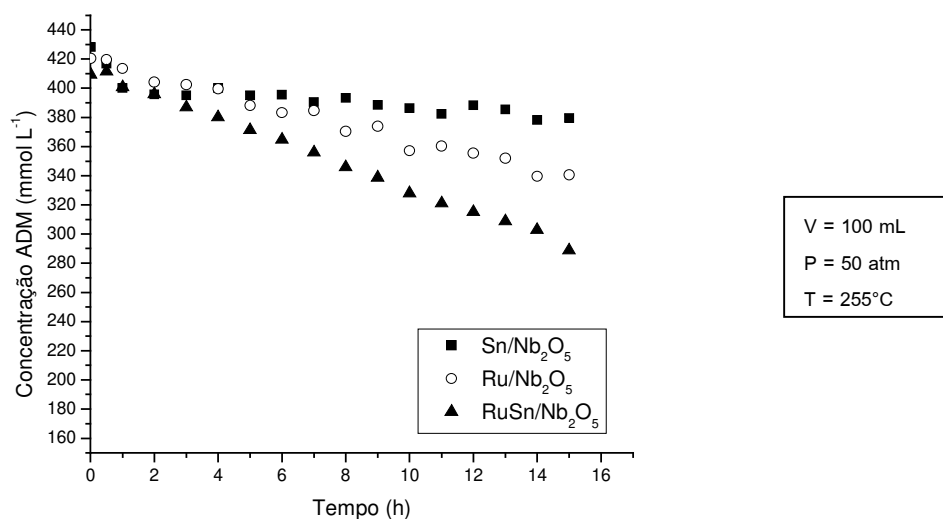


Figura 5.30. Concentração do adipato de dimetila em função do tempo para catalisadores monometálicos Ru/Nb₂O₅ e Sn/Nb₂O₅ e bimetalítico RuSn/Nb₂O₅.

A Figura 5.31 apresenta as curvas de formação dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Ru/Nb₂O₅. Embora os sítios metálicos de rutênio tenham sido considerados capazes de romper seletivamente a ligação O-CH₃ para formação do éster monometílico nos demais sistemas, verifica-se que o uso da nióbia como suporte alterou os sítios responsáveis por tal reação, levando a formação majoritariamente do 6-hidroxi-hexanoato de metila no catalisador Ru/Nb₂O₅, através de um possível efeito promotor do suporte.

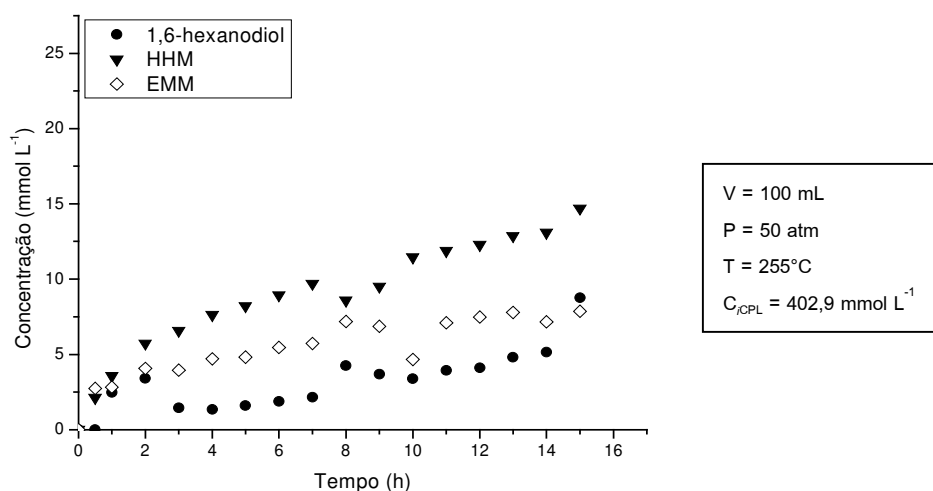


Figura 5.31. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por Ru/Nb₂O₅.

Embora não tenham sido identificados picos atribuíveis a redução da nióbia por TPR em temperaturas até 400°C, acredita-se que haja a redução do suporte por interação com rutênio. De fato, ZIOLEK (2003) identificou a presença de bandas referentes a sítios de Lewis e Brønsted por espectrofotometria na região do infravermelho, a 400°C, com sítios de Lewis aumentando com o aumento da temperatura. Assim, as espécies NbO_x também podem ter sido responsáveis pela ativação da carbonila de um dos grupos éster facilitando a transferência de hidrogênio e favorecendo a formação do 6-hidroxi-hexanoato de metila. Da mesma forma, de acordo com UCHIJIMA (1996), óxidos NbO_x exercem efeito ligante a favor da hidrogenação da carbonila.

Esses resultados indicam que os óxidos não estequiométricos NbO_x foram mais eficientes na promoção da hidrogenação dos grupos éster do adipato de dimetila do que as espécies TiO_x obtidas com o uso da titânia rutilo. O catalisador $\text{Ru/Nb}_2\text{O}_5$ levou a maior taxa de hidrogenação da ligação C=O entre os catalisadores monometálicos de rutênio testados, sendo também o catalisador que apresentou maior seletividade ao 1,6-hexanodiol na ausência de estanho, evidenciando o efeito promotor dos óxidos NbO_x . De fato, na literatura são encontrados alguns trabalhos onde se faz uso do óxido Nb_2O_5 como promotor, entre outros estão TANABE e OKAZAKI (1995), PASSOS *et al* (1998) e NOWAK *et al* (2007).

A Figura 5.32 apresenta a cinética de formação dos produtos para o catalisador $\text{Sn/Nb}_2\text{O}_5$ na hidrogenação do adipato de dimetila.

