

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

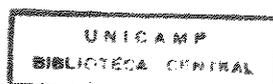
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

*“EFEITO DE MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE
CATALISADORES Rh-Si/SiO₂ NA HIDROGENAÇÃO
SELETIVA DO CITRAL A ÁLCOOIS BI-INSATURADOS”*

Autor: Eng.^o **Julio Eduardo Nogueira Coupé**
Orientador: Prof.^a Dra. **Elizabeth Jordão**

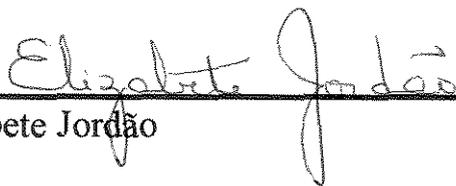
Dissertação apresentada a Faculdade de Engenharia Química, como
requisito final para a obtenção do título de MESTRE em Engenharia
Química

Campinas, Dezembro / 1998

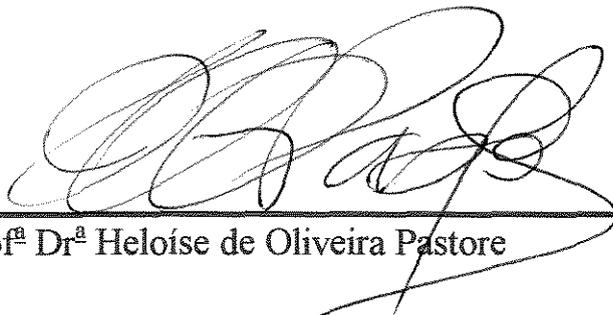


9913753

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 10 de Dezembro de 1998
pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof^ª Dr^ª Elizabeth Jordão

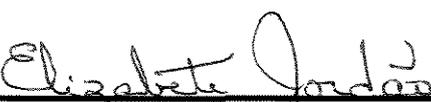


Prof^ª Dr^ª Heloíse de Oliveira Pastore



Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

Esta versão corresponde à redação final da tese de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng^o Julio Eduardo Nogueira Coupé e aprovada pela banca examinadora em 10 de Dezembro de 1998.


Prof^a Dr^a Elizabeth Jordão
Orientadora

À minha querida mãe,

que com seu amor e dedicação

sempre esteve ao meu lado

AGRADECIMENTOS

- À Profa Dra Elizabete Jordão pela orientação prestada e acima de tudo pelo tratamento sempre cordial e amigo.
- À profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore pela participação na banca examinadora.
- Ao prof. Dr Mario de Jesus Mendes pela participação na banca examinadora
- Ao amigo Sandro P. Zela pela dedicação e apoio nos problemas enfrentados e pela amizade sincera em todos os momentos.
- Ao amigo André Barcellos com quem partilhei este período importante tendo a grata satisfação de ter uma pessoa de grandes valores sempre ao lado.
- Aos amigos Marco André Fraga e Adler G. Moura com quem também tive inestimáveis momentos e demonstrações de sincera amizade.
- Aos amigos Carla, Betina, Ana Maria, Patrícia, Valéria, Adriana, Ricardo Belchior, Fernando e Wilson pelo aprazível convívio e apoio.
- Ao Prof. Dr. Anuar Abras da UFMG de preciosa contribuição com análises e resultados de Mössbauer.
- À Profa Dra Iris Torriani pelo valioso apoio nas análises de XRD.
- À todos da minha família que estiveram mais próximos. Em especial ao meu Pai, Tia Helô, Duda, Tonho, Lúcia, Guto e César pelo apoio e interesse demonstrados.
- Ao amigo André Vasconcelos com quem posso sempre contar.
- Aos meus sobrinhos Juliano, Natália, Felipe, Augusto e meu afilhado Víctor por me trazerem momentos de alegria e descontração.
- À Rosa (SPG) pelo apoio e simpatia.
- Aos técnicos Daniel e Alexandre da FEQ pelas ajudas concedidas
- Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido
- À todos os colegas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho
- À *Carol em especial*

*“Faça as coisas o mais simples que puder,
porém não as mais simples”*

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

RESUMO

Capítulo I - INTRODUÇÃO	1
Capítulo II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1 - Introdução	3
II.2 - Catalisadores de Metais do Grupo VIII	3
II.2.1 - Efeito da Adição do Promotor	4
II.2.2.1 - Efeitos do Promotor Estanho	6
II.3 - Catalisadores Suportados	10
II.3.1 - Catalisadores Bimetálicos Suportados	11
II.4 - Hidrogenação Seletiva de Aldeídos α,β insaturados	12
II.4.1 - Reação de Hidrogenação do Citral	15
II.4.1.1 - Efeito do Solvente	20
II.5 - Métodos de Preparação de Catalisadores	21
II.5.1 - Introdução	21
II.5.2 - Catalisadores Bimetálicos	22
Capítulo III - MATERIAIS E MÉTODOS	33
III.1 - Preparação dos Catalisadores Suportados	33
III.1.1 - Tratamento do Suporte	33
III.1.2 - Teores Metálicos	33
III.1.3 - Precursores	34
III.2 - Métodos de Preparação	34
III.2.1 - Preparação via Co-impregnação	34
III.2.2 - Preparação por Reação Controlada à Superfície, via Organometálica	35

III.2.3 - Preparação via Impregnação Sucessiva	37
III.2.4 - Tratamentos Térmicos	38
III.3 - Método e Aparelhagem Experimental	39
III.3.1 - Descrição da aparelhagem	39
III.3.2 - Condições experimentais	40
III.3.3 - Análise da mistura efluente do reator	42
III.4 - Caracterização dos Catalisadores	43
III.4.1. - Introdução	43
III.4.2 - Caracterização Via Técnicas Espectroscópicas	44
III.4.2.1 - Introdução	44
III.4.2.2 - Microscopia Eletrônica	45
III.4.2.3 - Espectroscopia Mössbauer	46
III.4.2.4 - Difração de Raio-X (XRD)	47
III.4.2.5 - Absorção Atômica	49
III.4.3 - Caracterização via Redução à Temperatura Programada (TPR)	50
III.4.4 - Caracterização via Análise Termogravimétrica (TGA)	54
III.5 - Expressões para Obtenção de Resultados	54
Capítulo IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
IV.1 - Introdução	56
IV.2 - Caracterização dos Catalisadores	56
IV.2.1 - Absorção Atômica	56
IV.2.2 - Redução à Temperatura Programada (TPR)	58
IV.2.2.1 - Precursores Monometálicos	58
IV.2.2.2 - Precursores Bimetálicos	60
IV.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura	65
IV.2.4 - Análise Termo-gravimétrica	69
IV.2.5 - Difração de Raio-X (XRD)	72
IV.2.6 - Espectroscopia Mössbauer	73

IV.3 – Ensaio Catalítico	75
IV.3.1 - Catalisadores Monometálicos	76
IV.3.2 – Catalisadores Bimetálicos	79
IV.3.2.1 – Catalisador Preparado por CSR via Organometálica	80
IV.3.2.2 – Catalisador Preparado por Impregnação Sucessiva	84
IV.3.2.3 – Catalisador Preparado por Co-impregnação	87
IV.3.2.4 – Efeito da Temperatura	91
IV.3.2.5 – Atividade Catalítica	92
V - CONCLUSÕES	95
ANEXOS	97
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ABSTRACT	103

LISTA DE FIGURAS

Chamada	Identificação	Página
II-1	Fórmula estrutural da Acroleína	13
II-2	Esquema das reações de hidrogenação do Citral	14
II-3	Atividade e seletividade a Geraniol e Nerol do catal. $Rh_5[Sn(n-C_4H_9)_x]_y / SiO_2$ Dependência do número de grupos butil remanescentes	17
II-4	Atividade e Seletividade do catal. $Rh_5[Sn(n-C_4H_9)_x]_y / SiO_2$. Dependência da razão Sn/Rh (y) para x=2	18
III-1	Representação esquemática do sistema de reação	40
III-2	Modelo dos cromatogramas analisados	43
III-3	Representação esquemática da instalação de TPR	53
IV-1	Perfis de TPR dos precursores óxidos de Rh e Sn	59
IV-2	Perfil de TPR até 300°C do catalisador organometálico RC1	61
IV-3	Perfil de TPR do catalisador organometálico(RC1) após redução a 300°C seguida de oxidação	62
IV-4	Perfis de TPR dos catalisadores bimetálicos. (1): (IS1), (2): (CI3), (3): (fig.IV-3)	62
IV-5	Micrografias	66,7,8
IV-6	Perfil de TGA/DTGA para o precursor hidratado impregnado Rh/SiO ₂ (N ₂)	69
IV-7	Perfil de TGA/DTGA para o precursor bimetálico co-impregnado hidratado (N ₂)	70
IV-8	Perfis de TGA/DTGA para o catalisador Rh-Sn(C ₄ H ₉) _x /SiO ₂	71
IV-9	Espectros Mössbauer. Catalisadores: (A): (I2); (B): (IS1), (C): (CI3)	74
IV-10	Variação da composição com o tempo. Catalisador Rh/SiO ₂	77
IV-11	Variação da composição com o tempo. Catalisador Sn/SiO ₂	77
IV-12	Variação da composição com o tempo. Catalisador RhSn(n-C ₄ H ₉) _x /SiO ₂	81

Chamada	Identificação	Página
IV-13	Variação da composição com o tempo. Catalisador Organometálico após tratamento térmico	81
IV-14	Variação da composição com o tempo. Catalisador Rh-Sn/SiO ₂ . Impregnação Sucessiva	85
IV-15	Variação da composição com o tempo. Catalisador Rh-Sn/SiO ₂ . Co-impregnação	88
IV-16	Variação da atividade com o tempo	92
IV-17	Variação da conversão em diferentes períodos de reação	93
IV-18	Variação da Seletividade com o nível de Conversão	94

RESUMO

O Citral, um membro da família dos aldeídos α,β insaturados pode, por hidrogenação levar a uma extensa gama de produtos, dentre os quais o geraniol e o nerol, que são importantes compostos empregados na indústria de cosméticos. Recentemente o geraniol tem obtido destaque na indústria farmacêutica, onde tem sido empregado com êxito em pesquisas contra tumores malignos, e quanto a sua ação bactericida

A hidrogenação seletiva do citral foi estudada em presença do sistema catalítico Rh-Sn/SiO₂. Os catalisadores foram preparados utilizando o método de preparação de reação controlada à superfície (CSR) por via organometálica, o método de impregnação sucessiva e o método de co-impregnação. O emprego de métodos de impregnação sucessiva e de co-impregnação para a preparação de catalisadores Rh-Sn/SiO₂ para a hidrogenação do Citral não foram, até onde investigados, encontrados na literatura. A adição do promotor Sn através de seu cloreto ou pelo complexo organometálico tetrabutilestanho aumentou a seletividade do catalisador Rh/SiO₂ a álcoois insaturados, geraniol e nerol, com decréscimo da atividade do mesmo. O catalisador preparado via (CSR) mostrou uma seletividade a álcoois bi-insaturados muito alta, sendo esta atribuída principalmente ao caráter ácido do estanho e à presença de fragmentos alquil na superfície metálica do catalisador. O catalisador preparado por impregnação sucessiva, onde o promotor foi primeiramente adicionado, mostrou-se pouco eficaz quanto à seletividade aos álcoois bi-insaturados. O bom resultado obtido pelo catalisador preparado pelo método de co-impregnação sugere uma ampla interação entre os metais na superfície, e um acentuado efeito do promotor através de uma característica ácida e uma geometria favorável nas partículas.

A fim de auxiliar na interpretação dos resultados, técnicas de caracterização como Redução Termo-Programada (TPR), Difração de Raio-X (XRD) e Espectroscopia Mössbauer, dentre outras, foram realizadas.

I - INTRODUÇÃO

A hidrogenação seletiva de aldeídos α,β insaturados a álcoois insaturados é uma classe de reações de grande importância na síntese de produtos de química fina. Em particular, a hidrogenação do citral é uma reação de grande interesse do ponto de vista industrial dado que seus produtos são aditivos importantes em muitas formulações cosméticas (NERI *et al.* (1996) e RICHARD *et al.* (1998)).

O Citral, um membro da família dos aldeídos α,β insaturados, apresenta três tipos de insaturações: a correspondente à dupla da carbonila, uma segunda conjugada a esta, e por fim uma ligação olefínica isolada. Esta característica torna as sínteses, a partir desta molécula, complexas, devido a uma vasta gama de produtos oriundos de reações paralelas e consecutivas possíveis. Outro aspecto relevante quanto a esta classificação do Citral baseia-se na laboriosa e complexa etapa de separação dos produtos obtidos. Desta maneira o desenvolvimento de um sistema catalítico heterogêneo seletivo vem em direção a solucionar ou minimizar estes problemas, através de catalisadores sólidos de fácil separação, dotados de alta seletividade ao produto requerido.

Os produtos de interesse, nomeadamente Nerol e Geraniol, álcoois bi-insaturados, além de já conhecida importância no campo de cosméticos, vem também recentemente ocupar um importante espaço dentro da química fina no que diz respeito ao desenvolvimento de princípios ativos para a cura de tumores malignos (BURKE *et al.* (1997)).

Recentemente, o Geraniol tem sido aplicado em pesquisas direcionadas à cura do câncer de pâncreas. Este mal caracteriza-se como o mais letal entre todos os tumores que anualmente vêm a ceifar milhares de vidas humanas, com uma taxa de sobrevivência de cinco anos em apenas 4% de suas vítimas. Pacientes portadores do câncer pancreático normalmente não respondem às quimioterapias disponíveis, o que acentua a necessidade do desenvolvimento de um novo e efetivo tratamento contra este mal. Pesquisas baseadas no emprego do Geraniol, têm obtido uma significativa redução na taxa de crescimento de células pancreáticas humanas cancerosas na faixa de 60-90%. Em animais já foi obtida uma total inibição do crescimento de células cancerosas. As dietas com isoprenóides (Geraniol, Farnesol, etc.) também mostraram não afetar o nível de colesterol do sangue (BURKE *et al.* (1997)).

O Geraniol também tem sido aplicado com eficácia em pesquisas relativas a inibição do crescimento de células cancerígenas do fígado (KWAN *et al.*(1992)).

Por fim, este composto mostrou também ser eficaz quanto a uma ação antibacterial contra a *Salmonella typhimurium*, uma bactéria patogênica causadora de infecções alimentares. Estas bactérias foram responsáveis em 1995, nos EUA, por um custo associado ao seu tratamento e perdas em produtividade da ordem de 2,9 a 6,7 bilhões de dólares (KIM *et al.*(1995)).

Em vista da importância da reação de hidrogenação do Citral aos álcoois insaturados, particularmente o geraniol, muitos esforços vêm sendo feitos para a obtenção de um sistema catalítico altamente seletivo. Neste sentido, decidimos estudar o comportamento de diferentes complexos superficiais no sistema Rh-Sn/SiO₂, , obtidos por diferentes métodos de preparação destes catalisadores.

Os métodos de preparação empregados foram: co-impregnação, impregnação sucessiva e a reação controlada à superfície, via organometálica.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Introdução

As reações catalíticas se destacam a partir do fato de que a grande maioria dos produtos químicos são fabricados com o emprego de catalisadores. Estes proporcionam uma produção em larga escala de materiais de uso cotidiano como combustíveis, fertilizantes, alimentos e medicamentos, dentre outros.

Os catalisadores na forma sólida tem vantagens adicionais ao evitar processos de onerosas etapas de separação, bem como ainda um aumento na vida útil de equipamentos devido a um decréscimo do processo de corrosão, acarretando menores custos de manutenção e reposição. Por fim, a catálise heterogênea comporta-se de acordo com a nova ordem mundial no que diz respeito à proteção ambiental, visto a etapa de separação do catalisador processar-se fisicamente de uma maneira geral, o que a torna mais “limpa”, livre de rejeitos químicos.

Quanto a processos de hidrogenação, estes podem ser encontrados em larga escala em indústria química e petroquímica (remoção de benzeno de combustíveis, óleos, etc.), indústria de processos alimentícios, farmacêuticos e de química fina.

II.2- Catalisadores de Metais do Grupo VIII

Uma das mais importantes funções de metais de transição em reações catalíticas é atomizar moléculas diatômicas, suprindo com estes átomos outros reagentes e intermediários reacionais. Dentre as moléculas diatômicas mais usuais o H_2 é a de menor energia de ligação. A força de ligação do H_2 com o metal de transição superficial favorece termodinamicamente a atomização e a liberação de átomos para reações com outras moléculas.

A superfície metálica tem também outra propriedade única que consiste em catalisar uma seqüência de reações complexas, que podem começar com a adsorção dissociativa de um reagente seguida por um rearranjo complexo através da formação e quebra de ligações múltiplas e finalmente a dessorção de produtos.

A alta densidade de sítios reacionais disponíveis quando da alta dispersão destes

metais, uma vez suportados, torna a superfície metálica tão ativa e versátil em um número extenso de reações catalíticas. Por outro lado, este fator gera reações competitivas com similar probabilidade, reduzindo assim a seletividade.

Os materiais considerados ativos são aqueles com alta concentração de orbitais eletrônicos degenerados de baixa energia, que permitem flutuação de carga. Os metais em que a banda-d é misturada com orbitais *s* e *p* contém uma grande concentração de orbitais de baixa energia e orbitais com elétrons desemparelhados, que são ideais para a catálise por causa da sua multiplicidade de estados eletrônicos degenerados. Assim, sítios onde os estados eletrônicos degenerados tem uma concentração mais alta são mais ativos em quebra e formação de ligações químicas.

Desta forma, deve-se buscar metais de propriedades tais que permitam, de acordo com o método de preparação e tratamentos térmicos aplicados, obter catalisadores com as características requeridas.

Comumente, os catalisadores de metais de transição vêm associados a promotores, com o intuito de conferir ao sistema uma maior seletividade a determinado produto, de acordo com suas características intrínsecas, e aquelas geradas pela sua interação com o metal de transição adotado.

II.2.1- Efeito da Adição do Promotor

Promotores de catalisadores metálicos podem ser definidos como aditivos os quais, embora sendo inativos isoladamente, influem tanto na atividade quanto na seletividade dos catalisadores.

O efeito do promotor no sistema catalítico estaria vinculado a um efeito físico, agindo como um espaçador entre os metais ativos, aumentando sua superfície metálica ou ainda conferindo um caráter estérico, devido à diferença entre os raios atômicos do promotor e o metal ativo. O promotor pode também assumir um caráter de natureza química. Esta última pode gerar mudanças no campo eletrostático através de uma alteração eletrônica nos átomos superficiais do catalisador devido a diferenças de eletronegatividade entre os metais. O promotor pode ainda influir no seu estado iônico mediante uma ligação química com a molécula adsorvida.