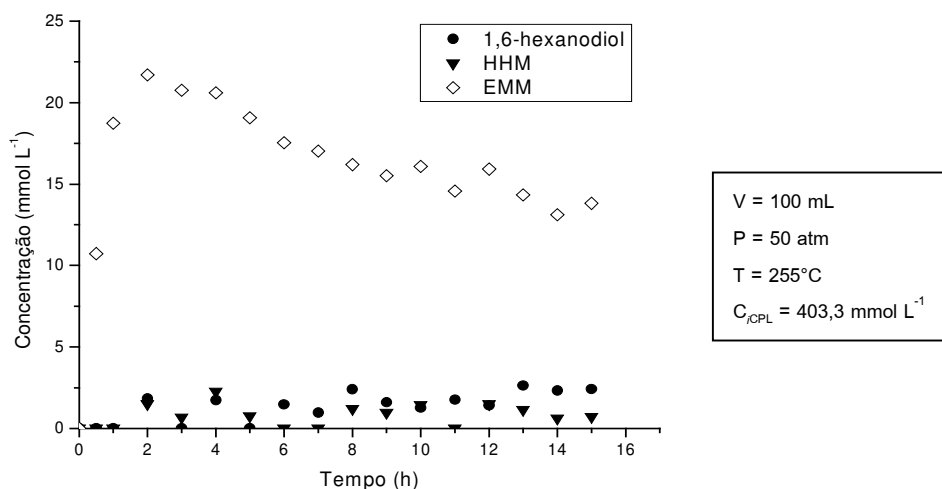


Figura 5.32. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por $\text{Sn/Nb}_2\text{O}_5$.

Observa-se como produto principal do sistema $\text{Sn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ o éster monometílico do ácido adípico com comportamento semelhante aos demais catalisadores monometálicos de estanho suportados. Há também a formação de 1,6-hexanodiol e 6-hidroxi-hexanoato de metila, porém em proporções bastante pequenas.

A Figura 5.33 apresenta as curvas de formação dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por $\text{RuSn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Neste caso em especial, é apresentada a cinética com 18 h de reação, a fim de mostrar o comportamento particular apresentado por esse sistema. Verifica-se que após as 16 horas de reação a formação de todos os produtos, inclusive a do 1,6-hexanodiol parece entrar em equilíbrio. Esse resultado pode sugerir que nesse momento não há mais sítios metálicos de rutênio disponíveis, ou seja, que não estejam bloqueados por espécies do suporte NbO_x , fazendo com que a reação praticamente entre em equilíbrio.

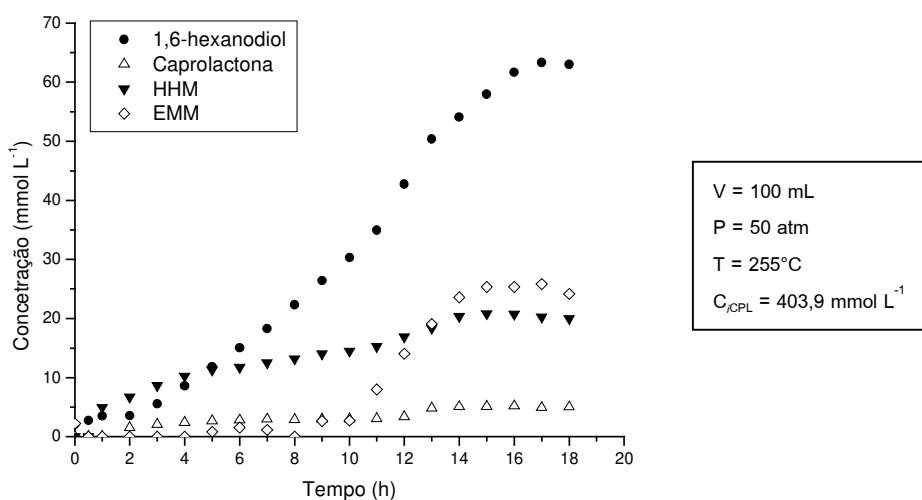


Figura 5.33. Concentração dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila em função do tempo catalisada por $\text{RuSn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

A formação de éster monometílico do ácido adípico pode ser associada à presença de sítios metálicos na superfície do catalisador com pouca ou nenhuma interação com espécies de estanho, não havendo a hidrogenação da ligação $\text{C}=\text{O}$. Desse modo, a localização do promotor em relação aos sítios Ru^0 deve ser adequada para que possa contribuir com a seletividade da reação e logo, com a formação do 1,6-hexanodiol. De acordo com NERI *et al* (1994) e COUPÉ *et al* (2000) um contato próximo dos dois metais parece ser decisivo para a formação de sítios

cataliticamente ativos. Segundo GAVAGNO *et al* (1993) e KLUSON e CERVANY (1995) o efeito da ativação por íons de estanho tem relação direta com a formação e estabilização de espécies iônicas de estanho na proximidade atômica do metal ativo, explicando o efeito do promotor na hidrogenação da carbonila pela transferência de hidrogênio dos sítios adjacentes de rutênio. Da mesma forma, SILVA *et al* (2003) relatam que os sítios cataliticamente ativos para hidrogenação da C=O de aldeídos catalisada por RuSn envolveria somente o estanho em contato direto com Ru^0 , indicando que um excesso de estanho após a redução, que não estariam em contato com rutênio, não influenciam a performance do catalisador.

Em relação à seletividade do catalisador $\text{RuSn/Nb}_2\text{O}_5$ ao produto de interesse, 1,6-hexanodiol, de cerca de 50% e concentração de aproximadamente 63 mmol L^{-1} , pode estar relacionado, assim como do catalisador RuSn/SiO_2 ao favorecimento da interação entre os metais pelos suportes como verificado por TPR, onde ainda que a nióbia seja um óxido redutível, a interação entre metal-promotor é preferencial à típica interação metal-suporte, comportamento também verificado por SCHMAL *et al* (2000). Nestes casos, a natureza química do suporte é de fundamental importância no favorecimento da formação de sítios ativos à hidrogenação da carbonila do diéster, aumentando a seletividade ao 1,6-hexanodiol.