Alguns promotores quando dotados de uma característica ácida de Lewis podem desempenhar função importante que seria ativar o grupo carbonila de aldeídos α,β insaturados por interação com seu átomo de oxigênio, acentuando a densidade eletrônica positiva no átomo de carbono, favorecendo a coordenação deste último pelo átomo de hidrogênio de caráter nucleófilico adsorvido no metal ativo, facilitando assim a hidrogenação seletiva de aldeídos α,β insaturados a seus correspondentes álcoois.

Desta maneira, os efeitos geométricos e eletrônicos são utilizados para explicar o avanço na seletividade a álcoois insaturados. No entanto, o mecanismo pelo qual o promotor melhora a seletividade da reação não é totalmente elucidado.

Este papel do promotor, favorecendo através de sua propriedade aceptora de elétrons a hidrogenação seletiva de aldeídos α,β insaturados a seus correspondentes álcoois é destacado por inúmeros trabalhos como o de KLUSON e CERVENY (1995).

Por outro lado, o promotor pode ainda, segundo condições de preparação ou reação, vir a formar ligas com o metal ativo da superfície catalítica. Os efeitos destas podem estar relacionados ao efeito do tamanho do composto, efeito da composição, ou ainda com um efeito eletrônico gerado pela maior interação entre os orbitais dos metais, podendo formar um novo composto desfavorável a atomização do hidrogênio. O promotor, estando ainda na forma metálica, não teria o efeito de coordenar a molécula do substrato na superfície mediante o átomo de oxigênio da carbonila, desfavorecendo assim a hidrogenação a álcoois bi-insaturados.

Outro papel do promotor está relacionado à sua influência na composição superficial do suporte, isto quando este último vem a desempenhar algum papel em alguma etapa da reação.

O promotor pode ainda influir na sensibilidade estrutural do sistema, uma vez que a adsorção das partículas metálicas sobre o suporte podem ser influenciadas quanto a morfologia e tamanho pelos aditivos iônicos. Este efeito poderá conferir alterações na seletividade à hidrogenação do grupo carbonílico.

II.2.1.1- Efeitos do Promotor Estanho

O promotor Estanho embora não tenha, por si só, uma significativa atividade catalítica pois não interage com H₂, hidrocarbonetos, CO, dentre outros, gera um pronunciado efeito mediante seus íons catiônicos, na hidrogenação do grupo carbonílico, enquanto um efeito quanto ao grupo olefínico é praticamente nulo.

O Sn se mostra eficiente devido às suas propriedades como a afinidade ao oxigênio (*pO*). Esta última possui uma grandeza que possibilita, dentro das temperaturas de tratamento utilizadas, garantir que o metal venha a sofrer algum tipo de redução, visto seu *pO* ser menor que o do sistema H₂-H₂O, o que vem a ser fundamental dentro de determinados sistemas catalíticos. O *pO* do estanho é ainda maior do que o do Rh, o que faz com que o primeiro venha a interagir com o oxigênio da carbonila do substrato ativando-a para a hidrogenação via hidrogênio adsorvido no segundo (TOMISHIGE *et al.*(1994)).

O estanho é um promotor muito versátil em reações tanto em fase gasosa como em líquida, e também eficiente com moléculas mais simples, com a dupla olefínica desprotegida. Seu caráter eletrofílico coordenando a carbonila via seu átomo de oxigênio desfavorece a adsorção da dupla olefínica.

O estado de valência do Sn nas espécies obtidas é motivo de ampla discussão. Segundo o trabalho de KLUSON e CERVENY (1995), utilizando catalisadores de Ru-Sn suportados, o metal de transição está presente na sua forma metálica, enquanto o estanho está presente em três estados de oxidação, predominando SnII e SnIV, e ainda pequenas frações de Sn⁰. Assim, acredita-se haver dois tipos de sítios ativos na superfície do Ru-Sn. O primeiro tipo é baseado na interação do Ru⁰ com SnO e SnO₂. A existência de tais sítios poderia explicar o aumento na dispersão do metal uma vez adicionado o estanho. Este efeito seria devido ao papel espaçador do SnO entre sítios do metal no seu estado metálico. O estado de oxidação do estanho menos abundante, Sn⁰, está associado ao segundo tipo de sítio ativo, com a evidência de formação de liga, onde também pode-se atribuir um efeito espaçador do metal promotor.

Os autores ressaltam ainda que o papel desempenhado pelo estanho depende da natureza do substrato. No caso de grupos apolares, como o caso da ligação C=C, o principal efeito do estanho relaciona-se com o decréscimo do número de átomos do metal de transição superficial, diminuindo sua reatividade.

NERI *et al.*(1996) reforçam a posição de que o efeito do promotor depende da natureza e quantidade deste. Este trabalho atribui ao estanho a modificação das propriedades eletrônicas dos metais nobres através da transferência de elétrons para estes últimos. Estes elétrons ocupariam preferencialmente os sítios de mais baixa coordenação dos metais de transição, conhecidos como sendo os responsáveis pela hidrogenação da ligação olefinica. A ativação do substrato pela sua interação com íon de estanho seria outra função atribuída a este promotor.

Com os resultados obtidos por NERI *et al.*(1996), há forte indicação de que o estanho está presente nas amostras como íons, como apresentado por KLUSON e CERVENY. Este fato ficou caracterizado por análises de Mössbauer, onde notou-se a ausência de estanho em sua forma metálica.

GALVANO *et al.*(1989), na hidrogenação do cinamaldeído sobre catalisadores de Pt-Sn suportados, notaram que a atividade e seletividade a álcool cinâmico mostraram uma tendência geral em aumentar com a eletronegatividade do cátion promotor. No entanto, não há uma correlação clara entre os valores de eletronegatividade da literatura e o desempenho catalítico. É provável que outros fatores contribuam para estabilizar a força de interação entre o promotor e o substrato orgânico. Além do mais, leva-se em conta que a eletronegatividade é relacionada à carga do cátion, e muitas vezes não se sabe ao certo o estado final de oxidação do metal adicionado.

Os autores propõem ainda que a adição de promotores modificam o curso da reação através de dois efeitos principais: o efeito do substrato (aldeído), onde a ativação da carbonila se dá pelo aumento da polarização da carbonila que tem acentuada sua reatividade com relação a agentes nucleofílicos fracos (hidrogênio quimissorvido, p. ex.). O outro efeito está relacionado ao metal nobre que tem o acesso a seus sítios diminuídos, abaixando a atividade catalítica. GALVANO *et al.* (1993,c), vem a reiterar este efeito, também citado por NERI *et al.*(1994), dentre outros.

POLTARZEWSKI *et al.*(1986) estudaram o sistema Pt-Sn/Nylon, não observando a formação de liga. Isto está de acordo com trabalhos prévios em Pt-Sn/Alumina que mostra que SnIV é principalmente reduzido a SnII e apenas pequena fração de Sn metálico é formada. Esta fração forma agregados bimetálicos com a Pt.

Estes autores também sugeriram que o efeito do Sn está relacionado com a sua característica ácida de Lewis que ativa o grupo carbonílico acentuando a carga positiva no

átomo de carbono da C=O. Um outro efeito positivo, também resultaria na formação de uma solução sólida que aumentaria a densidade eletrônica nos sítios de Pt conduzindo a um hidrogênio quimissorvido com uma mais alta carga negativa, o que deve aumentar a atividade do sistema.

Com relação ao suporte utilizado, quando a sílica é empregada em catalisadores metálicos, a redução do estanho se torna mais fácil e de uma forma geral mais completa, quando comparado com a alumina como suporte. Com temperaturas de redução acima de 450°C, espera-se que a redução do estanho se dê quase quantitativamente na superfície da sílica formando liga com o metal de transição nesta superfície. (PONEC (1997)).

COQ *et al.* (1993) estudaram catalisadores bimetálicos de Ru promovidos por Sn, dentre outros, suportados em alumina, empregando como método de preparação a reação controlada à superfície, e utilizando precursores organometálicos, como o tetrabutilestanho. As reações de hidrogenação seletiva do cinamaldeído a álcool cinâmico foram realizadas a 45 bar e 110°C sobre os catalisadores reduzidos a 350°C/3h, condição que garante ao sistema a isenção de grupos orgânicos ligados ao Sn, e a formação de liga entre os metais.

O catalisador suportado Ru-Sn, mostrou 50% de conversão de cinamaldeído, 63,6% de seletividade ao álcool insaturado (maior valor encontrado entre os diversos promotores: Ge, Zn, Sb). Por sua vez, o catalisador suportado Ru-Fe sob a mesma faixa de conversão chegou a 57% de seletividade ao álcool cinâmico.

O aumento na seletividade ao álcool insaturado obtido, com relação ao catalisador monometálico de Ru (50%), foi atribuído aos possíveis efeitos gerados pela adição do promotor como: o envenenamento seletivo dos sítios responsáveis pela hidrogenação da C=C na liga formada; o hidrocinaldeído formado no início da reação que permanece adsorvido em grandes quantidades, podendo alterar as propriedades da fase ativa aumentando a densidade eletrônica no metal, diminuindo assim a probabilidade da ativação da C=C, ou, por um efeito estérico que forçaria a adsorção do substrato através da carbonila.

ENGLISCH *et al.* (1997) estudaram o catalisador de Pt e Sn suportados em sílica na hidrogenação do Crotonaldeído. Um catalisador de Pt foi preparado por troca iônica, sendo calcinado e reduzido a 400°C por 2h. Em seguida, o promotor foi adicionado por impregnação sobre a Pt, sendo a espécie formada reduzida, sem prévia calcinação, a 400°C por 2h. O catalisador apresentou a razão molar Sn/Pt igual a 0,20. A reação foi realizada a temperatura ambiente e pressão de 25bar.

A Pt monometálica apresentou uma seletividade ao álcool crotilico de 17%, enquanto que a espécie Pt-Sn apresentou 53%, sendo ainda mais ativo que o anterior. Os autores atribuíram ao Sn o efeito de aumentar a densidade eletrônica no metal base através da formação de uma liga ou de uma forte interação entre os metais. Deste modo, o aumento na densidade eletrônica causa um decréscimo na probabilidade de adsorção da ligação C=C e ao mesmo tempo aumenta a interação entre a C=O com o sítio bimetálico polar. Outro efeito citado é aquele onde os sítios bimetálicos, com o promotor de característica ácida de Lewis, vem a coordenar a carbonila pelos elétrons desemparelhados do oxigênio, diminuindo a força da ligação C=O, facilitando sua hidrogenação.

É apresentado ainda, que após a preparação dos catalisadores, análises de EDAXS não detectaram a presença de impurezas como o cloreto proveniente dos sais precursores.

A reação foi classificada de estruturalmente sensível, ressaltando a importância da etapa de preparação quanto à distribuição de tamanhos de partículas ativas. Neste ínterim, como foi constatado que a adição de Sn não alterou o tamanho das partículas, coube a seu efeito eletrônico as alterações de atividade e seletividade no sistema.

Quanto ao estado de oxidação do Sn, atribuiu-se o estado II após a redução a 400°C por 2h. Uma amostra submetida a uma temperatura de redução de 800°C apresentou mesma atividade, porém, a seletividade decresceu para 5%, efeito que pode ser atribuído a alterações no tamanho das partículas e estado final de oxidação do Sn, provavelmente zero. A formação de liga foi atribuída apenas o efeito de diluir a Pt ativa, o que não tem efeito quanto a seletividade, apresentando resultados piores até que a Pt monometálica.

Um fenômeno importante em relação a catalisadores bimetálicos é a segregação superficial de um elemento. Quando ocorre a segregação, que vem a enriquecer a superfície com um dos componentes, o elemento de menor calor de sublimação ou de maior volume atômico é o que tende a segregar à superfície. No entanto, quanto ao tamanho das partículas, em partículas pequenas (1-2nm) os átomos superficiais tendem a representar a maioria dos átomos do agregado e o enriquecimento superficial perde significância. Em contrapartida, nestes pequenos agregados encontram-se diferentes topologias. Assim, a distribuição de diferentes componentes de uma partícula, seguiria uma ordem onde um dado componente ocuparia sítios de uma dada topologia (coordenação) preferencialmente. A extensão desta

segregação dependeria do tamanho do agregado e da natureza do componente (COQ *et al.* (1991)).

No sistema Rh-Sn, segundo COQ *et al.* (1991), o Sn é o componente que preferencialmente segregaria para a periferia das partículas, onde acarretaria maior estabilidade ao sistema. O Sn ainda, tende a ocupar os sítios de menor coordenação.

Os catalisadores empregados em hidrogenação de aldeídos α,β insaturados são encontrados em uma vasta linha de pesquisa, onde os metais de transição e os promotores encontram-se suportados, como nos trabalhos acima citados.

II.3- Catalisadores Suportados

Na catálise heterogênea frequentemente o componente catalítico está presente em pequenas quantidades devido ao seu alto custo. Em catalisadores metálicos o componente metálico é requerido estar presente em uma dispersão tão alta quanto possível, efetivando o contato com os reagentes. Para atingir esta situação o componente catalítico frequentemente se encontra em um suporte.

O desempenho de um catalisador suportado frequentemente depende da dispersão dos componentes ativos na superfície interna dos poros. Enquanto os perfis de impregnação, que devem ser considerados como uma macro distribuição do componente ativo, influem na característica da reação de um catalisador, a micro distribuição do componente ativo, como o tamanho dos cristalitos metálicos e a morfologia destas partículas distribuídas sobre o suporte, tem significativo papel na atividade e seletividade catalítica. O controle simultâneo de macro e micro distribuição conduz a um melhor projeto e preparação de catalisadores suportados.

Assim, na ciência da catálise encontramos um grande desafio que consiste na busca de métodos científicos que possibilitem a obtenção de catalisadores com propriedades catalíticas requeridas para determinada aplicação. Este objetivo tem sido parcialmente obtido através do desenvolvimento de sistemas multimetálicos com altas seletividade e atividade.

II.3.1 - Catalisadores Bimetálicos Suportados

A partir dos resultados de catalisadores monometálicos suportados onde se observa, apesar de altos níveis de atividade, pouca e na maioria das vezes, inexistente seletividade a um produto dentre os possíveis em um sistema, o desenvolvimento de sistemas bi ou multimetálicos tornaram-se de grande importância. Em particular, na hidrogenação seletiva de aldeídos α,β insaturados a álcoois insaturados o desenvolvimento de catalisadores bimetálicos tornou-se de suma importância.

De uma forma geral, desde a introdução do catalisador de reforma Re-Pt suportado em alumina em 1969, catalisadores bimetálicos tem atraído grande interesse científico e industrial (BURCH (1981)). Além deste, outros como Ir-Pt e Sn-Pt , ambos suportados em alumina e Sn-Rh em sílica e alumina têm relevante importância em tecnologias de reforma, aromatização, hidrogenação e desidrogenação de hidrocarbonetos para tomarmos como exemplo. A vantagem destes catalisadores bimetálicos está na sua alta atividade, que se mantém ao longo do processo e a supressão de reações indesejadas, sendo assim seletivos, o que vem a diminuir o custo energético e econômico dos processos industriais.

O caminho mais simples para preparar tais catalisadores é a co-impregnação de sais dos metais. Embora simples, esta técnica pode não dar os resultados almejados, pois os catalisadores obtidos podem ser heterogêneos quanto à sua constituição superficial, tornando-se não ou pouco seletivos.

Com respeito à propriedade dos catalisadores suportados bimetálicos, as questões mais disputadas estão relacionadas à existência de um contato íntimo entre os dois metais, se estes estão em fases metálicas separadas e ainda se o segundo metal (promotor) está na forma metálica ou iônica.

Na preparação de catalisadores bimetálicos suportados um dos problemas cruciais se concentra em como criar um contato íntimo entre os dois metais, e como controlar as reações superficiais para formação de espécies bimetálicas suportadas. Para este tipo de catalisador, técnicas aplicadas para a preparação de sistemas bimetálicos não suportados ou ligas não podem ser geralmente usadas .

Técnicas de co-impregnação ou impregnação sucessiva são frequentemente aplicadas, seguidas pela decomposição a altas temperaturas em atmosferas oxidantes e/ou

reduzidas, do precursor adsorvido no suporte inorgânico. Em geral, pouco é conhecido a respeito das reações superficiais envolvidas.

Deste modo, através destes métodos de preparação (convencionais), as reações superficiais envolvidas na obtenção das espécies bimetalicas, não podem ser consideradas controladas. Um dos desafios é a elucidação dos processos elementares envolvidos na preparação dos catalisadores e no curso das reações catalíticas, a um nível molecular.

Afora os métodos de preparação baseados em impregnação, que podem proporcionar bons desempenhos catalíticos, o método de preparação de reação à superfície controlada tem obtido destaque no meio científico diante da excelência de resultados apresentados. Este método objetiva preparar superfícies de uma maneira onde se tenha o controle sobre o direcionamento dos elementos a constituir o catalisador almejado, obtendo assim complexos definidos e de caráter homogêneo ao longo da superfície catalítica. Esta característica viria a conferir alto nível de seletividade ao sistema.

Quanto à caracterização de catalisadores suportados, as características de alta dispersão metálica e baixa concentração do componente cataliticamente ativo, podem tornar muito difícil caracterizar o catalisador por métodos convencionais como por exemplo difração de raio-X e microscopia eletrônica de varredura. O TPR (Redução à Temperatura Programada), é uma importante técnica de caracterização destes materiais dentre outras, como a Espectroscopia Mössbauer, quando esta se mostra ativa quanto ao metal a ser analisado.

II.4 - Hidrogenação Seletiva de Aldeídos α,β insaturados

A hidrogenação de aldeídos α,β insaturados para se obter seus derivados alcoólicos é uma reação de grande importância na síntese de produtos de Química Fina. Por esta razão, muitos esforços são realizados no sentido de desenvolver um sistema catalítico adequado para melhorar os rendimentos dos produtos da hidrogenação da dupla carbonílica.

Termodinamicamente, a ligação carbonílica (maior energia de ligação) é sempre mais dificilmente hidrogenada que a ligação olefínica isolada. A ligação olefínica conjugada, por sua vez, encontra-se em um estado intermediário de reatividade. (PONEC V. (1997)).

Os catalisadores mais comumente encontrados em hidrogenação são aqueles

envolvendo metais de transição. Estes por si só, de uma maneira geral, não possuem a propriedade de influir nesta ordem de reatividade, o que os torna pouco efetivos na obtenção de álcoois insaturados. No entanto, esta ordem de reatividade pode sofrer influência de parâmetros tais como: o tamanho das partículas do catalisador, o precursor empregado quanto a sua interação química com o metal e/ou substrato, o uso de promotores e a presença na molécula do substrato de grupos metil, fenil, etc., que geram efeitos estéricos, efeitos estes devidos à repulsão entre os elétrons da superfície metálica e destes substituintes. Assim, embora o catalisador seja de crucial importância, a eficiência do sistema está atrelada à estrutura do substrato (MARINELLI *et al* (1995), RICHARD *et al.*(1989) e GIROIR-FENDLER *et al.*(1990)).