A ϵ -caprolactona também foi formada porém em concentrações relativamente baixas (5 mmol L^{-1}) com seletividade de 4%.

Durante as dez primeiras horas de reação as concentrações do éster monometílico do ácido adípico identificadas são extremamente baixas tendo um aumento brusco entre 10 e 14 h de reação a partir da qual parece manter-se constante assim como o 6-hidroxi-hexanoato de metila.

Avaliando os resultados dos testes catalíticos, considera-se que um efeito combinado entre suporte e promotor é de grande importância para obtenção de atividade e seletividade adequadas. Sendo que o papel do suporte vai além do efeito de decoração com coerente bloqueio e desativação de sítios favoráveis laterais. A natureza química do suporte também interfere nas interações entre o metal ativo e o promotor, logo, com interferência sobre a redutibilidade das espécies do estanho como verificado por análises de TPR. Esse comportamento reflete diretamente nas propriedades catalíticas, visto que as espécies oxidas do estanho foram tidas com fundamentais à ativação do oxigênio da carbonila viabilizando a adição do hidrogênio atômico quimissorvido nos sítios de Ru^0 .

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÃO

Todos os catalisadores testados levaram a formação do 1,6-hexanodiol em condições de temperatura e pressão consideradas moderadas. No entanto, fazendo-se uma análise comparativa, os catalisadores apresentaram resultados bastante distintos tanto em relação a suas atividades quanto as seletividades aos produtos formados, verificando-se claramente a forte dependência ao suporte usado para aplicação da espécie ativa, tendo este grande influência sobre a redutibilidade das espécies metálicas e logo, nas propriedades catalíticas do catalisador. Isto sugere a formação de novos sítios ativos através das diferentes interações metal-suporte apresentadas.

Em uma análise comparativa entre os catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados, verifica-se que a presença de espécies reduzidas do óxido de estanho são fundamentais para a seletividade ao 1,6-hexanodiol, sendo que em sua ausência, a taxa de hidrogenação da carbonila não foi efetiva, sugerindo que no caso do uso de óxidos redutíveis como suporte, a força ácida das espécies do suporte criadas pelo efeito SMSI atuando como sítios ácidos de Lewis não é suficiente para a obtenção de seletividade na formação do 1,6-hexanodiol. A drástica redução na formação do éster monometílico do ácido adípico e a acessibilidade ao grupo carboxílico foram consideradas os principais aspectos associados à adição de estanho na composição do catalisador.

No caso do catalisador $\text{RuSn/La}_2\text{O}_3$, a forte interação dos metais rutênio e principalmente do estanho com o suporte impediu uma interação efetiva entre os metais inibindo a redução do estanho mesmo na presença do rutênio. Esse comportamento não favoreceu a desempenho do catalisador quanto à formação do 1,6-hexanodiol.

O sistema RuSn/SiO_2 foi o que apresentou melhores resultados referentes a atividade da reação e seletividade ao 1,6-hexanodiol. Embora a sílica não apresente o efeito SMSI e portando não haja formação de espécies parcialmente reduzidas do suporte atuando como promotor ou no bloqueio de sítios metálicos, o uso da sílica favoreceu a formação de sítios ativos combinados entre rutênio e espécies de estanho reduzidas que beneficiou a hidrogenação das carbonilas do éster adípico.

Entre os óxidos metálicos redutíveis utilizados como suporte neste trabalho e, portanto sujeitos ao efeito SMSI, o óxido de nióbio foi o que apresentou melhores resultados quanto à atividade da reação e seletividade ao composto de interesse. Nos sistemas suportados em Nb_2O_5 foi possível observar claramente tanto o efeito promotor das espécies NbO_x , através do comportamento do catalisador monometálico ($\text{Ru}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) em relação a atividade e seletividade aos produtos formados, e também o efeito de decoração de sítios metálicos ativos, observado pela atividade apresentada pelo catalisador bimetálico ($\text{RuSn}/\text{Nb}_2\text{O}_5$).

Os resultados referentes ao uso de suportes redutíveis e, portanto, capazes de estabelecer o efeito SMSI apresentam comportamentos distintos entre si tanto quanto a seletividade e atividade da reação sugerindo que outros fatores e características do suporte afetam o desempenho do catalisador. Além disso, nota-se que embora os suportes La_2O_3 , $\text{TiO}_2\text{-R}$, Nb_2O_5 sejam considerados óxidos redutíveis, são verificados comportamentos catalíticos distintos entre eles, sugerindo que a intensidade do efeito SMSI deve ser considerada.

Verifica-se que as relações entre rutênio e estanho mais adequadas para produção de 1,6-hexanodiol foram as obtidas pelo uso dos catalisadores suportados em nióbia e sílica, levando a formação de sítios específicos, altamente reativos na hidrogenação do éster. Nesse caso, o aumento da atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos sugere a criação de sítios entre rutênio e estanho, interagindo entre si e favorecendo a hidrogenação do adipato de dimetila.

Esses resultados permitem concluir que o suporte no qual encontram-se dispersas a fase ativa e o promotor pode alterar a interação entre eles, influenciando na formação dos sítios ativos tendo como consequência, importantes mudanças no comportamento do catalisador. Foi possível observar uma relação direta entre redutibilidade das espécies metálicas, atividade catalítica e seletividade da reação. Dessa forma, um efeito combinado entre suporte e promotor é fundamental para obtenção de resultados satisfatórios.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AUGUSTINE, ROBERT L. Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist: *Dekker Marcel Inc*, New York, NY, 1996.
- AUROUX, A., SPRINCEANA, D., GERVASINI, A., Support effects on the NO_x catalytic properties of supported tin oxides, *J. Catal.*, 195 (2000) 140-150.
- BACHILLER-BAEZA, B., GUERRERO-RUIZ, A., RODRIGUES-RAMOS, I., Ruthenium-supported catalysts for the stereoselective hydrogenation of paracetamol to 4-*trans*-acetamidocyclohexanol: effect of support, metal precursor, and solvent, *J. Cat.*, 229 (2005) 439-445.
- BETANCOURT, P., RIVES, A., HUBAUT, R., SCOTT, C. E. E GOLDWASSER, J., A study of ruthenium-alumina system, *Appl. Catal. A: Gen.*, 170 (1998) 307-314.
- ARANDA, D.G.A., NORONHA, F. B., SCHMAL, M. E PASSOS, F. B., Characterization of Pt-Sn bimetallic catalysts supported on alumina e niobia, *Appl. Catal.*, 100 (1993) 77-84.
- BERNAL, S., GARCIA, R., RODRIGUEZ-IZQUIERDO, J.M. E TRILLO, J.M., Analysis of some aspects of the catalytic behaviour of lanthanide oxides, *J. of Less common metals*, 94 (1983) 145-150, apud Taylor e Schrader (1991).
- BROADBENT, H. S., CAMPBELL, G. C., BARTLEY, W. J. E JOHNSON, J. H., *Org. Chem.*, 24 (1959) 1847, apud Figueiredo et al (2006).
- CARNAHAN, J. E., FORD, T. A., GRESHAM, W. F., GRIGSBY, W. E. E HAGER, G. F., Ruthenium-catalyzed hydrogenation of acids to alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3766, apud Figueiredo et al (2006).
- CHARY, K. V. R., SRIKANTH C. S., RAO, V. V., Characterization and reactivity of Nb₂O₅ supported Ru catalysts, *Cat. Comm.*, 10 (2009) 459-463.
- COSTA, C. M. M., JORDÃO, E., MENDES, M. J., SANTOS, O. A. A. E VERDURAZ, F. B., Hydrogenation of oleic acid sol-gel ruthenium catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 66 (1999) 155-162.
- COUPÉ, J. E. N., “Efeito do Método de Preparação de Catalisadores Rh-Sn Suportados em Sílica na Hidrogenação Seletiva do Citral a Geraniol e Nerol” Dissertação de Mestrado – UNICAMP – Dezembro (1998).
- COUPÉ, J. N., JORDÃO, E., FRAGA, M. A., MENDES, M. J., A comparative study of SiO₂ supported Rh-Sn catalysts prepared by different methods in the hydrogenation of citral, *Appl. Catal. A*, 199 (2000) 45-51.
- DIEBOLD, U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53-229.
- ERTL, G., KNOZINGER, H. E WEITKAMP, J. (eds.), Preparation of solid catalysts, Wiley/VCH, Weinheim, Germany, 1999.

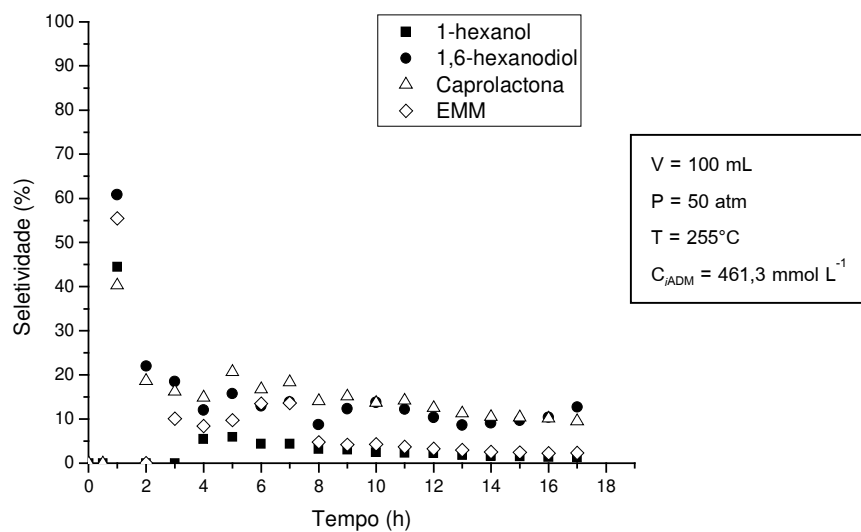
- FIGUEIREDO, F. C. A., JORDÃO, E., CARVALHO, W. A., *A hidrogenação do adipato de metila em presença de catalisadores à base de Pt e Pd*, XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis, 2004, México.
- FIGUEIREDO, F. C. A., JORDÃO, E., CARVALHO, W. A., Dimethyl adipate hydrogenation at presence of Pt based catalysts, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 223-229.
- FRAGA, M. A., “*Preparação, caracterização e avaliação de catalisadores heterogêneos à base de Pt na hidrogenação enantiosseletiva do piruvato de metila em presença de cinconidina*” Tese de Doutorado – UNICAMP – Maio (2000).
- GALLEZOT, P., RICHARD, D., *Catal.* Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes, *Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 81-126.
- GALVAGNO, S., DONATO, A., NÉRI, G., PIETROPAOLO R., CAPANNELLI, G., Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Ru-Sn catalysts, *J. Mol. Catal.*, 78 (1993) 227-236.
- HAMMINGA, G. M., MUL, G., MOULIJN, J. A., Real time in situ ATR-FTIR analysis of the liquid phase hydrogenation of γ -butyrolactone over Cu-ZnO catalysts: A mechanism study by varying lactone ring size, *Chem. Eng. Sci.*, 59 (2004) 5479-5485.
- GUIMARÃES, P. R. B., *A interação metal-suporte em catalisadores de paládio-óxido de lantânio*, Dissertação de Mestrado – UNICAMP – Agosto (1991).
- HAGEN, Jens. *Industrial Catalysis: A practical approach*, 2ed, 2006, 507p.
- HALLER, G. L., RESASCO, D. E., Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides *Adv. Catal.*, 36 (1989) 173-235.
- HAMMOUDEH, A. E MAHMOUD, S., Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/SiO₂ catalysts: selectivity promotion by alloyed Sn, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 203 (2003) 231-238.
- HOFFER, T., GUCZI, L., Promoter effect of niobia on Pt/Al₂O₃ catalysts Part I. Methanol-deuterium exchange on samples containing 5% Nb₂O₅, *J. Molec. Catal.*, 70 (1991) 85-98.
- HUGHEL, V. B. E MCNICOL, B. D., *J. Chem. Soc. Faraday I* 75 (1979) 2165, apud Silva *et al* (2003).
- KLINGENBERG, B. E VANNICE, M. A., NO adsorption and decomposition on La₂O₃ studied by DRIFTS, *Appl. Catal. B*, 21 (1999) 19-33.
- KLUSON, P. E CERVANY, L. Selective hydrogenation over ruthenium catalysts, *Appl. Catal. A*, 128 (1995) 13-31.
- KASPAR J., GRAZIANI, M., ESCOBAR, G. P E TROVARELLI, A., Chemoselective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds over groups 8 and 9 titania-supported metal catalysts, *J. Mol. Catal.*, 72 (1992) 243-251.
- LI, Y., FAN, Y., YANG, H., XU, B., FENG, L., YANG, M., CHEN, Y., Strong metal-support interaction and catalytic properties of anatase and rutile supported palladium catalyst Pd/TiO₂, *Chem. Phys. Letters*, 372 (2003) 160-165.
- LIESK H., VOLTER, J., State of tin in Pt/Al₂O₃ reforming catalysts investigated by TPR and chemisorption, *J. Catal.*, 90 (1984) 96. apud Silva *et al* (2003).