As moléculas insaturadas do substrato são adsorvidas em diversas formas devido aos diferentes níveis de intensidade da força de ligação entre os diversos segmentos das moléculas e a superfície do metal catalítico. Há um consenso, suportado por fortes indicações, que espécies ligadas mais fracamente são aquelas que mais contribuem para se atingir o estado estacionário nas reações catalíticas (PONEC V. (1997) e SOMORJAI G. *et al.* (1995)).

No que diz respeito à maneira pela qual a molécula do substrato α,β insaturado é adsorvida na superfície, o aparecimento de espécies 1,4 di-adsorvidas é uma forte razão para baixa seletividade quanto à hidrogenação apenas do grupo carbonílico. Estas espécies são oriundas da adsorção simultânea do substrato na superfície metálica via seu átomo de oxigênio, e via sua dupla ligação olefínica conjugada ou via o terceiro átomo de carbono da molécula, como esquematizado por PONEC V. (1997).

Como exemplo desta classe de reações, a acroleína, apresentada na figura II.1, caracteriza-se como o aldeído α,β insaturado mais difícil de hidrogenar seletivamente ao correspondente álcool alílico. Esta característica se deve muito possivelmente à facilidade de adsorção da dupla olefínica, devido à sua menor força de ligação e ainda pela inexistência de qualquer impedimento estérico que desfavoreça esta forma de adsorção.



Fig. II-1. Fórmula estrutural da Acroleína.

também referido álcool com subsequente hidrogenação, hidrogenólise ou isomerização. A figura II.2 exemplifica a necessidade do desenvolvimento de um sistema seletivo onde possam ser suprimidas uma série de reações indesejadas.

II.4.1 - Reação de Hidrogenação do CITRAL

O Citral (3,7-Dimetil-2,6-Octadienal) é um membro da família dos aldeídos α,β insaturados que possui ainda uma terceira insaturação isolada na sua extremidade.

A reação de hidrogenação do Citral sob um ponto de vista da seletividade a álcoois di-insaturados, nomeadamente geraniol e nerol, tem pronunciado destaque quando da utilização de catalisadores bimetálicos, cabendo ainda salientar a importância dos métodos de preparação empregados na obtenção destas espécies multimetálicas.

GALVANO *et al.* (1993,c), utilizando catalisadores bimetálicos de Ru-Sn/C, estudaram esta reação à pressão atmosférica e temperatura de 60°C. Os catalisadores foram preparados por co-impregnação e sofreram redução a 300°C por 1h, sem etapa prévia de calcinação. Os autores observaram primeiramente que o grau de conversão não influenciou na seletividade aos produtos, resultados também observados por KLUSON e CERVENY (1995) e NERI *et al.*(1996). Estes resultados indicam que as reações dos produtos primários dentre eles o geraniol, só ocorrem após conversão completa do Citral, fato relatado ainda por NERI *et al.*(1994) e HUBAUT(1992). Ressaltando a importância da carga de promotor utilizada, foram obtidos 80% de seletividade a geraniol num período de 5h com um teor de Sn de 1,5% para 2% de Ru.

A atividade catalítica diminuiu com o tempo e com o acréscimo no teor de Sn de zero a 1,56% p/p. O decréscimo na atividade com o tempo deve ser gerado pela hidrogenação da carbonila que é favorecida pelos íons estânicos. Após esta, os produtos formados não adsorvem de maneira tão efetiva quanto o aldeído α,β insaturado pois não há mais um direcionamento de natureza eletrônica que os favoreça. Quanto ao teor de Sn, seu acréscimo deve gerar um envenenamento dos sítios devido a um excessivo recobrimento dos átomos superficiais de Rh. Este efeito do Sn tem sido apresentado em diversos trabalhos.

A adição de promotor ao catalisador vem, segundo resultados de caracterização, impor um decréscimo no tamanho das partículas. Entretanto foi observado que diferentes tamanhos de partículas não influenciaram o comportamento catalítico, o que caracteriza a reação de hidrogenação do citral como estruturalmente insensível, fenômeno observado também por KLUSON e CERVENY (1995), GALVANO *et al.*(1993), GALVANO *et al.* (1993,b) e ARAMENDÍA *et al.* (1997).

ARAMENDÍA *et al.* (1997) atribuem esta característica de estruturalmente insensível ao Citral à sua rotação livre através de sua ligação C4-C5, que facilita a adsorção da ligação C2=C3 independente do tamanho da partícula.

A presença do Sn no sistema catalítico suprimiu a hidrogenação da dupla olefinica isolada, conforme verificado ainda por NERI *et al.* (1994) dentre outros. Por sua vez, o catalisador Sn/C se mostrou totalmente inativo na hidrogenação do Citral. A não hidrogenação da dupla olefinica isolada tem sido atribuída não somente a um efeito do promotor, mas também a um impedimento estérico quanto à adsorção superficial, gerado pelo grupamento metil presente nesta ligação, como citado no trabalho de SATAGOPAN e CHANDALIA (1994).

A eficiência do sistema Ru-Sn/C é enfatizada pelos resultados de KLUSON e CERVENY (1995), que verificaram 80% de seletividade a álcoois bi-insaturados.

NERI *et al.*(1996), utilizando catalisadores Ru-Sn suportados em alumina, preparados via reação controlada à superfície e via co-impregnação, reduzidos a 350°C, notaram que a adição de estanho ao catalisador aumentou tanto a atividade específica, como a seletividade ao álcool insaturado na hidrogenação do citral, em torno de 75%. A reação foi realizada a 60°C e pressão atmosférica. Os melhores resultados foram obtidos com uma razão molar Sn/Ru igual a 0,47, que enfatiza a importância de baixos teores de promotores. Neste trabalho cabe salientar o acréscimo na atividade alcançado com a adição do Sn, o que normalmente não é observado neste tipo de sistema catalítico.

HUBAUT(1992), utilizando catalisadores mássicos de cromo e cobre, em seus ensaios notou que os produtos primários da hidrogenação do Citral, como o citronelal e o geraniol são capazes de competir pelos sítios ativos com o reagente inicial, porém, o Citral é mais fortemente adsorvido. Assim, altas pressões vem a favorecer sua hidrogenação em detrimento da formação de produtos secundários oriundos, por exemplo, dos álcoois bi-insaturados. A alta pressão também favorece a hidrogenação do Citronelal a citronelol.

NERI *et al.*(1994), empregando catalisadores de Pt-Sn/C, preparados por impregnação seca, reduzidos a 300°C por 2h, obtiveram sob condições reacionais de 60°C e pressão atmosférica, 80% de seletividade a álcoois bi-insaturados na hidrogenação do Citral.

Este trabalho sugere ainda que embora o hidrogênio quimissorvido em metais nobres possa ser considerado de natureza nucleofílica, ele reage mais facilmente com o grupo carbonila quando esta está ativada, produzindo álcoois insaturados.

Na hidrogenação seletiva a álcoois bi-insaturados sobre catalisadores bimetálicos de Rh e Sn suportados em sílica, as referências encontradas como a de DIDILLON *et al.*(1991), tratam de catalisadores preparados por via organometálica, onde o Sn está na forma de dialquil estanho. Com este sistema catalítico, DIDILLON *et al.*(1991), obtiveram excelentes resultados: 100% de conversão e 96% de seletividade aos álcoois bi-insaturados. O precursor monometálico de Rh, preparado por troca iônica, foi calcinado e reduzido a 297°C. O catalisador bimetálico foi então obtido a 97°C sob 60 bar de H₂ “*in situ*”. Estas condições, segundo os autores, foram suficientes para garantir sobre a superfície a permanência de 2 dos 4 grupamentos butil pertencentes a cada mol do precursor, condição esta ótima para o objetivo em questão como apresenta a figura II-3 a seguir.

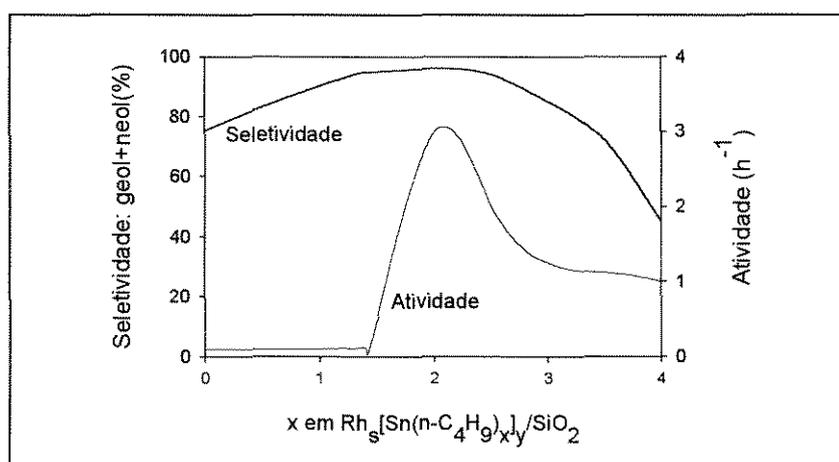


Fig. II-3. - Atividade e Seletividade a Geraniol e Nerol do catal. $Rh_s[Sn(n-C_4H_9)_x]_y / SiO_2$. Dependência do número de grupos butil remanescentes. CANDY *et al.*(1994)

A hidrogenação foi efetuada a 67°C sob uma pressão de H₂ de 76 bar. A seletividade de 96% a álcoois di-insaturados em uma conversão de 100% do Citral foi obtida segundo uma carga metálica de 1% de Rh a uma razão molar Sn/Rh=0,92, tendo sua justificativa evidenciada pela figura II-4 abaixo.

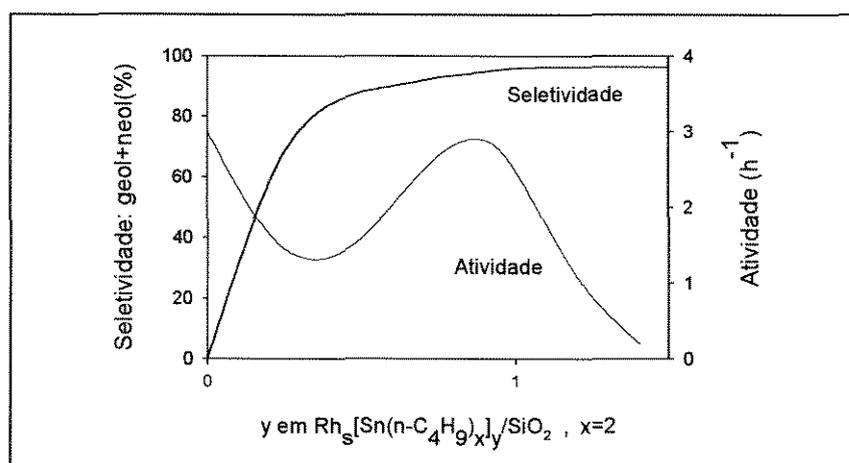


Fig. II-4. – Atividade e Seletividade do catal. $Rh_s[Sn(n-C_4H_9)_x]_y / SiO_2$.

Dependência da razão Sn/Rh (y) para $x=2$. CANDY *et al.*(1994)

Posterior tratamento foi realizado sobre o catalisador a fim de eliminar da sua superfície todos os grupos butílicos, obtendo daí o catalisador Rh-Sn/SiO₂. Este, por sua vez, se mostrou totalmente não seletivo aos álcoois almeçados.

DIDILLON *et al.*(1993) e CANDY *et al.*(1994) asseguram que acima de 200°C todos os grupos butil são removidos da superfície catalítica em diferentes razões Sn/Rh de 0,31 até 0,96.

Recentemente, NISHIYAMA *et al.*(1997) estudaram o comportamento do sistema bimetálico Rh-Sn/ SiO₂ na hidrogenação do crotonaldeído e cinamaldeído, ambos aldeídos α,β insaturados como o citral. Os catalisadores monometálicos foram preparados por impregnação e o bimetálico por co-impregnação. A adição do Sn ao catalisador monometálico (Rh/SiO₂) levou a um decréscimo na produção do aldeído saturado e da conversão do álcool insaturado ao correspondente álcool saturado. Este último foi facilmente obtido sobre o catalisador monometálico. Na hidrogenação do citral, a obtenção do álcool saturado (3,7 dimetil-octanol) é dificilmente observada, fato que deve ser atribuído à presença do grupo metil na insaturação isolada, que vem a gerar um impedimento estérico. A razão parece estar relacionada ao fato do crotonaldeído não possuir a dupla olefínica isolada e o citral ainda apresentar uma conformação espacial devido a seu ligante associado a esta ligação, que vem a diminuir a coordenação desta dupla ligação.

Em 20h de reação foram atingidos 70,8% de conversão para uma seletividade a álcool bi-insaturado de 67,5%, dados obtidos a 1,0MPa e 110°C. Em 5h foram obtidos 27% de conversão do crotonaldeído e 62,7% de seletividade a álcool crotilico. Este dados indicam que a seletividade é praticamente independente do nível de conversão, prevalecendo a adsorção seletiva do catalisador ao crotonaldeído em detrimento da adsorção dos produtos formados ao longo da reação. Quanto à hidrogenação do cinamaldeído, em 20h foram obtidos 99% de conversão com uma seletividade ao álcool bi-insaturado, álcool cinâmico, de 68,4%. A relativamente baixa atividade encontrada por NISHIYAMA *et al.*(1997) parece estar relacionada com uma sinterização gerada por uma alta temperatura e tempo empregados que devem ter gerado uma distribuição de tamanho de partículas desfavorável à obtenção de altos resultados de atividade catalítica.

Entretanto, este trabalho desperta de fato interesse quanto aos resultados obtidos para o catalisador monometálico Sn/SiO₂, considerado até então de inexpressiva atividade e seletividade a álcoois insaturados provenientes de aldeídos α,β insaturados. Foi obtido em 23,4% de conversão de crotonaldeído, 94,4% de seletividade ao álcool crotilico. Nota-se que numa faixa de conversão próxima, 27%, o rendimento do catalisador bimetálico ao produto de interesse ficou em 62,7%. Assim esta alta seletividade do Sn/SiO₂ não foi atribuída a diferenças de conversão, mas à própria natureza do catalisador. Na hidrogenação do cinamaldeído sob uma conversão de 40% foi obtida seletividade de 100% ao álcool cinâmico sobre Sn/SiO₂ e 66,3% sobre Rh-Sn/SiO₂.

Assim, não foram encontrados na literatura trabalhos relativos à hidrogenação do Citral sobre catalisadores de Rh e Sn suportados em sílica, preparados por um método de impregnação, cabendo o destaque para sistemas preparados pelo método de reação controlada à superfície.

II.4.1.1 - O Efeito do Solvente

As reações de hidrogenação em fase líquida normalmente são realizadas com o emprego de solventes. Sua utilização é justificada devido a fatores como dissolver reagentes e produtos sólidos, propiciar um controle térmico do meio reacional em reações exotérmicas, e ainda manter a superfície do sólido catalítico isenta de impurezas. O solvente ainda influencia parâmetros como a taxa de reação e a seletividade do sistema. Esta influência pode se relacionar com a solubilidade do hidrogênio no meio reacional, a adsorção competitiva do solvente nos sítios catalíticos, ou ainda com a interação intermolecular entre as moléculas do solvente e as do reagente. Dentre estes fatores, a solubilidade do hidrogênio no meio é o parâmetro mais facilmente obtido. (RAJADHYAKSHA e KARWA, (1986)).

ARAMENDÍA *et al.* (1997) apresentaram um estudo do efeito do solvente na hidrogenação do citral.

Os autores observaram que quanto maior a constante dielétrica do solvente, maior foi a energia de ativação obtida. Estes resultados sugerem uma forte influência do solvente na temperatura de redução do substrato.

Uma tentativa de correlacionar os valores da taxa inicial da reação com as propriedades ácido-básicas do solvente foi realizada, onde não se obteve resultados conclusivos. Este fato sugeriu que estas propriedades não devem ter muita influência na reação. Por outro lado, a constante dielétrica(ϵ) afetou significativamente os resultados. Os solventes com baixos valores de ϵ (ciclohexano e dioxano) conduziram a uma maior taxa de redução, que por sua vez, diminuiu com o aumento da polaridade do solvente(p/ ex., metanol).

O efeito da reação entre o substrato e o solvente é relevante quando o solvente é um álcool, que forma um acetal com o grupo carbonil do citral, decrescendo a taxa de redução.

Por fim, os autores concluíram que solventes não polares conduzem a uma maior taxa de redução.

II.5 - Métodos de Preparação de Catalisadores

II.5.1-Introdução

Os catalisadores mais efetivos para a hidrogenação seletiva de aldeídos α,β insaturados têm sido aqueles de característica multimetálica preparados por técnicas especiais.

Uma técnica amplamente utilizada na obtenção destes catalisadores baseia-se na co-impregnação do suporte pelos sais do metal de transição ativo e do metal aditivo que compõem a superfície catalítica.

A impregnação sucessiva sendo processada de maneira a impregnar o suporte primeiramente com o promotor, também tem sido empregada.

O método de preparação via impregnação vem a conferir pouca interação entre o suporte e o precursor. As vantagens são a simplicidade técnica, baixo custo, e cargas metálicas reprodutíveis.

Embora se apresente como o mais simples caminho para preparar catalisadores, a impregnação pode não dar os melhores resultados pois os catalisadores obtidos podem ter uma superfície muito heterogênea. Como a seletividade de catalisadores parece ser dependente do grau de associação dos metais, outros métodos de preparação tem sido estudados.

Uma metodologia relativamente nova, onde se tem encontrado excelentes resultados em reações de hidrogenação seletiva de compostos α,β insaturados na obtenção de seus respectivos álcoois insaturados, trata-se daquela onde a superfície catalítica bimetálica é preparada através de reações controladas à superfície (CSR), onde o precursor do promotor empregado, constitui-se de um composto organometálico.

Este método de preparação pode ser definido como uma sobreposição entre a química organometálica e a ciência da superfície, onde se trata da reatividade dos complexos organometálicos com a superfície, e pode, em certos casos, conduzir a novos materiais catalíticos mais ativos e/ou seletivos que os catalisadores preparados pelo método convencional de impregnação.

Nesta área encontramos objetivos múltiplos como os que seguem abaixo:

-Entender a nível molecular as reações que ocorrem entre o complexo organometálico e os grupos químicos que estão presentes na superfície do óxido, no caso deste como suporte

catalítico;

-Caracterizar o novo complexo superficial resultante da reação superficial;

-Desvendar a sistemática de ligação dos metais, bem como sua relação estequiométrica que provavelmente elucidariam as possíveis propriedades catalíticas dos complexos superficiais.

O método de preparação via precursor organometálico é muito abrangente. Os compostos organometálicos podem ser complexos de elementos dos grupos principais, metais de transição, lantanídeos ou actinídeos, que podem ser inseridos na superfície de óxidos (sílica, alumina, zeólitos, zircônia, etc.), carbono ou metais.

Há uma grande variedade de possíveis estruturas para estes catalisadores bimetálicos. Entretanto, a natureza desses novos materiais catalíticos depende fortemente da reatividade dos compostos organometálicos com a superfície metálica que, por sua vez, pode conduzir a uma superfície metálica coberta com átomos adjacentes, fragmentos organometálicos superficiais, ou ainda uma “liga” com a composição desejada.

Além da composição superficial do catalisador contendo fragmentos organometálicos ser a principal característica deste método, outra não menos importante se constitui na homogeneidade da superfície catalítica, característica que vem a tornar o catalisador mais seletivo.

II.5.2-Catalisadores Bimetálicos

Diversos trabalhos encontrados na literatura apresentam resultados dos quais podemos obter conclusões a cerca das diferenças entre eles na preparação de superfícies bimetálicas catalíticas.

Na preparação de catalisadores bimetálicos é importante compreender se há uma interação entre os elementos no mesmo agregado. COQ *et al.*(1991) investigaram esta questão preparando um catalisador de Rh suportado em alumina promovido por diversos elementos, na hidrogenólise do tetrametilbutano. O emprego do Sn como promotor em pequenas quantidades, após redução a 400°C por 4h, formou uma liga entre os metais, a qual inibiu seletivamente as reações catalisadas pelos sítios de baixa coordenação (cantos e arestas), demonstrando que o Sn deve segregar para estes sítios. Um exemplo de um comportamento

diferente é apresentado pelo promotor Ge, que por sua vez, se dispersa na rede cristalina do Rh. Os autores mencionam ainda a ocorrência de transferência de elétrons do Sn para o Rh na liga obtida, aumentando a densidade eletrônica sobre este último, fenômeno também observado por CANDY *et al.* (1988).

Os autores por fim concluíram que os métodos de preparação via co-impregnação ou impregnação sucessiva, não garantem uma interação entre os metais. O que normalmente se encontra empregando estes métodos é uma ampla variação de composição dos agregados. O método de co-impregnação gera um efeito mais pronunciado de segregação superficial nas partículas formadas, quando há significativa diferença entre a natureza dos componentes, onde o componente de menor calor de sublimação ou de maior volume atômico tende a segregar à superfície.

Por outro lado, os catalisadores preparados por uma reação controlada à superfície (CSR), apresentados mais adiante, possuem uma composição mais homogênea nos agregados. O método possibilita ainda, a obtenção de várias formulações, a partir do mesmo precursor monometálico, variando a quantidade do segundo componente ou mudando a natureza deste.

NERI *et al.* (1996) também abordaram este fenômeno de segregação, dentre outras análises efetuadas em seu trabalho. Estes autores, utilizando os métodos de co-impregnação e reação controlada à superfície, investigaram o efeito de diversos promotores adicionados no catalisador de Ru suportado em alumina, na hidrogenação do citral e cinamaldeído aos seus correspondentes álcoois insaturados.

No método CSR, a maior razão Sn/Ru foi de 0,47, enquanto por co-impregnação a razão foi estabelecida em 0,15. Todas as amostras preparadas foram reduzidas a 350°C por 3h. Nestas condições, os fragmentos orgânicos não permaneceram no catalisador preparado por CSR. As corridas foram efetuadas a 60°C e sob pressão atmosférica.

O catalisador monometálico de Ru preparado por troca iônica apresentou alta dispersão, enquanto pelo método de impregnação foi obtida uma larga distribuição de tamanho de partículas.

A adição de Sn pelo método CSR, não alterou significativamente o tamanho das partículas metálicas, permanecendo o Sn na superfície sem penetrar na estrutura das partículas de Ru. No entanto, através do método de co-impregnação, houve uma diminuição no tamanho das partículas de Ru. Assim, de acordo com o método utilizado, diferentes conformações

estruturais são obtidas.

Este efeito deve ser justificado pelo fato de que no método de co-impregnação os metais são depositados de maneira conjunta e a impregnação ocorre de maneira aleatória, onde o promotor pode agir como um agente espaçador entre os átomos do metal ativo e ainda se comportar como um agente nucleante, estando ao final incorporado nas partículas de Ru. Estes fatos podem gerar partículas de tamanhos menores em relação às encontradas pelo método CSR. Por outro lado, o método de CSR parte das partículas do Ru monometálico já preparadas, sobre as quais o complexo organometálico é ligado, estando ao final o Sn bem disperso na superfície, como mostrado por análises de quimissorção de H₂.

Nos catalisadores preparados por CSR a atividade específica aumentou no catalisador de Ru com a adição do promotor Sn e com o aumento do teor deste na amostra. O catalisador preparado por co-impregnação também apresentou um aumento da atividade em relação ao catalisador monometálico de Ru. No entanto, a atividade obtida por este método relativa ao método CSR foi maior, levando-se em conta ainda o menor teor de Sn do catalisador preparado por co-impregnação. Assim, o catalisador preparado por impregnação é mais ativo que o preparado por CSR. Uma possível razão para esta observação pode ser a maior dispersão obtida pelo método de impregnação que gerou partículas menores de Ru aumentando assim a área ativa do Ru no catalisador, considerando ainda a ausência de calcinação durante a preparação que poderia gerar um efeito de sinterização. Outra possibilidade a ser atribuída a menor atividade do catalisador preparado por CSR é o seu maior teor de Sn, promotor de conhecido efeito de diminuir a atividade de metais nobres por diminuir o número de sítios de adsorção de hidrogênio.

A adição de Sn ao sistema também gerou um aumento significativo na seletividade a álcoois bi-insaturados, ao redor de 75%, tanto nos catalisadores preparados por CSR, quanto por co-impregnação. Também pode-se notar que o aumento do teor de Sn favoreceu a seletividade aos álcoois insaturados. Esta seletividade similar obtida em ambos os tipos de catalisadores, sugere que o Sn segregou de maneira a ocupar os sítios de menor coordenação nas espécies obtidas por ambos os métodos, sítios estes, tidos como responsáveis pela hidrogenação da C=C. Também pode-se dizer, que o Sn se apresenta em alguma forma iônica nestas espécies, coordenando a molécula do substrato pela carbonila, favorecendo sua hidrogenação. A ausência de Sn metálico foi confirmada por análises de Mössbauer realizadas após redução a 400°C.

TOMISHIGE *et al.* (1994) estudaram o sistema bimetálico Rh-Sn suportado em sílica por diversos métodos de caracterização a fim de compreender seu comportamento na hidrogenação do NO. Para tal, foram preparadas amostras através dos métodos de co-impregnação e impregnação seguida de uma reação controlada à superfície. Neste último, o metal ativo (Rh) foi impregnado no suporte, sofrendo posterior tratamento com H₂ a 300°C por 1h. Em seguida foi realizada a reação do vapor de tetrametilestanho a 150°C por 15min, formando a espécie bimetálica. A etapa seguinte consistiu da redução da amostra sob H₂ a 300°C, garantindo a remoção de todos os grupos metil ainda presentes após a reação do precursor de Sn com a superfície do Rh. Tratamento térmico idêntico foi empregado sobre o precursor bimetálico preparado por co-impregnação. O teor metálico de Rh foi mantido em 1%p/p e a razão molar entre os metais variou entre 0 e 1.

O catalisador preparado por impregnação seguida de uma reação controlada à superfície apresentou maior atividade que o Rh monometálico e o catalisador bimetálico preparado por co-impregnação. Deste modo podemos concluir que o primeiro método utilizado pelos autores formou uma superfície onde os átomos de Sn estavam distribuídos de uma maneira mais dispersa e em quantidade mais favorável à hidrogenação uma vez se localizando na superfície das partículas. Um comportamento mais eficiente poderia ser esperado caso fosse empregada a troca iônica na preparação do precursor monometálico, que acarretaria uma maior dispersão do metal de transição.

Experimentos de EXAFS para o catalisador bimetálico preparado por co-impregnação, com uma razão molar Sn/Rh=0,3 mostraram que a intensidade dos picos das ligações Sn-Rh e Sn-Sn decresceram pela metade de seus valores originais quando em contato com O₂. Isto indicou que cerca da metade dos átomos de Sn estava localizada dentro das partículas de Rh.

Por outro lado, o catalisador preparado com uma reação controlada à superfície apresentou os átomos de Sn todos acessíveis ao oxigênio, estando assim, dispostos na superfície das partículas. No entanto, a partir da razão molar 0,4, uma parte das ligações do Sn permanecem sem oxidar em presença do oxigênio. Assim, ficou evidenciado que um excesso de Sn migra para dentro das partículas de Rh.

Além disto, a quantidade de CO adsorvido a partir da razão 0,4, indicou que acima deste valor a superfície tornou-se saturada de átomos de Sn.

Os catalisadores preparados pelos métodos acima citados apresentaram, através de dados de EXAFS, que o Sn estava presente no estado metálico, formando liga com o Rh. Estes autores citam também a segregação do Sn nas partículas para os sítios de baixa coordenação.

Uma liga entre Rh e Sn também foi obtida por YOSHIKAWA e IWASAWA (1995). O catalisador foi preparado por impregnação sucessiva, sendo calcinado ao final de cada etapa impregnante a 350°C por 2h e reduzido após a última etapa a 400°C por 1h.

VÖLTER e LIESKE (1984) prepararam catalisadores bimetálicos de Pt suportada em alumina promovida por Sn, utilizando o método de impregnação sucessiva, onde o Sn foi primeiramente impregnado no suporte. Após a etapa de calcinação a 500°C por 1h, a impregnação da Pt foi realizada.

Neste trabalho foi estudado o estado de oxidação do Sn, através de análises de TPR (redução à temperatura programada) e quimissorção de H₂ e O₂. Dentre outros, foi analisado um catalisador com 1,0% em peso de Pt e 1,2% de Sn.

O perfil de TPR para o catalisador monometálico de Sn/Al₂O₃ mostra dois picos de redução. O primeiro ao redor de 300°C e o outro em torno de 550°C. Isto indica que o Sn oxidado é fixado na alumina em duas espécies diferentes. A mudança de valência calculada igual a 2, indica que o SnIV obtido após a calcinação, é reduzido à SnII, sendo este o produto da redução. Foi concluído ainda que o SnII é estabilizado pela formação de um complexo superficial com a alumina. Esta conclusão é reforçada pela ausência de adsorção de O₂ a temperatura ambiente. A inexistência de Sn metálico é assim também evidenciada, visto que esta espécie adsorve O₂. É assumido porém que, em superfícies modificadas de alumina, onde é retirado seu caráter ácido, a redução a Sn metálico pode ser mais facilmente encontrada, assim como em suportes neutros como a sílica.

O catalisador bimetálico Pt-Sn/ Al₂O₃ (0,5%p/p Pt e 1,2%p/p Sn), após a redução termo programada apresenta pequena porção de Sn metálico formando grupamentos com a Pt, mas, a principal parcela é encontrada como SnII. O perfil de TPR deste catalisador apresenta um único pico a uma temperatura maior que o pico da Pt isenta de Sn, porém abaixo da temperatura de 550°C de redução do Sn na ausência de Pt. Isto indica que a Pt catalisa a redução do Sn. Segundo valores de variação da valência do Sn calculados, no catalisador bimetálico foi encontrado um valor excedente daquele encontrado para o catalisador de Sn isento de Pt. Isto foi interpretado como sendo a existência da formação de Sn metálico em

pequena quantidade. A quantidade de Sn metálico formado se mostrou crescente com o aumento do teor de Pt.

O Sn metálico pode ou não formar uma liga com a Pt. Neste trabalho foram apresentados argumentos a favor da formação de liga. Primeiramente, foi notado que o Sn metálico não é formado na ausência de Pt mesmo a 500 ou 700°C por 10h. Deste modo, termodinamicamente, a redução do complexo de SnII para Sn⁰ se mostrou impossível. Assim, uma força diretriz que tornasse esta redução possível foi atribuída à formação de uma liga Pt-Sn. Outra evidência foi atribuída a medidas de adsorção de Hidrogênio. Foi notado que a adsorção de hidrogênio caiu com o aumento do teor de Sn. Este fato poderia ser atribuído a um decréscimo na dispersão. No entanto, através de outras análises foi descartado este fenômeno, restando como motivo para o decréscimo da adsorção de hidrogênio a formação de liga, alterando as propriedades da Pt, bem como sua natureza eletrônica.

O tratamento térmico aplicado sobre os precursores catalíticos é de fundamental importância no catalisador obtido. O tratamento de calcinação é uma operação que nitidamente distingue entre os métodos de reação à superfície controlada e de impregnação, uma vez que o primeiro não a utiliza.

VÖLTER e LIESKE (1984), ressaltaram a importância da temperatura de calcinação na interação direta entre os metais. As amostras calcinadas a apenas 250°C, apresentaram um pico largo a 300°C atribuído à espécie Pt-Sn e um pico menor a 550°C atribuído ao Sn isolado. Por outro lado, a 500°C percebeu-se apenas um único pico evidenciando a interação direta entre os metais.

Outro aspecto observado foi que a alta temperatura pelo menos uma das espécies oxidadas torna-se móvel, de maneira a favorecer a interação entre os metais. Neste trabalho ficou evidenciado que a Pt forma esta espécie móvel.

Este trabalho trouxe valiosa evidência da capacidade do método de preparação por impregnação sucessiva, onde o promotor é primeiramente impregnado no suporte, de formar superfícies catalíticas com íntimo contato entre os metais, a altas temperaturas de calcinação.

Valendo-se da característica do método de preparação CSR, onde não se aplica tratamentos térmicos a altas temperaturas, COQ *et al.* (1993) estudaram catalisadores bimetalicos com o Ru como metal base suportado em alumina, na hidrogenação seletiva do cinamaldeído a álcool cinâmico.

A preparação do catalisador promovido pelo Sn via método CSR, utilizando o precursor tetrabutilestanho, permitiu a obtenção de uma distribuição de tamanho de partículas igual à obtida pelo catalisador monometálico de Ru. Isto se tornou possível, uma vez que se partiu do precursor monometálico e não se aplicou nenhum tratamento térmico a temperaturas que possam influir na distribuição do tamanho das partículas. Desta maneira foi possível comparar o efeito da adição do promotor ao sistema sem a interferência que o tamanho das partículas impõe na hidrogenação do cinamaldeído.

Através do método de preparação de co-impregnação, MEITZNER *et al.* (1988), empregando o método de caracterização de absorção de raios-X em estruturas finas (EXAFS), investigaram a estrutura do catalisador Pt/SiO₂ promovido por Sn. O catalisador apresentou o teor metálico mássico de 1% de Pt e 0,6% de Sn, equivalente a uma razão molar próxima à unidade. A amostra foi calcinada e reduzida a 500 °C. Como resultado, foi notada uma intensiva interação entre os átomos de Sn com os de Pt e entre si. Foi atribuído à maioria dos átomos de Sn o estado de oxidação zero. A presença do Sn quando associado à Pt, parece ter o efeito de diminuir o número de orbitais “d” desemparelhados desta última, aumentando sua densidade eletrônica.

MARINELLI *et al.* (1995) também estudaram o sistema Pt-Sn suportados em sílica. Um catalisador bimetálico de Pt e Sn foi preparado com um teor metálico de Pt de 5%p/p e com uma razão molar Sn/Pt igual a 0,25.

Os catalisadores empregados neste trabalho foram preparados por co-impregnação. No entanto, uma amostra de Pt-Sn foi preparada por impregnação sucessiva, onde o promotor Sn foi primeiramente impregnado no suporte. Foi notado que a solução impregnante empregada do precursor de Pt não dissolveu as partículas de óxido de Sn, de maneira que toda a Pt ficou disposta sobre o Rh. Neste caso o catalisador apresentou a mesma seletividade, aos álcoois insaturados na hidrogenação de aldeídos insaturados que a Pt monometálica, uma vez que as partículas desta recobriram o óxido de Sn. Assim, foi estabelecido que o promotor somente gera algum efeito quando se encontra sobre o metal ativo.

Neste caso deve-se levar em consideração que a Pt foi impregnada sobre o Sn com um teor molar 4 vezes maior, recobrando o óxido de Sn facilmente, o que vem a comprometer a metodologia de impregnação sucessiva. Ainda deve ser ressaltado que o promotor não necessariamente tem de estar disposto sobre o metal ativo como colocado pelos

autores, mas sim, deve estar interagindo com este, formando partículas com uma morfologia aonde o promotor possa vir a interagir com o substrato.

BORER e PRINS (1993), por sua vez, prepararam amostras bimetálicas de Rh e La suportados em sílica, empregando os métodos de co-impregnação, impregnação sucessiva onde o Rh foi primeiramente depositado(RhLa), e impregnação sucessiva onde o La foi o metal anteriormente depositado(LaRh). Todas as amostras foram calcinadas após cada etapa de preparação a 500°C por 3h. O teor de Rh foi mantido em 1,4% p/p e uma razão molar de La/Rh igual a 1 também foi analisada.

Os autores observaram uma interação entre os óxidos metálicos, mesmo com teor baixo de La, uma vez que este metal elevou a temperatura do pico de redução do óxido de ródio(III). De acordo com a mudança observada na temperatura de redução das espécies bimetálicas, foi sugerida a existência de duas espécies de partículas de Rh_2O_3 . A espécie mais difícil de ser reduzida estava presente apenas no catalisador preparado por impregnação sucessiva, onde o Rh foi primeiramente impregnado sendo as suas partículas posteriormente cobertas pelo La_2O_3 .

Deste modo, observa-se não somente um efeito eletrônico proveniente da interação entre os metais, mas ainda um efeito devido a uma camada protetora de espécies de La sobre as partículas de Rh.

Por outro lado, no catalisador preparado por co-impregnação, após a calcinação, o óxido de La demonstrou estar em contato com o óxido de Rh, porém, não recobrimo-o.

Os autores colocaram ainda, que os catalisadores preparados por co-impregnação conduziram às mesmas propriedades catalíticas na hidrogenação do CO, que aqueles preparados por impregnação sucessiva nas quais o promotor foi primeiramente impregnado no suporte. Esta colocação foi suportada por estudos de redissolução que mostraram que partículas de óxido de La poderiam ser dissolvidas pela solução impregnante do precursor de Rh. Já o óxido de Rh não pode ser dissolvido pela solução do precursor de La.

A interação no sistema Rh- La_2O_3 foi mais eficiente após co-impregnação, onde foram obtidas uma maior dispersão e atividade.

Quanto aos catalisadores bimetálicos preparados por reação controlada à superfície, diversos estudos têm sido apresentados na investigação das estruturas obtidas

segundo o método e ainda as condições nas quais determinados complexos podem ser formados de maneira estável. Neste sentido, FERRETTI *et al.* (1987) estudaram catalisadores bimetálicos de Rh e Sn, preparados via reação controlada à superfície. Os autores atribuíram ao método de preparação empregado, a propriedade de gerar superfícies de homogeneidade macroscópicas e talvez microscópicas.