- LOBÃO, V. B., *Comportamento de Catalisadores Rh-Sn e Pt-Fe Suportados por Sílica e Titânia na Reação de Hidrogenação do Citral*, Tese de Doutorado – UNICAMP – Junho (1999).
- MAHMOUD, S., HAMMOUDEH, A., GHARAIBEH, S., MELSHEIMER, J., Hydrogenation of cinnamaldehyde over sol-gel Pd/SiO₂ catalysts: kinetic aspects and modification of catalytic properties by Sn, Ir and Cu additives, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 178 (2002) 161-167.
- MARGITFALVI, J. L., VANKÓ, GY., BORBÁTH, I., TOMPOS, A. E VERTES A., Characterization of Sn-Pt/SiO₂ catalysts used in selective hydrogenation of crotonaldehyde by Mossbauer Spectroscopy, *J. of Catal.*, 190 (2000) 474-477.
- MATSUI, N, ANZAI, K., AKAMATSU, N., NAKAGAWA, K., IKENAGA, N. E SUZUKI, T., Reaction mechanisms of carbon dioxide reforming of methane with Ru-loaded lanthanum oxide catalyst, *Appl. Catal.*, 179 (1999) 247-256.
- MENDES, M. J, SANTOS, O. A. A., JORDÃO, E., SILVA, A. M., Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts, *Appl. Catal. A General*, 217 (2001) 253-262.
- MOURA, A. G., *Influência de lantanídeos e do titânio na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores a base de rutênio*, Tese de Doutorado – UNICAMP – Fevereiro (2004).
- NÉRI, G., PIETROPAOLO, R., GALVAGNO, S., MILONE, C., SCHAMANK J., Characterization of carbon-supported ruthenium-tin catalysts by high-resolution electron microscopy, *J. Chem. Soc.* 90 (1994) 2803-2807.
- NISHIYAMA, S., HAYASH, H., YAMAMOTO, I., TSURUYA, S., MASAI, M., *Intern. Symp. Supported reagent Chemistry*, York (1991), p.8. apud Tahara *et al* (1996).
- NORONHA, F. B., SCHMAL, M., PRIMET, M., FRETY, R., Characterization of palladium-cooper bimetallic catalysts supported on silica and niobia, *Appl. Catal.*, 78 (1991) 125-139.
- NORONHA, F. B., FRYDMAN, A., ARANDA, D. A. G., PEREZ, C., SOARES, R. R., MORAWEK, B., CASTNER, D., CAMPBELL, C. T., FRETY, R. E SCHMAL, M., The promoting effect of Noble metal addition on nióbia-supported cobalt catalysts, *Catal. Today*, 28 (1996) 147-157.
- NOWAK, I. E ZIOLEK, M., Niobium compounds: preparation, characterization and application in heterogeneous catalysis, *Chemical Review*, 99 (1999) 3603-3624.
- NOWAK, I., MISIEWICZ, M., ZIOLEK, M., KUBACKA, A., CORTÉS CORBERÁN, V., SULIKOWSKI, B., Catalytic properties of niobium and gallium oxide systems supported on MCM-41 type materials, *Appl. Catal. A: Gen.*, 325 (2007) 328-335.
- PASSOS, F. B., ARANDA, D. A. G., SOARES, R. R. E SCHMAL, M., Effect of preparation method on the properties of Nb₂O₅ promoted platinum catalysts *Catal. Today*, 43 (1998) 3-9.
- PONEC, V., On the role of promoters in hydrogenation on metal; α,β -unsaturated aldehydes and ketones, *Appl. Catal.: General A*, 149 (1997) 27-48.
- POUILLOUX, Y., AUTIN, F. E BARRAULT, J, Selective hydrogenation of methyl oleate into unsaturated alcohols relationships between catalytic properties and composition of cobalt-tin catalysts, *Catal. Today*, 63 (2000) 87-100.

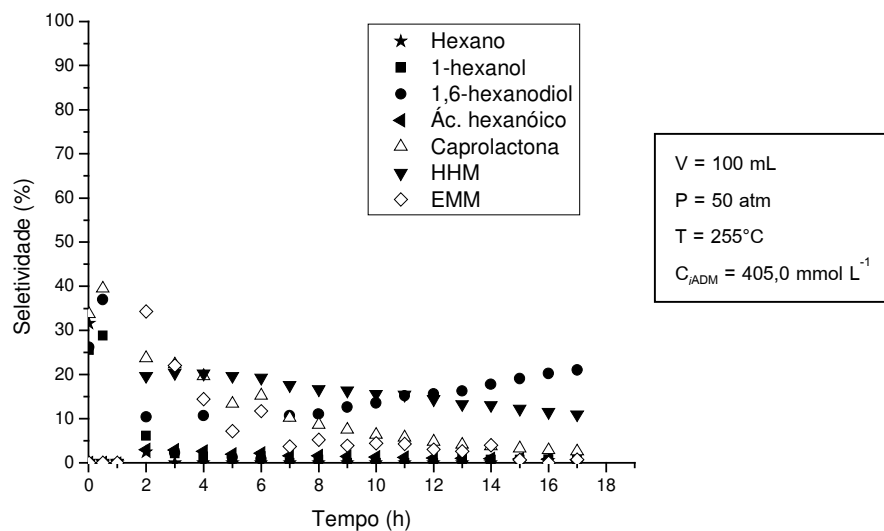
- POUILLOUX, Y., AUTIN, F., GUIMON, C. E BARRAULT, J., Hydrogenation of fatty esters over ruthenium-tin catalysts; Characterization and identification of active centers, *J. Catal.*, 176 (1998) 215-224.
- REYES, P., KONIG, M. E., PECCHI, G., CONCHA, I., GRANADOS, M. L. E FIERRO, J. L. G., O-xylene hydrogenation on supported ruthenium catalysts, *Catal. Letters*, 46 (1997) 71-75.
- REYES, P., AGUIRE, M. C., FIERRO, J. L. G., SANTORI, G., FERRETTI, O., Liquid-phase hydrogenation of citral over Ir-supported catalysts, *J. Molec. Catal. A: Chem*, 184 (2002) 431-441.
- RIGUETTO, B. A., RODRIGUES, C.E.C., MORALES, M. A., BAGGIO-SAITOVITCH, E., GENGEMBRE, L., PAYEN, E., MARQUES, C. M. P., BUENO, J. M. C., Ru-Sn catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde: effect of the Sn/(Ru+Sn) ratio, *Appl. Catal. A: Gen*, 318 (2007) 70-78.
- ROSYNEK, M. P. E MAGNUSON, D. T., Infrared Study of carbon dioxide adsorption on lanthanum sesquioxide and trihydroxide, *J. Catal.*, 48 (1977) 417-421.
- ROSYNEK, M. P. MAGNUSON, D. T., Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide, *J. of Catal.*, 46 (1977) 402-413.
- SANTOS, O. A. A., *Hidrogenação seletiva do ácido oléico em catalisadores de rutênio*, Tese de Doutorado – UNICAMP – Fevereiro (1999).
- SANTOS, S. M., SILVA, A. M., JORDÃO, E., FRAGA, M. A., Hydrogenation of dimethyl adipate over bimetallic catalysts, *Catal. Commun.*, 5 (2004) 377-381.
- SCIRE, S., MINICO, S., CRISAFULLI, C., Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over supported Pd and Pd-Ca catalysts: an investigation on the influence of different supports and Pd precursors, *Appl. Catal.: General A*, 235 (2002) 21-31.
- SHEN, W-J., OKUMA, M., MATSUMURA, Y., HARUTA, M., Effect of reduction temperature on structural properties and CO/CO₂ hydrogenation characteristic of a Pd-CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. A: Gen*, 217 (2001) 231-239.
- SILVA, A. B., JORDÃO, E., MENDES, M. J. E FOUILLOUX, P., Effect of metal-support interaction during selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on platinum based bimetallic catalysts, *Appl. Catal.*, 148 (1997) 253-264.
- SILVA, A. M., *Hidrogenação Seletiva do Citral sobre Catalisadores Suportados de Ru-Sn*, Dissertação de Mestrado – UNICAMP – Novembro (1999).
- SILVA, J. W., *Influência dos aditivos Fé, Zn e Sn em catalisadores a base de rutênio na hidrogenação parcial do benzeno*, Dissertação de mestrado – UNICAMP – Agosto (2000).
- SILVA, A. M., SANTOS, O. A. A., MENDES, M. J., JORDÃO, E. E FRAGA, M. A., Hydrogenation of citral over ruthenium-tin catalysts, *Appl. Catal. A: Gen*, 241 (2003) 155-165.
- SILVA, A. M., *Hidrogenação Seletiva do adipato de dimetila a 1,6-hexanodiol em presença de Catalisadores Suportados de Ru e Sn*, Tese de Doutorado – UNICAMP – Abril (2004).
- SILVA, A.M., SANTOS, O. A. A., MORALES, M. A., BAGGIO-SAITOVITCH, E. M., JORDÃO, E. E FRAGA, M. A., Role of catalyst preparation on determining selective sites for hydrogenation of dimethyl adipate over RuSn/Al₂O₃, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 253 (2006) 62-69.