O precursor monometálico de Rh foi preparado via troca iônica e foi calcinado e reduzido a 300°C. Por fim, o catalisador bimetálico foi preparado mediante contato de uma solução de tetrabutilestanho dissolvida em heptano em atmosfera redutora de hidrogênio e subsequente aquecimento até temperatura de refluxo do heptano, ao redor de 97°C, por 6h. A razão molar empregada entre os metais foi próxima a unidade.

Resultados de microscopia eletrônica de transmissão(TEM) mostraram que os átomos de Sn e Rh estavam dispostos associadamente.

Sob as condições empregadas, também foi obtido uma superfície onde dois grupos alquil permaneceram, por mol do complexo, ligados ao Sn.

O trabalho relata que a uma temperatura ao redor de 220°C, todos os grupamentos alquil são removidos da superfície e o Sn rapidamente difunde dentro das partículas de Rh.

Quanto às características das partículas formadas, foi atribuída a distribuição de tamanhos de partículas uma forte influência na homogeneidade microscópica. Isto porque sendo a razão Sn/Rh praticamente constante, a quantidade de Sn fixo depende da dispersão metálica do Rh, de maneira que as partículas menores contém mais átomos de Rh na superfície, efetivando a reação de formação do complexo bimetálico. Assim, uma larga distribuição de tamanho de partículas do metal Rh deveria conduzir a uma fase bimetálica de composição pouco homogênea.

No trabalho também realizado por FERRETTI *et al.* (1995), foram estudadas as condições onde a reação à superfície poderia ser controlada de maneira a obter determinada superfície catalítica. Nele, os autores evidenciaram o direcionamento do complexo organometálico quanto aos átomos de Rh, sem apresentar uma interação com o suporte.

Para tal pesquisa, foi preparado um precursor monometálico de Rh suportado em sílica via troca iônica, sendo então reduzido sob fluxo de H₂ a 380°C durante 3h. A estrutura bimetálica, por sua vez, foi obtida mediante a reação deste precursor monometálico com o complexo organoestânico, a pressão atmosférica e sob uma temperatura de 25°C em

uma solução de heptano. Sob estas condições, o tetrabutilestanho reage prontamente com a superfície contendo Rh suportado.

A quantidade de Sn fixado se mostrou dependente da quantidade de átomos de Rh superficiais. O número de átomos de Sn fixado por átomo de Rh superficial é próximo de 0,8.

Desta forma, abaixo de uma razão molar unitária entre o Sn e o Rh, é garantido evitar a interação entre o complexo organometálico e a superfície do suporte, uma vez que esta interação se dá preferencialmente na superfície do Rh.

Os autores através de estudos cinéticos classificaram a reação do complexo organometálico como de primeira ordem quanto aos átomos superficiais de Rh e de ordem zero relativo ao tetrabutilestanho. Foi sugerida como primeira etapa, a adsorção reversível do complexo sobre a superfície de Rh. A etapa seguinte, que poderia ser a etapa determinante, seria a hidrogenólise da primeira ligação Sn-C do complexo adsorvido. A cinética da reação seria governada pelos átomos livres de Rh.

O fato descrito da hidrogenólise total do complexo organometálico somente ocorrer a uma razão Sn/Rh < 0,3, pode ser atribuída ao grande volume do complexo que cobriria muitos átomos de Rh. Deste modo, com um baixo teor de Sn, poderia haver um número maior de átomos de Rh adjacentes ao complexo capazes de adsorver o hidrogênio para a completa hidrogenólise do complexo organoestânico.

Em um estudo anterior, FERRETTI *et al.* (1991) já haviam apresentado resultados quanto a superfície obtida do catalisador bimetálico de Rh e Sn suportado em sílica, preparado pela rota organometálica.

Este catalisador foi preparado da mesma maneira empregada por FERRETTI *et al.* (1987). Após a remoção dos grupos butil a 450°C sob hidrogênio, análises de microsondas mostraram que a quantidade de Rh e Sn era constante ao longo dos grãos de suporte. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM), mostraram que cada partícula metálica continha Rh e Sn na razão esperada. Já a microscopia convencional por transmissão (TEM), mostrou um aumento no diâmetro médio das partículas em comparação ao material monometálico de partida. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) mostraram que ambos metais estavam totalmente reduzidos. Por fim, espectros de infravermelho mostraram que os átomos de Rh estavam isolados de seus “vizinhos”.

CANDY *et al.* (1988) estudaram o mesmo sistema catalítico quanto à sua caracterização e propriedades catalíticas na hidrogenação do acetato de etila a etanol. Além de caracterizar o precursor monometálico preparado por troca iônica, foi analisado o catalisador bimetalico com fragmentos orgânicos. Uma amostra deste último foi tratada a 450°C de maneira a remover todos os grupos butil remanescentes.

O precursor monometálico apresentou segundo ensaios de redução termo-programada (TPR), apenas um pico ao redor de 100°C. É esperado através do método de troca iônica empregado na preparação do precursor monometálico do metal de transição, que ocorra uma maior dispersão do metal em relação ao método de impregnação. SIERRA *et al.*, (1995) enfatizam este fato e também afirmam que o catalisador bimetalico final também é geralmente mais disperso.

Análises de microscopia (STEM) no catalisador organometálico, mostraram que todo o Sn estava presente nas partículas de Rh. O trabalho apontou ainda que o precursor organometálico reage preferencialmente com o Rh do que com o suporte.

A amostra tratada a 450°C acima citada, apresentou, segundo resultados de TPR, um único pico em torno de 180°C, acima do pico de redução do Rh no precursor monometálico e bem abaixo do valor esperado para a redução dos óxidos de Sn (acima de 670°C, segundo HUGUES e McNICOL (1979)). Nesta amostra, dados de quimissorção de oxigênio mostraram que o Sn estava presente no estado metálico.

À presença do Sn foram atribuídos três efeitos como isolar os átomos de Rh de seus adjacentes, aumentar levemente a densidade eletrônica do Rh, segundo dados de infravermelho e formar uma liga com a possível formulação RhSn₂.

A esta propriedade de isolar os átomos de Rh deve-se relacionar a seletividade deste catalisador para a formação de álcoois na hidrogenação de ésteres, sem apresentar significativa hidrogenólise. Isto também sugere que, a hidrogenação de éster ocorre sobre os átomos isolados de Rh envolvidos por átomos de Sn, que não apresentam apenas um efeito geométrico de diluição como também coordenam o Rh com uma configuração superficial favorável à coordenação e reação das moléculas de ésters em sua superfície.

III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Preparação dos Catalisadores Suportados

Com o intuito de verificar a influência dos diferentes métodos de preparação dos catalisadores Rh-Sn/SiO₂ na hidrogenação do Citral, diferentes sistemas catalíticos foram preparados seguindo a metodologia indicada a seguir.

III.1.1- Suporte

O suporte empregado na preparação dos catalisadores através dos métodos de preparação adotados restringiu-se à sílica gel (Aldrich) (213m²/g), a qual após tratamento aplicado caracterizou-se com uma granulometria <0,035 mm.

A fim de eliminar as impurezas contidas em sua superfície (Na e Ca principalmente), a sílica gel, 115-170 mesh, seca a 145°C durante 48h, foi lavada com HNO₃ a 3mol/l, permanecendo sob esta solução a 100°C por 24h, etapa esta seguida por um refluxo, a 100°C durante 24h, sob agitação. Em seguida, adicionou-se água a fim de diluir a concentração do ácido nítrico, e então, a sílica gel foi separada por filtração e lavagem com água deionizada e finalmente deixada secar a 110°C por 3h, e finalmente calcinada a 300°C por 3h.

Este tratamento em meio fortemente ácido, visou o deslocamento das impurezas. Tomando o sódio como exemplo, a superfície da sílica, Si-O⁻Na⁺, teve mediante sua protonação, o deslocamento de sua impureza formando Si-OH e NO₃Na. Este sal foi então removido por filtração e pela calcinação acima descrita.

III.1.2 - Teores Metálicos

Os catalisadores foram preparados mantendo-se uma carga metálica de 1% em peso de Rh. O promotor, Sn, foi empregado de maneira a manter uma razão molar de 0,92 em relação ao Rh, condição empregada por DIDILLON *et al.*(1991). O catalisador bimetálico

preparado por impregnação sucessiva onde o promotor Sn foi primeiramente adicionado ao suporte, respeitou estas condições pré-estabelecidas.

III.1.3 - Precursores

Os métodos de preparação via co-impregnação e impregnação sucessiva tiveram como precursores dos metais em questão seus respectivos sais, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99,99%) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%) (ambos Aldrich), sais estes solúveis no meio alcoólico, metanol p.a. (Merck), empregado.

Quanto ao método de preparação via reação controlada à superfície, rota organometálica, foi utilizado o complexo cloreto de pentaaminocloro-ródio(III) (98%) ($[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$) (Aldrich) como precursor do metal ródio e o complexo tetrabutyl-estanho (93%) (Aldrich) como precursor do promotor Sn e os grupos alquil participantes da composição final do catalisador.

Nos métodos baseados em impregnação, os precursores $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se dissolvem prontamente em metanol segundo VOGEL (1979).

III.2- Métodos de Preparação

III.2.1 - Preparação via Co-impregnação

A preparação foi baseada na metodologia de co-impregnação via semi-úmida convencional.

O sistema experimental empregado na preparação dos catalisadores foi um rota-evaporador, que propiciou a agitação, e extração do excesso de solvente ao final do processo.

O interior do balão no rota-evaporador teve parte de seu volume ocupado pelo solvente metanol, 70ml, no qual foram dissolvidos simultaneamente os sais precursores dos metais (133,4mg de cloreto de Rh). Em seguida foi adicionada a sílica, 5g, logo após a secagem (110°C/14h). A mistura foi mantida a pressão e temperatura ambientes sob agitação

durante seis horas.

Completado o tempo de impregnação o meio foi aquecido e mantido na faixa de 60 a 70°C, sob vácuo, de maneira a remover lentamente o excesso de solvente, mantendo ainda o sólido bem disperso no balão. O precursor foi então seco em estufa durante 16 horas a 120°C.

A quantidade de sais precursores utilizada foi aquela de modo a garantir a carga de 1% de Rh e uma relação molar Sn/Rh=0,92.

Catalisadores monometálicos de Rh e Sn foram preparados como padrões de acordo com a metodologia abaixo descrita.

Seguindo a metodologia de impregnação via semi-úmida, adicionou-se ao balão de agitação 70ml de solvente (metanol) e sobre este acrescentou-se a quantidade do sal precursor necessária formando uma solução. A seguir, o suporte previamente seco(110°C/14h) foi adicionado, logo após sua retirada da estufa, dando ao meio a sua característica pastosa peculiar.

A mistura foi agitada durante seis horas, ao término da qual foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 60 a 70°C e vácuo suficiente para uma extração lenta do solvente. O balão foi colocado no interior da estufa, onde permaneceu por cerca de 16 horas a 120°C, promovendo a completa secagem do material hidratado.

Após a preparação, os catalisadores mencionados acima foram calcinados a 500°C por 3h e reduzidos a 300°C por 1h, sob as condições apresentadas no item III.2.4.

III.2.2- Preparação por Reação Controlada à Superfície, via Organometálica

A metodologia empregada foi baseada no trabalho de DIDILLON *et al.*(1991).

A sílica (1,1g), previamente seca, em condições acima mencionadas, foi misturada a uma solução contendo 15ml de água e q.s.p. de amônia até atingir pH básico, onde se espera que toda superfície seja transformada de Si-OH em Si-O NH_4^+ , atingindo então um pH final igual a 10. Deixou-se agitar por cinco horas.

Uma coluna recheada com uma resina de troca aniônica (IRA -400), 250mg, que foi primeiramente funcionalizada em contato com uma solução de hidróxido de sódio, 10ml de NaOH 1mol/l, em fluxo pela coluna, foi em seguida lavada com água deionizada de

maneira a remover resíduos salinos formados nesta etapa.

A etapa seguinte foi a de preparação, a quente, de uma solução aquosa do complexo de ródio.

A solução do complexo de ródio foi repassada pela coluna diversas vezes visando garantir o contato ótimo das moléculas com a resina, objetivando ao final uma razão entre a quantidade nominal de ródio e a real o mais próxima da unidade.

Com a sílica agitada em meio amoniacal em pH 10, disposta a receber o fluxo de saída da coluna, foi adicionada a esta última a solução do complexo de Rh que mediante ação da resina de troca formou o complexo catiônico requerido, o que foi então lentamente, devido ao baixo fluxo, recolhido pelo recipiente onde se encontra a sílica, de modo a promover a troca superficial dos grupos NH_4^+ .

A mistura foi então agitada por 14 horas, seguindo-se uma etapa de filtragem e secagem do suporte modificado.

Após esta preparação foram realizados tratamentos térmicos de calcinação e redução citados no método acima, a fim de obter o catalisador monometálico em condições para a etapa de preparação bimetálica.

O catalisador foi então colocado dentro do vaso reacional junto com parte do solvente(40ml), onde foi estabelecida uma pressão de hidrogênio de 50 bar, uma temperatura de 97°C e uma agitação de 1500 rpm, seguindo por uma hora a ativação do precursor monometálico.

Decorrido este período, o tetrabutilestanho(32,63mg) dissolvido em 10ml foi adicionado ao reator, onde se elevou a pressão a 55bar, mantido sob agitação por duas horas, obtendo-se finalmente o catalisador bimetálico. Esta condição de preparação foi escolhida de modo a propiciar a hidrogenólise parcial dos fragmentos organometálicos, restando, segundo as condições de preparação (DIDILLON *et al.*(1991)), dois fragmentos à superfície.

Posterior tratamento térmico foi realizado em um catalisador preparado da maneira acima descrita com o intuito de remover todos os grupos butil da superfície do catalisador, como descrito no item III.2.4.

III.2.3- Preparação via Impregnação Sucessiva

A metodologia aqui aplicada foi percorrida de uma maneira onde o promotor Sn é impregnado na superfície do suporte numa primeira etapa, e posteriormente efetua-se a impregnação do metal ativo, Rh.

A solução em excesso de sal de estanho(82,38mg) em metanol(70ml) foi adicionada ao balão. O suporte(4g), previamente seco(110°C/14h), foi então adicionado após ser retirado da estufa.

A mistura foi agitada sob pressão e temperatura ambiente por seis horas. A seguir foi realizada a etapa de remoção do solvente a uma temperatura de aproximadamente 60°C e vácuo suficiente para uma remoção lenta e gradativa. O pó foi então seco a 120°C por 16 horas.

A calcinação realizada a seguir deu-se a 500°C por 3h e a subsequente redução a 450°C por 1h. A temperatura de redução de 450°C baseou-se em análises de TPR (redução à temperatura programada).

A impregnação com o sal de ródio(104,5mg) foi então realizada sobre o suporte acima impregnado com estanho seguindo o mesmo procedimento acima descrito, tendo por fim sendo realizado tratamento térmico apresentado no item III.2.4.

Em síntese considerando os diferentes métodos de preparação e os diferentes metais ativos envolvidos, foram preparados os seguintes sistemas catalíticos;

- (I1) Rh/SiO₂ - via impregnação,
- (I2) Sn/SiO₂ - via impregnação,
- (CI3) Rh-Sn/SiO₂ - via co-impregnação,
- (IS1) Rh-Sn/SiO₂ - via impregnação sucessiva,
- (RC1) Rh-Sn/SiO₂ - via reação controlada à superfície, via organometálica, com remoção parcial dos grupamentos orgânicos e
- (RC2) Rh-Sn/SiO₂ - via reação controlada à superfície, via organometálica, com remoção total dos grupamentos orgânicos.

III.2.4 – Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sobre um fluxo gasoso de 40ml/min. A temperatura foi controlada por um programador-controlador do tipo EURO THERM 808.

A mistura gasosa oxidante era constituída de ar sintético (White Martins) e a mistura gasosa redutora (N₂/H₂) era constituída de 2% de H₂, também fornecida pela White Martins.

O precursor preparado pelo método de co-impregnação foi, ao final da etapa de preparação e secagem, calcinado a 500°C por 3h e reduzido a 300°C por 1h. Idêntico tratamento foi aplicado ao precursor monometálico preparado via troca iônica para emprego no método de reação à superfície controlada via organometálica.

O precursor Sn/SiO₂ preparado para impregnação sucessiva foi calcinado a 500°C por 3h e reduzido a 450°C por 1h. Após a impregnação com o ródio, o precursor bimetálico sofreu tratamento térmico similar ao empregado no catalisador preparado por co-impregnação.

A temperatura de calcinação de 500°C foi determinada visando uma ampla remoção dos íons cloreto da superfície catalítica provenientes do precursor, tendo como base o trabalho de ENGLISCH *et al.* (1997), e pela característica de se obter a esta temperatura partículas com ampla interação entre os metais, como citado por VÖLTER e LIESKE (1984).

Um tratamento térmico “*in situ*” foi realizado em um catalisador bimetálico preparado via precursor organometálico logo após sua preparação, que consistiu em mantê-lo durante 1h sob uma temperatura de 250°C e uma pressão de hidrogênio de 50 bar, com o objetivo de remover a fração orgânica do catalisador.

III.3- Método e Aparelhagem Experimental

III.3.1 Descrição da aparelhagem

A aparelhagem abaixo descrita foi instalada durante a elaboração deste trabalho, a qual veio a sofrer adaptações e ajustes laboriosos.

O sistema reacional empregado consiste de um reator de alta pressão, do tipo tanque da Parr Instruments e um sistema de alimentação de gás reagente da Autoclave Engineers. O reator utilizado é de capacidade de 300ml em aço inox.

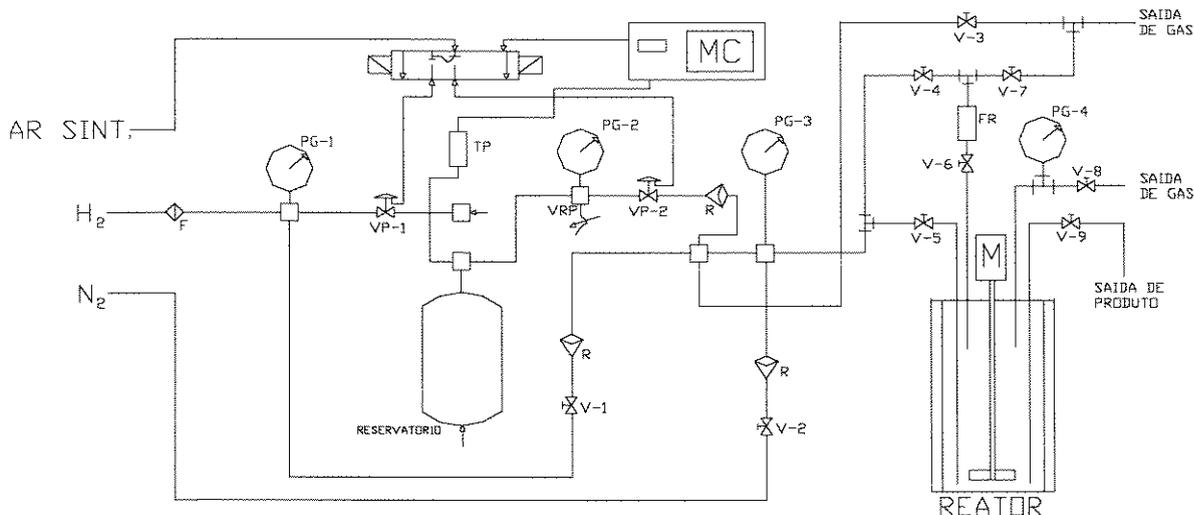
Após ser instalada e ajustada esta autoclave sofreu adaptações no sentido de torná-la adequada ao estudo em questão. Foi conectado a autoclave um sistema de injeção de reagentes, o qual tem sua outra extremidade interligada ao sistema de alimentação de gás reagente, de maneira a possibilitar a adição do substrato líquido ao reator sem a necessidade de exposição destes a atmosfera oxidante. Outra adaptação consistiu na implantação de um sistema coletor de amostras, ajustado de maneira a não causar perturbações ao sistema durante a retirada destas. Este sistema foi dotado também de uma placa porosa que retém o catalisador durante a extração de amostras.

Este sistema reacional possui agitação mecânica com regulagem controlável e é acoplado a um módulo controlador de temperatura que, juntamente com o termopar no reator, possibilita o controle da temperatura do meio reacional nas condições desejadas.

O sistema de alimentação de gás reagente é dotado de um reservatório de alta pressão, uma válvula controladora de fluxo e um módulo controlador de pressão que opera o reservatório remotamente.

Conectado ao sistema de alimentação encontra-se um módulo registrador da queda de pressão no reservatório mencionado anteriormente. Este sistema constitui-se de um transdutor conectado ao sistema controlador de pressão, que envia então sinais a uma placa num microcomputador acoplado ao sistema.

Na figura abaixo pode-se observar a montagem esquemática do sistema reacional



Legenda:

- PG-1= medidor de pressão de linha
- PG-2= medidor de pressão do reservatório
- PG-3= medidor de alimentação do reator
- VRP= válvula reguladora de pressão
- V-1, V-2 e V-3= válvulas-agulha do módulo de alimentação
- V-4, V-5, V-6, V-7, V-8 e V-9= válvulas operacionais do reator
- PG-4= medidor de pressão do reator
- FR= ampola de reagente
- MC= módulo de controle
- TP= transdutor de pressão
- VP-1 e VP-2= válvulas pneumáticas
- M= motor para agitação dos reagentes
- R= válvula de retenção (evita retorno do gás)
- F= filtro de gases

Fig.III-1. – Representação esquemática do sistema de reação.

III.3.2 Condições experimentais

A temperatura adotada nas reações foi determinada após sucessivos testes catalíticos, partindo-se de 67°C, condição empregada por DIDILLON *et al.*(1991), até o valor de 126°C adotado, condição esta considerada ótima quanto à atividade e seletividade do sistema catalítico. Esta condição foi otimizada adotando-se uma pressão reacional de 50 bar, pressão esta limite quanto a questões de segurança da aparelhagem empregada, e uma rotação de 1500 rpm, suficiente para manter o sistema isento de limitações difusionais, segundo testes

anteriormente realizados.

As reações se processaram de acordo com o seguinte procedimento: o catalisador, após tratamentos térmicos específicos citados no item III.2.4, é pesado e colocado dentro do reator, sobre o qual adiciona-se parte do solvente (*n*-heptano da Aldrich). A autoclave é então hermeticamente fechada e purgada com gás inerte e hidrogênio, ambos por três vezes. O reator é então sob agitação (1500 rpm), pressurizado a 40 bar de hidrogênio, e aquecido a temperatura de 97°C. Atingindo este patamar a pressão é estabelecida em 50 bar e o catalisador permanece por 1h ativando.

O reagente, Citral, é acondicionado na ampola do sistema de injeção de reagentes dissolvido em quantidade de solvente suficiente para manter a concentração de 0,195mmol/l desejada que virá a dar ao meio reacional a concentração requerida. O sistema é purgado de maneira similar a do reator.

Após a temperatura atingir o valor reacional, temperatura esta monitorada e controlada pelo sistema controlador acima mencionado, imprime-se um decréscimo de pressão no reator da ordem de 10 bar, que proporcionará uma diferença de pressão relativa ao sistema de injeção de reagentes, possibilitando a injeção da solução contida neste sistema na etapa seguinte. Isolando o reator do sistema de alimentação de gás, posiciona-se a válvula reguladora de pressão a 50 bar (pressão reacional) e estando o sistema de alimentação em linha com o de injeção de reagentes é promovida então a adição do substrato, sem qualquer exposição do sistema como um todo a atmosfera oxidante.

A partir daí, isola-se o sistema de injeção e coloca-se o reator em linha com o sistema de alimentação, possibilitando que a pressão no reator seja mantida em 50 bar.

A mistura efluente do reator foi analisada por cromatografia gasosa.

O meio reacional apresentou a seguinte composição em valores nominais:

- 0,195 mmol por litro de Citral ou ainda 2,3749g/80ml
- 450 mg de catalisador;
- 320,6 mg de tetradecano , utilizado como padrão interno cromatográfico;
- volume suficiente de solvente , *n*-heptano , para perfazer o volume reacional final de 80ml.

III.3.3 Análise da mistura efluente do reator

Como já descrito inicialmente, a mistura reacional era composta de Citral, *n*-heptano e tetradecano, este último adicionado junto ao reagente no meio reacional, tendo por finalidade atuar como padrão interno cromatográfico. O tetradecano foi escolhido como padrão devido a ser quimicamente inerte quanto à hidrogenação do reagente e produtos, bem como ser facilmente separável dos demais nos cromatogramas obtidos.

A hidrogenação do Citral tem por produtos principais o *trans* 3,7 Dimetil 2,6 Octadien-1-ol (Geraniol); *cis* 3,7 Dimetil 2,6 Octadien-1-ol (Nerol); 3,7 Dimetil 6-Octenal (Citronelal); 3,7 Dimetil 6-Octenol (Citronelol); 3,7 Dimetil Octanol e outros produtos teoricamente factíveis desprovidos de padrão para curvas de calibração, não sendo monitorados durante as análises. São eles : 3,7 Dimetil 2 Octenal; 3,7 Dimetil Octanal e 3,7 Dimetil 2-Octenol e os menos prováveis isopulegol e mentol (derivados cíclicos).

O cromatógrafo utilizado foi o HP 5890 series II com o programa de análise dos cromatogramas, denominado HP 3365 series II- Chemstation. A coluna cromatográfica empregada foi a HP 5 de 30m de comprimento e 0,32mm de diâmetro, tendo como fase estacionária um filme de metil fenil siloxane, fornecida pela Hewlett Packard.

A coluna era mantida por 1 minuto a 140°C promovendo a saída do solvente, após o qual era aquecida a 152°C a uma taxa de 4°C/min e a seguir aquecida a 240°C a 40°C/min, temperatura na qual permanecia por 6 minutos, com o intuito de remover qualquer resíduo porventura existente.

O gás de arraste utilizado foi o hélio. O detector foi do tipo ionização de chama e o sistema de injeção foi utilizado isento de derivações das amostras.

A figura III-2 à seguir mostra um modelo dos cromatogramas obtidos.

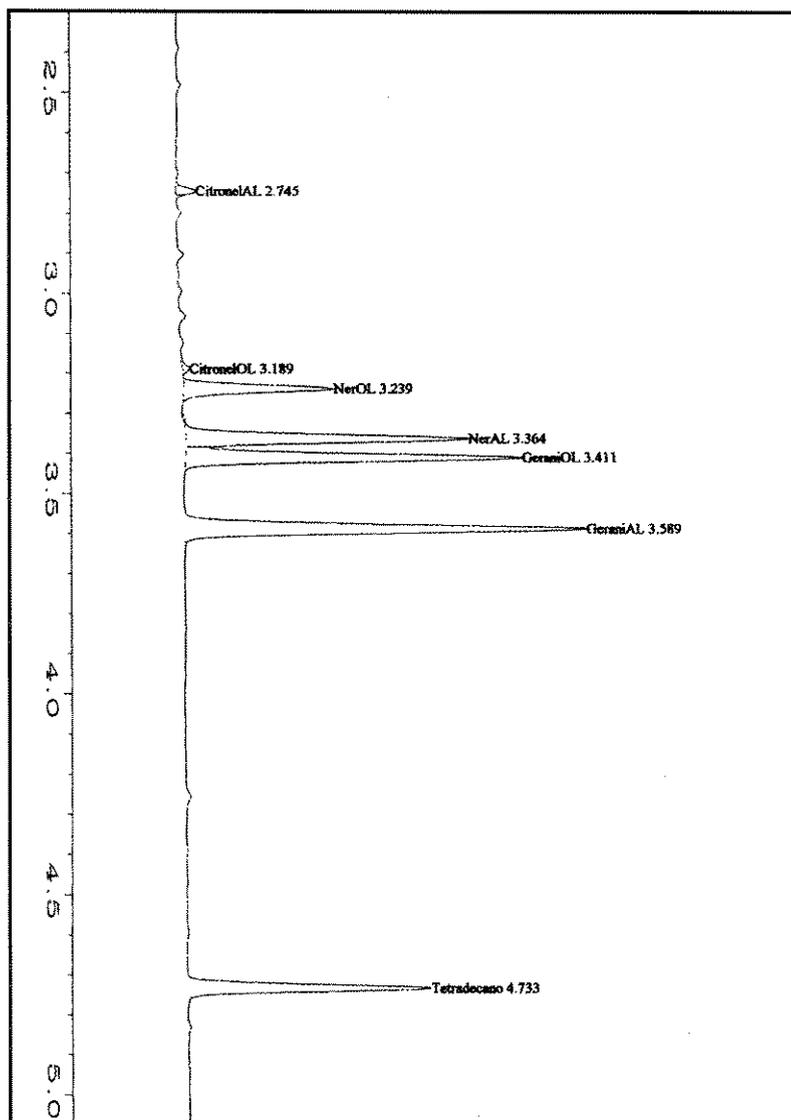


Fig. III-2. Modelo dos cromatogramas analisados.

III.4- Caracterização dos Catalisadores

III.4.1. – Introdução

A caracterização é uma importante etapa no desenvolvimento de catalisadores sendo empregada com o intuito de aplicar um controle de qualidade após as preparações, investigar razões de falhas de catalisadores, e ainda com o objetivo de determinar uma relação entre o desempenho catalítico e as propriedades estruturais e eletrônicas dos catalisadores.

Considerando as três maiores etapas das reações: transporte dos reagentes até os sítios ativos, reação nos sítios ativos, e a remoção dos produtos, podemos definir dois parâmetros, nos quais são englobados os métodos de caracterização, com os quais definir-se-á o desempenho dos catalisadores: as propriedades físicas (resistência mecânica, textura e macrodistribuição da fase metálica) que influenciam o tempo de vida do catalisador, além de transferências de massa e calor, e ainda a acessibilidade aos sítios ativos, bem como seus parâmetros relativos, como número e natureza, que estão relacionados com o comportamento do catalisador durante a reação.

III.4.2 - Caracterização Via Técnicas Espectroscópicas

III.4.2.1 - Introdução

As propriedades catalíticas de uma superfície são determinadas por sua composição e estrutura em uma escala atômica. Deste modo, torna-se necessário determinar a estrutura exata do metal e do promotor na superfície, possível existência de defeitos, bem como a exata localização dos átomos do promotor. Assim, um objetivo maior a atingir consistiria em analisar a superfície átomo por átomo, e ainda sob condições reacionais.

Já sob o ponto de vista industrial, a caracterização dos catalisadores está voltada ao interesse de otimizar ou produzir um catalisador ativo, seletivo, estável, e mecanicamente resistente. Para atingir tal objetivo são necessárias ferramentas que possam distinguir as propriedades catalíticas que conferem maior eficiência ao catalisador. Relações empíricas entre os fatores que governam a composição catalítica, forma e tamanho das partículas, dimensões de poro, e comportamento catalítico podem ser extremamente úteis no desenvolvimento de catalisadores.

III.4.2.2 - Microscopia Eletrônica

A mais importante vantagem da microscopia eletrônica é que pode-se testar a efetividade do método de preparação observando diretamente as partículas metálicas.

A microscopia eletrônica é uma técnica eficiente para determinar o tamanho e forma de partículas suportadas. Ela também pode revelar informações acerca da composição das partículas, detectando-se os raios-x produzidos pela interação dos elétrons com a matéria, ou analisando o modo como os elétrons são difratados (DELANNAY,(1994)).

A microscopia eletrônica de transmissão utiliza elétrons transmitidos e difratados. Nesta técnica, um feixe de elétrons primários de alta intensidade passa através de um condensador para produzir raios paralelos que incidem sobre a amostra. Os elétrons têm comprimento de onda característico na faixa de 0,1-1 nm, estando próximo a “enxergar” detalhes atômicos, como os dos átomos dos metais empregados neste trabalho, que se encontram dentro desta faixa.

Dependendo da espessura da amostra, uma fração de elétrons passa diretamente através da amostra sem sofrer perda de energia, elétrons estes utilizados em microscopia eletrônica de transmissão.

Os elétrons são difratados por partículas com orientação favorável ao feixe de elétrons, possibilitando obter informações cristalográficas. Os elétrons podem também colidir com átomos na amostra e serem refletidos (“back scattered”), sendo desta maneira mais comum com o aumento da massa atômica.

O feixe de elétrons difratados formam uma imagem de campo negro que está ligeiramente fora de ângulo com o feixe de transmissão. Para catalisadores suportados, o campo negro gera pronunciado contraste para metais suportados.

Os elétrons da amostra ainda se excitam com suas vibrações características absorvendo energia dos elétrons do feixe incidente primário. Esta perda de energia dos elétrons primários é quantificada, uma vez sendo igual aquela absorvida pela amostra, trazendo informações quanto a composição química de uma parte da superfície selecionada.

Condições típicas de operação de um aparelho de TEM são: 100eV, 10^{-6} mbar de vácuo, uma resolução de 0,5nm e uma ampliação de até 300.000x. Microscópios de alta resolução apresentam alta resolução atômica e ampliações de 1.000.000x.

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é efetuada incidindo um feixe de

elétrons estreito sobre a superfície e detectando a produção de elétrons secundários ou elétrons “back-scattered” em relação ao feixe primário.

A principal diferença entre a TEM e a SEM é que a SEM permite “ver” contrastes quanto a topologia da superfície, onde a TEM projeta todas as informações em uma imagem bi-dimensional.

Os catalisadores analisados por SEM foram os bimetálicos preparados por co-impregnação, impregnação sucessiva e via organometálica com fragmentos butílicos, bem como os monometálicos de Rh preparado por troca iônica e Sn, além do suporte empregado.

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura com sistema de micro análises EDS e WDS, marca JEOL, modelo JXA 840 A.(Faculdade de Eng. Macânica-UNICAMP)

III.4.2.3 – Espectroscopia Mössbauer

A técnica de espectroscopia de Mössbauer se baseia na sonda de um núcleo dentro de uma matriz sólida, podendo este vir a sofrer uma emissão de raios gama livres de desvios, sendo promovida então a absorção ressonante destes raios por um núcleo do mesmo isótopo, que vem a atingir um estado excitado. A fonte contém núcleos no seu estado de excitação primário e a emissão dos raios gama ocorre na transição deste estado para outro de menor energia. A detecção da energia que não foi absorvida, versus a energia necessária de modulação, expressa em termos de velocidade relativa de ressonância, forma o espectro mössbauer.

Os raios gama envolvidos em transição nuclear possuem uma quantidade de energia em uma faixa extremamente larga. Isto vem a propiciar a detecção de interações chamadas hiperfinas e rápidas mudanças no nível de energia nuclear resultantes de uma alteração no estado químico ou característica elétrica ou magnética no átomo ao qual o núcleo pertence.

Esta técnica traz o estado de oxidação, o campo magnético e a simetria estrutural de um número de elementos como o estanho, e pode ser aplicado *in situ*.

O emprego desta técnica tem sido adotado obtendo-se grandes resultados na determinação da formação de ligas em catalisadores bimetálicos contendo Fe em combinação

com Pt, Pd e Ni e Pt-Sn ou Pt-Ir com Fe^{57} como núcleo sonda. Empregado ainda na caracterização do estado do Fe em zeólitos e por fim no monitoramento da mudança da natureza do catalisador durante as reações.

Os resultados foram obtidos empregando-se um equipamento padrão onde a amostra foi analisada sob a temperatura do nitrogênio líquido, usando uma fonte de $CaSnO_3$. Foi utilizado ainda um espectrômetro de aceleração constante. Os espectros foram ajustados através de programas computacionais apropriados para este fim, considerando curvas lorentzianas.

As análises foram obtidas junto a Universidade Federal de Minas Gerais(UFMG).

Com relação ao Sn, na análise qualitativa o parâmetro de desvio isomérico fornece valiosa informação. O desvio isomérico é proporcional à densidade de cargas eletrônicas no núcleo de Sn. Como os elétrons-s tem uma densidade finita no núcleo, um aumento na população dos orbitais-s aumenta o valor do desvio. Por outro lado, um aumento na população de outros orbitais (p e d) reduzem o valor do desvio devido ao efeito de blindagem sobre os elétrons-s.

Como os íons Sn^{+2} e Sn^{+4} são espécies $5s^2$ e $4d^{10}$, respectivamente, os valores extremos de desvio para estes íons são: +5,6mm/s e -3,0mm/s. Assim, a espectroscopia Mössbauer permite distinguir inequivocadamente os compostos de Sn^{+2} e Sn^{+4} , através do parâmetro de desvio isomérico.

Por esta técnica foram caracterizados os catalisadores bimetálicos preparados por co-impregnação e impregnação sucessiva.

III.4.2.4 - Difração de Raio-X (XRD)

A Difração de Raios-X é uma das técnicas mais empregadas na caracterização de catalisadores. Os raios-x têm comprimento de onda em uma faixa com energia suficiente para penetrar em corpos sólidos nos trazendo informações quanto às estruturas internas. XRD é utilizada para identificar as fases presentes na amostra e estimar o tamanho das partículas.

Os resultados são obtidos baseados na lei de Bragg, que é expressa como:

$$2.d.\text{sen}\theta = n\lambda.$$

onde:

d = distância interplanar, (Å);

θ = ângulo de incidência do feixe;

n = ordem de difração;

λ = comprimento de onda, (Å).

Foram analisadas as amostras bimetálicas preparadas por co-impregnação e impregnação sucessiva, além do suporte como referência.