- SORDELLI, L., PSARO, R., VLAIC, G., CEPPARO, A., RECCHIA, S., DOSSI, C., FUSI, A. E ZANONI, R., EXAFS studies of supported Rh-Sn catalysts for citral hydrogenation, *J. of Catal.*, 182 (1999) 186-198.
- STAKHEEV, A. Y., KUSTOV, L. M., Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s, *Appl. Catal. A*, 188 (1999) 3-35.
- TAHARA, K., TSUJI, H., KIMURA, H., OKAZAKI, T., ITOI, S., NISHIYAMA, S., TSURUYA, S., MASAI, M., Liquid-phase hydrogenation of dicarboxylates catalyzed by supported Ru-Sn catalysts, *Cat. Today* 28 (1996) 267-272.
- TAHARA, K., NAGAHARA, E., ITOI, S., NISHIYAMA, S., TSURUYA, S., MASAI, M., Liquid-phase hydrogenation of carboxylic acid on supported bimetallic Ru-Sn-alumina catalysts, *Appl. Catal. A: General*, 154 (1997) 75-86.
- TANABE, K., Application of niobium oxides as catalysts, *Catal. Today*, 8 (1990) 1-11.
- TANABE, K. E OKAZAKI, S., Various reactions catalysed by niobium compounds and materials, *Appl. Catal. A: Gen.*, 133 (1995) 191-218.
- TANABE, K., Catalytic application of niobium compounds, *Catal. Today*, 78 (2003) 65-77.
- TAUSTER, S. J., FUNG, S. C. E GARTEN, R. L. J., Strong metal support interaction. Group 8 metal supported on titanium dioxide, *Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 170-175.
- TAUSTER, S. J., Strong metal support interaction, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 389-394.
- TAYLOR, R. P. E SCHRADER, G. L., Lanthanum catalysts for methane oxidative coupling: a comparison of the reactivity of phases, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1016-1023.
- TOBA, M., TANAKA, S., NIWA, S., MIZUKAMI, F., KOPPÁNY, Z., GUEZI, L., CHEAH, K. TANG, T., Synthesis of alcohol and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru-Sn-Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal.: General A*. 189 (1999) 243-250.
- TUREK, T., TRIMM, D. L., The catalytic hydrogenation of esters to alcohols, *Catl. Rev. Sci. Eng.*, 36 (1994) 645-683.
- UCHIJIMA, T., SMSI effect in some reducible oxides including niobia, *Catal. Today*, 28 (1996) 105-117.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a Ed., Weinheim (1986), vol. A1 e A5.
- VANNICE, M. A. E GARTEN, R. L., *J. Catal.*, 63 (1980) 255, em Moura (2004).
- WACHS, I. E., BRIAND, L. E., JEONG, J. M., BURCHAM, L. E GAO, X., Molecular Structure and reactivity of the group V metal oxides, *Catal. Today*, 57 (2000) 323-330.
- BASF. *Basf diols: Applications*. Disponível em <http://www2.basf.us/diols/bcdiolsapplications.html>. Acesso em: 28/11/2008.
- ZIOLEK, M., Niobium- containing catalysts: The state of art, *Catal. Today*, 78 (2003) 47-64.

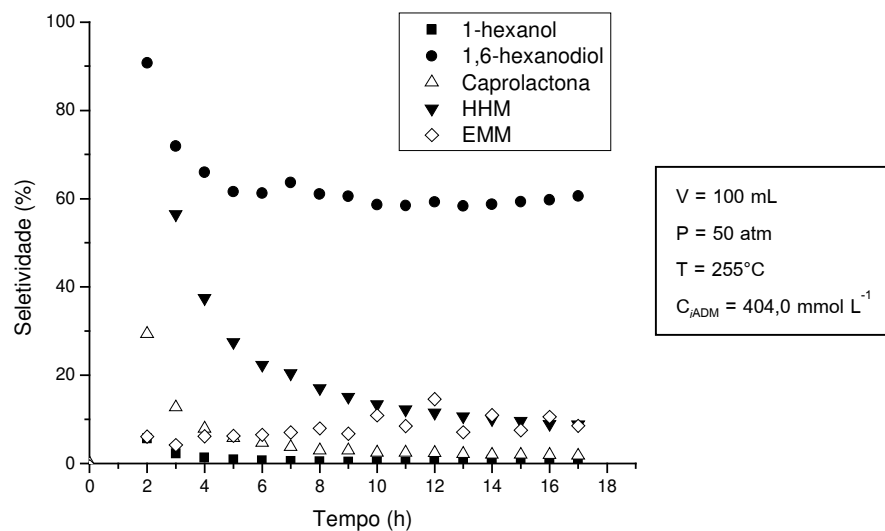
ANEXOS



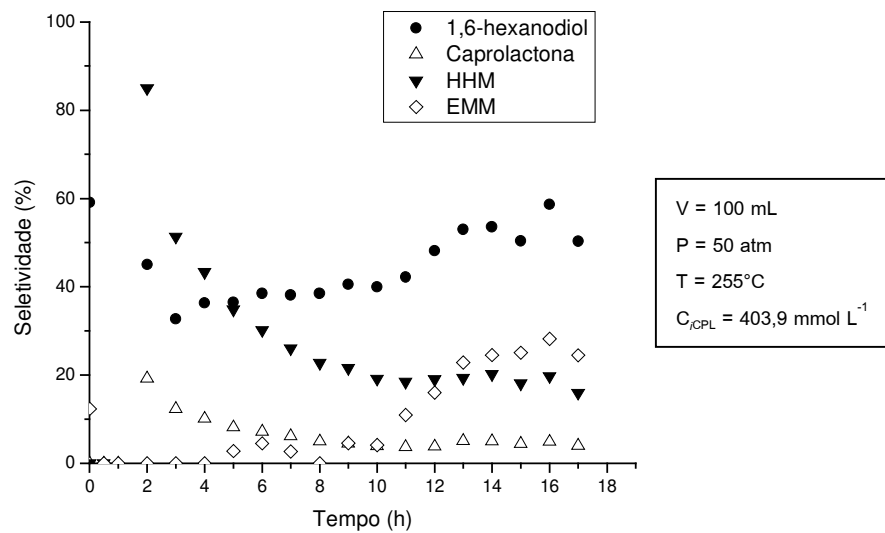
Anexo 1. Seletividade aos principais produtos formados pela hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por RuSn/La₂O₃.