Para realizar as análises foi empregado um difratômetro Rigaku, empregando uma radiação oriunda de uma fonte de cobre ($K_{\alpha} = 1,5418$) a 30KV/20mA, dotado de um filtro K-beta (retenção da radiação beta do Cu), e uma velocidade de varredura de $1,2^{\circ}$ a cada 1min. (Laboratório de Cristalografia e Raio-X do Instituto de Física-UNICAMP)

Esta técnica embora muito comum em catálise, apresenta desvantagens. Sendo XRD baseada na interferência entre raios-X refletidos do plano incidente, a técnica requer amostras que possuam uma cristalografia bem definida. Fases amorfas e partículas pequenas vem a dar linhas de difração largas e fracas ou inexistentes, o que tem como consequência o fato de que, se o catalisador possui uma distribuição de tamanhos de partículas, a técnica somente detectará as maiores. Em alguns casos ainda, as linhas de difração relativas ao metal devem se sobrepor as do suporte. Finalmente a região superficial, onde reside a atividade catalítica, é virtualmente invisível para a técnica de XRD.

MEITZNER *et al.* (1988), empregando esta técnica, observaram em amostras de Pt-Sn/SiO₂, que um teor metálico total na amostra em torno de 2% produzirá cristalitos bimetálicos de tamanho insuficientes para gerar linhas de difração quando apenas reduzidos a 500°C, sem prévia etapa de oxidação. Por outro lado, quando a amostra foi calcinada e reduzida a 500°C, foram obtidos picos relativos a ligas e cristalitos de Pt.

III.4.2.5 – Absorção Atômica

A espectroscopia de chama via absorção atômica é uma técnica analítica utilizada para se obter dados quantitativos e qualitativos de um determinado elemento de uma dada amostra. Neste método a amostra, com característica de um líquido homogêneo, é introduzida em uma chama onde reações térmicas e químicas geram átomos livres capazes de absorverem comprimentos de ondas específicos à sua natureza. A técnica de espectroscopia de chama apresenta ainda variáveis como a espectroscopia por emissão de chama e a espectroscopia de fluorescência atômica.

A técnica de absorção de chama desenvolvida na década de 1950, revelou-se como uma das técnicas mais empregadas em análise elementar. Uma fonte de luz emitindo uma estreita linha espectral característica do elemento a ser analisado é utilizada para excitar seus átomos livres formados na chama. A diferença entre a luz emitida e a detectada compreende à absorvida pelo elemento, que é então quantificada para a obtenção dos resultados.

Esta luz absorvida é proporcional à concentração dos átomos livres na chama, sendo expressa pela lei de Lambert-Beer.

$$\text{ABSORBÂNCIA} = \log_{10} I_0 / I_t = K.C.L$$

onde:

I_0 = intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz;

I_t = intensidade de radiação transmitida;

K = constante (pode ser obtida experimentalmente);

C = concentração do elemento na amostra;

L = distância percorrida pela luz emitida.

Esta equação pode ser reduzida na prática para:

$$\text{ABSORBÂNCIA} = \log_{10}(I_0 / I_t) \propto C;$$

desde que o instrumento seja calibrado por padrões e as concentrações das amostras interpoladas destes.

Devido à existência de emissão de radiação pela amostra, o aparelho deve ser disposto de maneira a captar sinais apenas da energia transmitida não absorvida pela amostra.

A análise de absorção atômica foi realizada em todos os catalisadores bimetálicos e no catalisador monometálico de Rh. O catalisador preparado via organometálica foi caracterizado por esta técnica quanto ao seu precursor monometálico preparado por troca iônica e o catalisador bimetálico após sua preparação e posterior filtragem e secagem a temperatura ambiente. Os catalisadores bimetálicos preparados foram analisados quanto aos seus teores de Rh, uma vez não ter sido digerido o Sn de maneira a quantificá-lo.

As amostras foram analisadas num espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo AA5 da Puriquima Ltda-SP/SP. A abertura das amostras foi realizada através de uma etapa de Fluorização seguida por uma digestão em água-régia.

III.4.3 - Caracterização via Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redução à temperatura programada é uma técnica relativamente nova. À partir de 1975, quando de sua primeira publicação na área, muito pode ser encontrado quanto à sua aplicabilidade em uma variedade de campos científicos, mais particularmente em caracterização de catalisadores.

Esta técnica, baseada na redutibilidade de espécies em sólidos, se mostra propícia para obter-se informações sobre as condições de espécies presentes nos sólidos e constituintes deste. A técnica ainda se mostra relativamente simples em seu conceito e aplicação, envolvendo baixos custos em relação a outras técnicas utilizadas na área.

O TPR é bem difundido na caracterização de catalisadores de óxidos metálicos redutíveis. Os perfis resultantes contém informações qualitativas relativas ao estado de oxidação das espécies presentes, sendo intrinsecamente quantitativa. A análise quantitativa pode ser realizada medindo-se a área dos picos obtidos, uma vez tendo-se a relação entre a unidade de área e o mol de H_2 . Técnicas de temperatura programada são utilizadas de maneira complementar as técnicas espectroscópicas.

Uma aplicação direta é o estudo e otimização do pré-tratamento de catalisadores. Na prática industrial, os catalisadores são frequentemente pré-tratados usando técnicas de temperatura programada.

Com relação à análise dos resultados obtidos, deve-se levar em consideração a estabilidade e sensibilidade constante do detector de condutividade térmica. Uma sensibilidade constante torna-se difícil de atingir uma vez que esta depende muito da concentração de hidrogênio, que varia durante um experimento. Isto pode introduzir erros na análise quantitativa, se considerações não forem levadas em conta na região onde a sensibilidade não varia durante o experimento. Um outro fator importante é o perfil de temperatura, que deve ser mantido linear com o tempo, recomendando-se para isto o emprego de um forno controlado de múltiplo estágio. Também deve-se utilizar pequenas quantidades de amostra para reduzir o efeito do calor de reação no perfil de temperatura no reator.

Para se obter perfis de redução mais reprodutíveis pode-se realizar um pré-tratamento do óxido metálico antes da redução, em uma mistura de oxigênio ou argônio a uma temperatura próxima à de calcinação. A reprodutibilidade também pode ser atingida através de uma redução-oxidação-redução a temperatura programada.

Segundo MOULIJN *et al.* (1991), efeitos de transporte devem ser evitados em análises qualitativas e estudos cinéticos. Para tal deve-se utilizar partículas pequenas (100 μ m), e determinadas razões diâmetro do reator/tamanho de partículas, bem como a razão entre comprimento do leito catalítico e o diâmetro das partículas.

MALET (1988) reforça a influência do tamanho da amostra quanto à resolução dos perfis obtidos, onde diversos picos de redução podem se apresentar como um pico apenas para grandes quantidades de amostra.

O procedimento experimental adotado foi o seguinte: o catalisador investigado, 200mg, foi colocado em reator de leito fixo e exposto a uma mistura redutora que continuamente é passada pela amostra, enquanto a temperatura é aumentada a uma taxa linear. A diferença entre a concentração de entrada e saída da mistura reacional é medida em função do tempo usando um detector de condutividade térmica.

A temperatura da análise foi controlada segundo uma programação linear do tipo:

$$T = T_0 + \delta.t$$

onde:

T = temperatura da amostra;

T₀ = temperatura inicial da amostra;

δ = taxa de aquecimento e,

t = tempo de aquecimento.

As condições nas quais as análises foram adquiridas são as que seguem:

Taxa de Aquecimento: 10 °C/min;

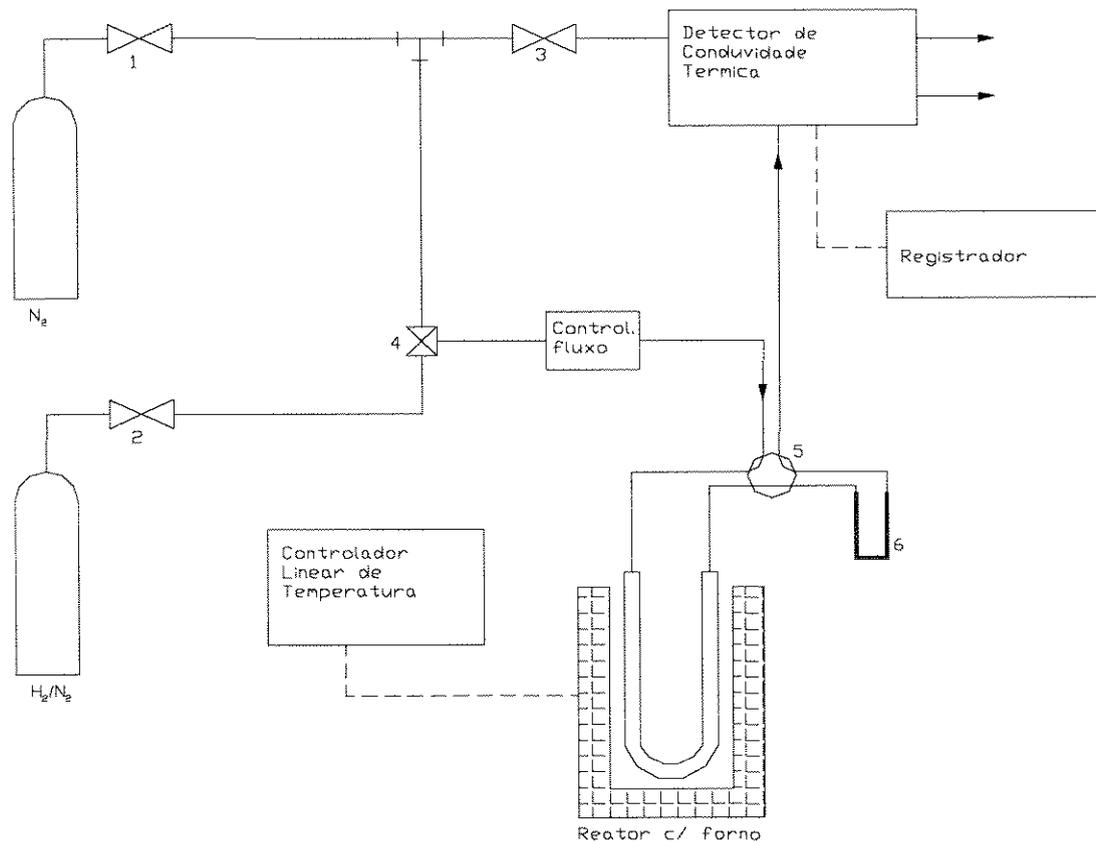
Vazão de gás H₂/N₂ (2% H₂): 40ml/min;

Sob estas condições a análise foi efetuada colocando-se o catalisador, previamente seco, sobre uma placa porosa de um reator de quartzo entre duas camadas de lã de quartzo, esta última visando evitar perda de material por arraste, e por fim conectando o reator ao sistema. Em seguida determinou-se a vazão do gás de referência N₂ e redutor H₂/N₂ e envolve-se o reator ao forno elétrico. A linha base foi estabilizada à temperatura ambiente e a análise iniciada, sendo monitorada pelo programa (software) BORWIN durante todo o intervalo de temperatura que atinge o valor final de 900°C. O aumento linear de temperatura é controlado por um sistema controlador-programador, modelo 315, da EURO THERM. O sistema é dotado ainda de uma peneira molecular com a finalidade de reter a água liberada nas análises evitando que esta entre em contato com o sistema de detecção.

Esta técnica de caracterização foi empregada para todos os precursores preparados após uma calcinação prévia a 500°C durante 3h. Com relação ao precursor preparado pela via organometálica, antes de ser analisado, este sofreu um tratamento térmico a fim de remover os grupamentos orgânicos presentes na superfície, que consistiu em mantê-lo sob fluxo de 30ml/min, de mistura redutora, a 300°C por um período de 1h. Em seguida ao

ser resfriado a 150°C, foi submetido a um fluxo de ar sintético até atingir temperatura ambiente, processo decorrido durante 1,5h, sendo desta maneira oxidado.

A figura III-3 abaixo representa o sistema de redução à temperatura programada (TPR).



1, 2 - válvulas abre/fecha

3 - válvula de 3 vias

4 - válvula agulha

5 - válvula de 6 vias

6 - peneira molecular

Fig. III-3. Representação esquemática da instalação de TPR

III.4.4 - Caracterização via Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica com sua alta sensibilidade vem a auxiliar na caracterização de catalisadores.

Neste trabalho ela foi empregada na determinação do número de moles de água por mol de precursor $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, visto que esta informação não foi fornecida pelo fabricante.

Por outro lado, a análise também foi empregada na tentativa de quantificação dos grupamentos butil remanescentes na superfície do catalisador, após preparação via organometálica. Isto tornou-se possível mediante aquecimento da amostra até uma temperatura em torno de 200°C , na qual segundo CANDY *et al.* (1994), tornaria a superfície isenta destes grupamentos.

Os precursores hidratados de Rh e o bimetálico preparado por co-impregnação foram submetidos a esta técnica com o objetivo de determinar a temperatura na qual os íons cloreto dos precursores são removidos. Para tal, as amostras foram analisadas sob atmosfera não redutora.

O aparato utilizado foi um PERKIN ELMER TGA 7, acoplado a um controlador de análise térmica TAC 7/DX.

III.4 - Expressões para Obtenção de Resultados

Os ensaios catalíticos foram monitorados mediante amostras retiradas em determinados intervalos de tempo durante as corridas. Estas amostras foram injetadas no cromatógrafo especificado no item III.3.3, que foi previamente calibrado mediante preparações de padrões primários na faixa de concentração a ser trabalhada durante as reações. Os cromatogramas obtidos foram reintegrados manualmente no sentido de minimizar erros quanto a irregularidades da linha base e áreas relativas a impurezas do reagente.

A partir das concentrações obtidas, as seguintes expressões foram utilizadas para obtenção dos resultados.

A fração de conversão, relativa à fração de Citral consumida foi calculada por:

$$X_C = \frac{[Citral]_0 - [Citral]_t}{[Citral]_0} * 10$$

onde $[Citral]_0$ é a concentração inicial do Citral ($t=0$), e $[Citral]_t$ é a concentração do Citral no tempo t .

A **atividade** catalítica, determinada em relação a taxa de consumo do Citral (R), foi expressa por:

$$R = [Citral]_0 \frac{d(X_C)}{dt}$$

sendo $[Citral]_0$ a concentração inicial de Citral e R expresso em moles de Citral consumido por segundo . O valor obtido é ainda dividido pela massa(g) do catalisador

A seletividade aos produtos desejados, geraniol e nerol (S), foi expressa por:

$$S\% = \frac{[geol + neol]_t}{[produtos]_t} * 100$$

onde:

$[geol+neol]_t$ é o somatório das concentrações dos produtos desejados no tempo t , e $[produtos]_t$ é o somatório das concentrações dos produtos obtidos no tempo t .

S também pode ser diretamente obtida pela razão entre a $\%(geol+neol)$ no tempo t , e a conversão X_C .

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – Introdução

O comportamento de um catalisador em um ensaio catalítico está diretamente relacionado ao método de preparação empregado. Segundo o método utilizado, teremos superfícies catalíticas com características distintas, o que virá a gerar diferentes resultados dentro de um mesmo sistema catalítico. Para melhor compreender a relação entre o método de preparação e o comportamento catalítico, deve-se relacioná-los aos resultados de caracterização obtidos.

Assim, primeiramente serão apresentados os resultados obtidos através das caracterizações físico-químicas e aqueles encontrados nos ensaios catalíticos. Seguindo as apresentações, os resultados encontrados serão discutidos.

IV.2 – Caracterização dos Catalisadores

IV.2.1 – Absorção Atômica

As amostras, monometálica de Rh e bimetálicas, foram submetidas a esta técnica de caracterização com o objetivo de comprovar a eficiência dos métodos na reprodução dos teores nominais em comparação com seus valores reais.

Cabe ressaltar que os teores de Sn não foram quantificados devido à dificuldades encontradas na abertura das amostras.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela IV.1 a seguir.

O suporte, sílica, foi analisado quanto ao seu teor de impurezas de Na e Ca, obtendo-se 0,0099% e 0,030% respectivamente, após o tratamento descrito anteriormente.

Tabela IV.1. Teores mássicos de Rh por absorção atômica.

Catalisador	Método de Preparação	Rh(%)
Rh/SiO ₂	Impregnação	0,99
Rh/SiO ₂	Troca Iônica	0,85
RhSn/ SiO ₂	Co-impregnação	0,95
RhSn/ SiO ₂	Impreg. Sucessiva	0,86
RhSn(C ₄ H ₉) ₂ / SiO ₂	(CSR) via organometálica	0,77

O catalisador monometálico de Rh, preparado por impregnação, apresentou um valor real praticamente igual ao valor nominal, confirmando a procedência da metodologia empregada na abertura das amostras quanto ao metal Rh. No entanto, devido as dificuldades em digerir o Sn, o resultado pode trazer distorções devido a interações entre Rh e Sn nos compostos bimetálicos.

O valor obtido para a amostra monometálica preparada por troca iônica, embora abaixo do valor nominal de 1%, não compromete a obtenção do catalisador organometálico dentro de condições próximas às esperadas, como mostra a fig. II.4. Estas condições estão relacionadas a uma superfície metálica bem dispersa com um teor do metal Rh próximo a 1,0% em peso, que asseguraria a adsorção do complexo organometálico dentro da proporção molar desejada. Nesta superfície teríamos somente a superfície do metal Rh ligada ao complexo organometálico, de maneira a termos a superfície do suporte isenta deste complexo. A diferença entre os valores real e nominal se justifica uma vez que esta metodologia é muito laboriosa requerendo diversas etapas para a obtenção do produto final.

As amostras preparadas por co-impregnação e impregnação sucessiva também apresentaram desvios quanto aos respectivos valores nominais. Estes desvios podem ser atribuídos à interação obtida entre os metais durante a etapa de preparação. Assim, assumindo a provável segregação dos átomos de Sn para a superfície, os átomos de Rh ficariam retidos no interior das partículas e considerando a dificuldade encontrada de digerir o Sn, parte dos átomos de Rh também não seria digerida, não podendo ser quantificados. Em particular, a amostra preparada por impregnação sucessiva sofreu tratamentos térmicos após cada etapa de

impregnação o que pode ter gerado um tamanho de partícula maior em relação ao método de co-impregnação, justificando seu menor teor quantificado de Rh. Cabe ressaltar ainda que a disposição de uma parcela dos metais em forma de liga, como atestam os resultados de Mössbauer, pode vir a gerar uma maior dificuldade em separá-los no processo de digestão das amostras.

O catalisador organometálico apresentou o mais baixo teor de Rh dentre as amostras submetidas à análise. Partindo-se do ponto de que o precursor monometálico de Rh empregado na preparação desta amostra é exatamente o mesmo preparado por troca iônica que apresentou o resultado acima descrito, o valor encontrado aqui deve estar relacionado à composição das partículas bimetálicas obtidas. Uma vez sendo o precursor organoestânico depositado sobre os átomos de Rh e havendo ainda uma interação entre eles, pode-se daí esperar uma maior dificuldade na quantificação do metal Rh.