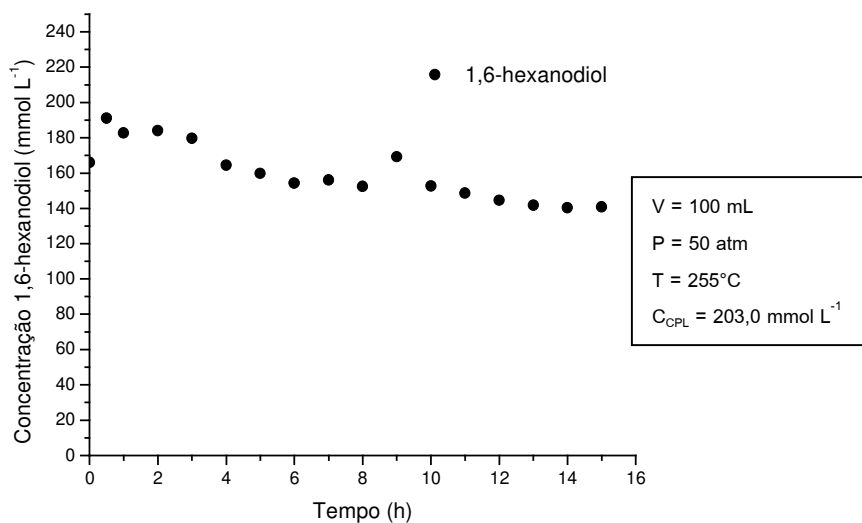
Anexo 2. Seletividade aos principais produtos formados pela hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por RuSn/TiO₂.



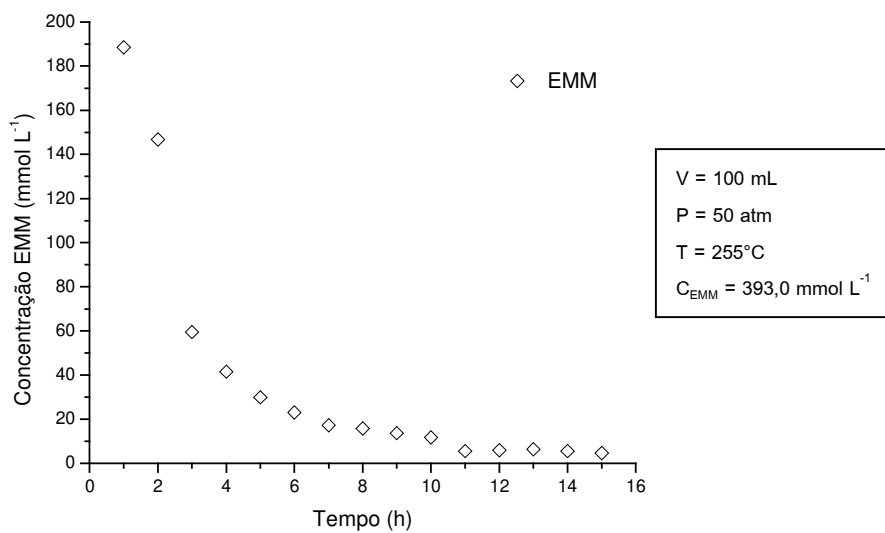
Anexo 3. Seletividade aos principais produtos formados pela hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por RuSn/SiO₂.



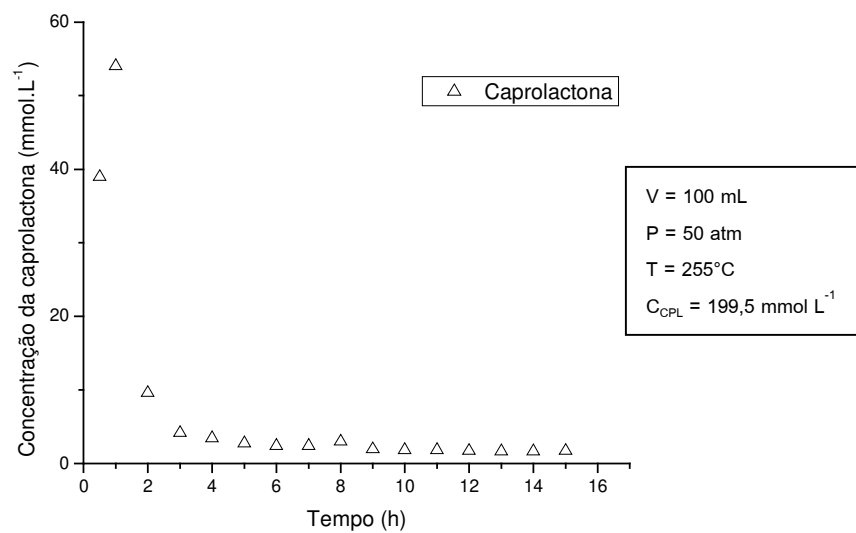
Anexo 4. Seletividade aos principais produtos formados pela hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por RuSn/Nb₂O₅.



Anexo 4. Conversão do substrato na hidrogenação do 1,6-hexanodiol em função do tempo catalisado por RuSn/SiO₂.



Anexo 4. Conversão do substrato na hidrogenação do éter monometílico do ácido adípico em função do tempo catalisado por RuSn/SiO₂.



Anexo 4. Conversão do substrato na hidrogenação da ϵ -caprolactona em função do tempo catalisado por RuSn/SiO₂.