IV.2.2 – Redução à Temperatura Programada (TPR)

IV.2.2.1 – Precursores Monometálicos

A técnica de redução à temperatura programada foi empregada para auxiliar na determinação da temperatura de redução dos catalisadores, bem como na caracterização das espécies superficiais ativas encontradas no suporte empregado.

Os perfis de redução dos precursores óxidos suportados em sílica são apresentados na figura IV-1. O precursor óxido de Rh apresentou um pico de redução ao redor de 80°C. Este pico é relativo à redução do RhIII, sob a forma Rh_2O_3 , como evidenciado no trabalho de BORER e PRINS (1993). Neste mesmo pico pode ser notado um ombro que deve estar associado à espécie Rh_2O_3 contida no interior das partículas formadas, apresentando assim um retardo na sua redução. A facilidade de redução dos óxidos de Rh é uma característica importante, uma vez que na reação de hidrogenação a etapa fundamental de quimissorção dissociativa da molécula H_2 , é processada na superfície do metal de transição no seu estado metálico. O pequeno pico observado ao redor de 250°C sugere a eliminação de cloro, remanescente do precursor após a calcinação.

O precursor óxido de Sn apresenta um perfil onde são encontrados dois picos de redução, sendo o primeiro a 460°C e o segundo a 540°C relativos à redução do SnIV a SnII e possivelmente a uma parcela de SnII sendo reduzido ao seu estado metálico. O óxido

de Sn não se apresenta como uma espécie facilmente redutível. VÖLTER e LIESKE (1984) atribuíram o estado de valência igual a II para o Sn suportado em alumina, após ensaio de TPR, concluindo que esta espécie é estabilizada mediante a formação de um complexo SnII-alumina. O perfil de TPR de VÖLTER e LIESKE (1984) apresentou também dois picos de redução. HUGUES e McNICOL (1979) em numa análise sobre os óxidos puros, não suportados, obtiveram um pico entre 650 e 700°C atribuído à redução do SnO₂ e outro a 800°C relativo à espécie SnO, a uma taxa de 6° C/min e sob uma mistura de 5% de H₂.

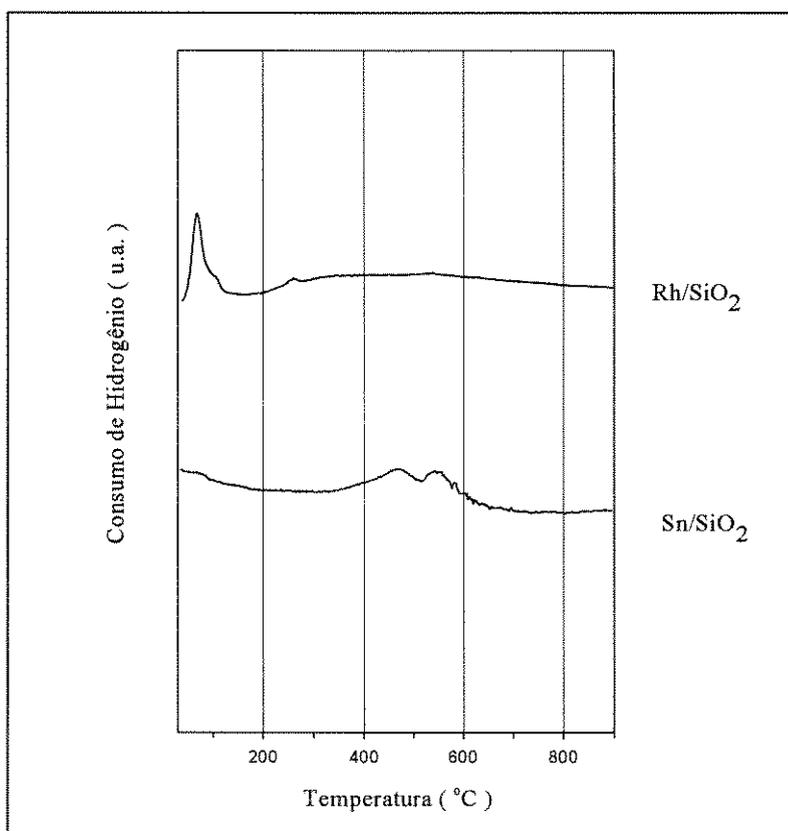


Fig. IV-1. Perfis de TPR dos precursores óxidos de Rh e Sn.

A redução dos óxidos de Sn sobre a sílica é facilitada, sendo mais completa do que quando o óxido é suportado em alumina, segundo PONEC (1997). A maior facilidade de redução dos óxidos quando suportados em sílica, em relação aos óxidos puros, deve estar relacionada principalmente à grande dispersão destes óxidos sobre a superfície desta, o que justificaria a diferença entre os resultados encontrados e os de HUGUES e McNICOL (1979). Quanto à alumina, por se tratar de uma espécie mais ácida, sua superfície deve impor uma maior atração ao oxigênio dos óxidos, o que poderia justificar temperaturas de redução superiores às encontradas sobre a sílica.

IV.2.2.2 – Precursores Bimetálicos

Os precursores bimetálicos obtidos pelos diferentes métodos de preparação foram também submetidos a redução à temperatura programada com o intuito de melhor compreender a interação existente entre os metais e/ou seus óxidos correspondentes, de maneira a obter dados que venham a auxiliar na discussão dos resultados catalíticos encontrados.

O catalisador preparado pelo método de reação controlada à superfície, via organometálica(RC1), teve, segundo CANDY *et al.* (1994), a remoção parcial dos grupamentos butil da superfície catalítica, nas condições do tratamento térmico aplicado.

Devido à característica deste método em fornecer uma superfície catalítica homogênea com direta interação entre o metal ativo e o promotor, uma corrida de redução termo programada, após a preparação, filtragem e secagem do catalisador organometálico, traria dados de consumo de hidrogênio para a hidrogenólise dos grupamentos orgânicos remanescentes na superfície catalítica após estas etapas.

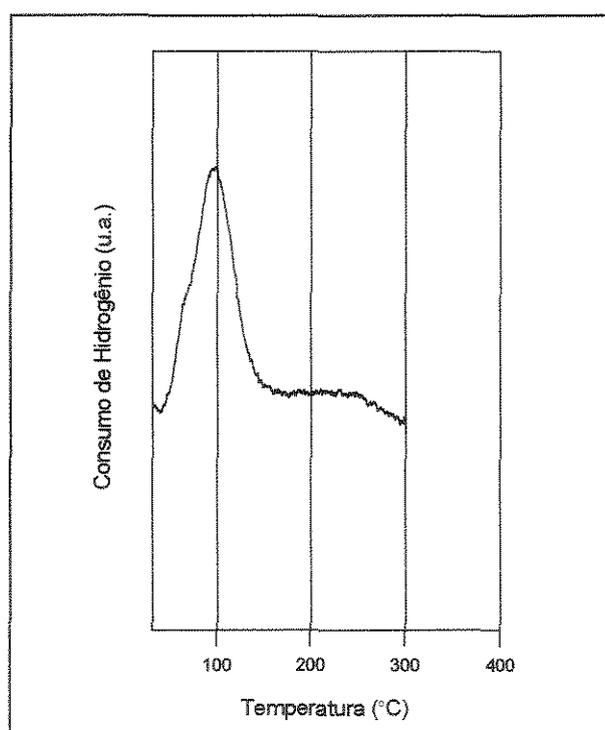


Fig. IV-2. Perfil de TPR até 300°C do catalisador organometálico(RC1).

Desta forma uma análise realizada até 300°C, temperatura esta suficiente para a remoção total de qualquer grupamento alquílico presente (CANDY *et al.* (1994)), apresentou um pico em torno de 100°C, conforme se vê na figura IV-2 acima. Assim, este pico encontrado foi atribuído à hidrogenólise dos grupos butil.

A análise de TPR obtida após a oxidação e subsequente redução termo-programada do composto obtido acima é apresentada na figura IV-3, onde é encontrado um único pico a 118°C. A característica deste pico, bem definido, por si só sugere a formação de uma liga RhSn após a remoção dos grupos orgânicos. Devido a propriedade de ligas em se oxidar superficialmente, associado ao fato de que a estequiometria de oxidação deste novo material ser desconhecida, a análise quantitativa do pico encontrado na análise de TPR não traz resultados conclusivos. A proposta de formação de liga é reforçada pela literatura, onde trabalhos como o de DIDILLON *et al.* (1991) e CANDY *et al.* (1994) dentre outros, propõem a formação de liga segundo as condições empregadas.

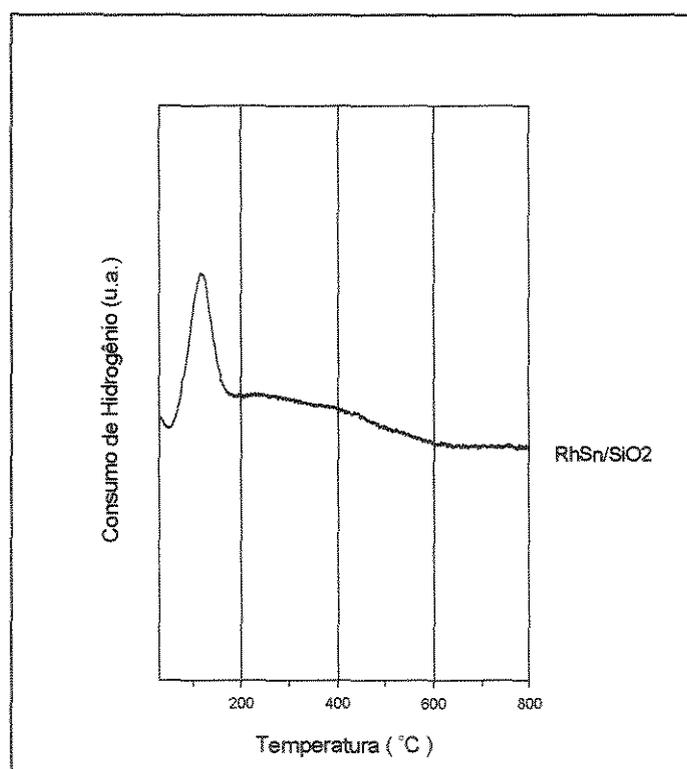


Fig. IV-3. Perfil de TPR do catalisador organometálico(RC1) após redução a 300°C seguida de oxidação

Os perfis de TPR dos precursores preparados por co-impregnação(CI3), impregnação sucessiva (IS1) são apresentados na figura IV-4, juntamente com o perfil da fig.IV-3.

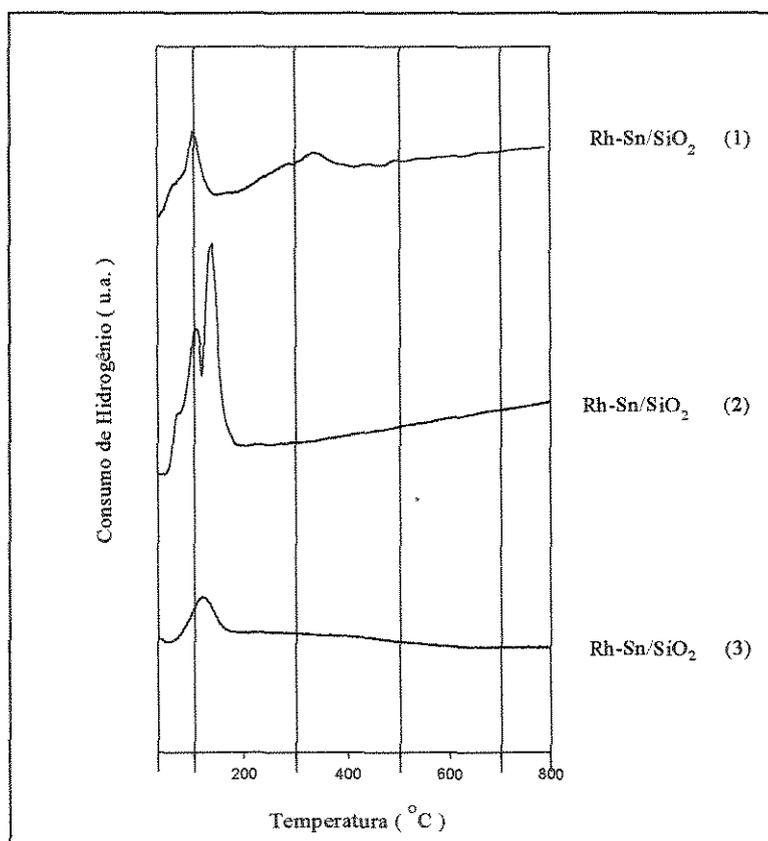


Fig.IV-4. Perfis de TPR dos catalisadores bimetálicos. (1): (IS1), (2): (CI3), (3): (fig.IV-3)

A figura IV-4 mostra que a espécie encontrada no perfil do catalisador monometálico de Rh (fig IV-1) também é encontrada nos precursores bimetálicos preparados por impregnação sucessiva e por co-impregnação. Os picos relativos à redução do óxido de estanho, na ausência do metal Rh, apresentados na figura IV-1, não são encontrados nos perfis abaixo, o que sugere uma interação entre os metais Sn e Rh nos catalisadores bimetálicos preparados. Esta evidência é acentuada pela presença dos picos, acima da temperatura do pico de redução do Rh monometálico e abaixo dos picos relativos aos óxidos de Sn. Assim, a interação entre os metais retarda a redução do Rh, tendo sua temperatura aumentada, e catalisa

a redução da maior parte do Sn.

Podemos notar no perfil de TPR do precursor preparado por co-impregnação(2) a existência de espécies redutíveis distintas. A primeira espécie, com pico ao redor de 70°C, é relativa a uma fração de Rh que formou partículas isentas de Sn, pois a temperatura coincide com o pico relativo a redução do Rh monometálico oxidado. A segunda espécie parece ser relativa a partículas de Rh interagidas com o Sn sob a forma de uma liga. A análise de Mössbauer realizada sobre este catalisador atestou a formação de liga entre os metais. Além disto, a temperatura relativa a este pico no perfil de redução é bem próxima àquela apresentada no perfil (3) atribuído a uma liga entre Rh e Sn, o que reforça a evidência de liga. Este último perfil traz valiosa informação acerca da grandeza de temperatura onde se encontram picos relativos a ligas entre Rh e Sn.

Pode-se notar no perfil (2) ainda, a existência de uma terceira espécie, caracterizada pelo pico mais intenso, que deve estar associada à redução do Rh e Sn em partículas compostas pela interação entre os metais formando agregados bimetálicos.

Por outro lado, a análise de Mössbauer apresentou grande parcela do Sn na sua forma SnIV e não em uma forma reduzida como sugerida acima. No entanto, devido à inexistência de uma pré-redução anterior à análise e considerando o elevado potencial de oxidação do Sn, pode-se suspeitar que no período compreendido entre a redução da amostra e a análise, possa ter havido uma oxidação de uma parcela de Sn possivelmente reduzida ao provável estado SnII nos agregados bimetálicos formados por co-impregnação.

O perfil (2) sugere ainda uma ampla interação entre os metais em quaisquer das espécies bimetálicas, uma vez estando os picos numa estreita faixa de temperatura apresentando formas bem definidas.

Por outro lado, o catalisador preparado por impregnação sucessiva(1) apresenta picos distintamente separados, o que está relacionado a espécies acentuadamente diferentes. O pico atribuído a partículas de Rh isentas do metal Sn mencionada acima, também é encontrada neste perfil. Por sua vez, o pico bem definido ao redor de 100°C, está relacionado à liga citada do perfil (2). Análises de espectroscopia Mössbauer também apresentam os metais em forma de liga no catalisador preparado por impregnação sucessiva.

Neste perfil, ainda se encontra um pico a mais alta temperatura, que deve estar relacionado a fração do Sn, de agregados bimetálicos com pouca fração de Rh, se reduzindo possivelmente a sua forma SnII. Nota-se que esta espécie não é encontrada nos espectros de Mössbauer, uma vez que as amostras submetidas a esta análise foram reduzidas a apenas 300°C/1h.

A atribuição deste pico à redução do SnIV a SnII parece correta, uma vez que a análise Mössbauer sobre a espécie monometálica de Sn reduzida a 400°C apresentou a existência do Sn sob esta forma. Porém, como há aqui uma interação entre os metais, a atribuição deste pico à forma Sn metálica não é descartada.

De acordo com os perfis (1) e (2) dos catalisadores preparados pelos métodos baseados em impregnação, parece evidente que quanto maior a interação entre o Rh e o Sn, maior é o grau de redução deste último, e menor a temperatura onde se dá esta redução.

A figura IV-4 mostra ainda que o catalisador preparado via reação à superfície controlada, mediante precursor organometálico, apresentou, após a remoção de compostos orgânicos, apenas um tipo de sítio catalítico o que seria uma evidência de formação de liga.

IV.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras IV-5 (a-f) apresentam as micrografias dos catalisadores bimetálicos preparados pelos diferentes métodos empregados.

Esta técnica não se mostrou suficientemente sensível ao ponto de analisar as partículas metálicas formadas, considerando ainda o baixo teor metálico empregado e uma alta dispersão esperada. Assim, os resultados apresentados se referem as partículas como um todo, englobando o suporte empregado.

A micrografia do metal Rh apresentada refere-se àquele preparado por troca iônica.

A adição ao suporte do metais Rh e Sn parece não influenciar na distribuição do tamanho das partículas, que apresentam um valor médio em torno de 0,023mm e uma forma que se mantém constante após as etapas de preparação dos catalisadores.

A micrografia do catalisador de referência Sn/SiO₂ por sua vez, apresenta partículas com um tamanho médio inferior ao das outras micrografias. Devido à granulometria extremamente baixa da ordem de <0,035 mm adquirida pelo suporte após o tratamento imposto a este, anterior as impregnações, não se obteve uma faixa definida do tamanho das partículas. Desta forma trabalhou-se com uma distribuição de tamanho de partículas relativamente larga, o que possibilitou, devido à pequena quantidade de amostra utilizada para a análise, a introdução de um erro de amostragem que viesse a justificar o tamanho reduzido das partículas de Sn/SiO₂. Esta idéia é reforçada considerando que todos os catalisadores que sofreram igual tratamento térmico e o catalisador organometálico que recebeu tratamento térmico diferenciado, por sua vez mais brando não sendo calcinado a alta temperatura, apresentaram tamanho médio de partículas iguais entre si. Assim, o tratamento térmico imposto aos catalisadores não influenciou o tamanho médio das partículas, não havendo justificativa para ser diferente no Sn/SiO₂.

Por outro lado, foi observado na literatura que diferentes tamanhos de partículas não influenciam o comportamento catalítico, o que vem a caracterizar a reação de hidrogenação do citral como estruturalmente insensível (KLUSON e CERVENY (1995), GALVANO *et al.*(1993) e GALVANO *et al.* (1993,b)).

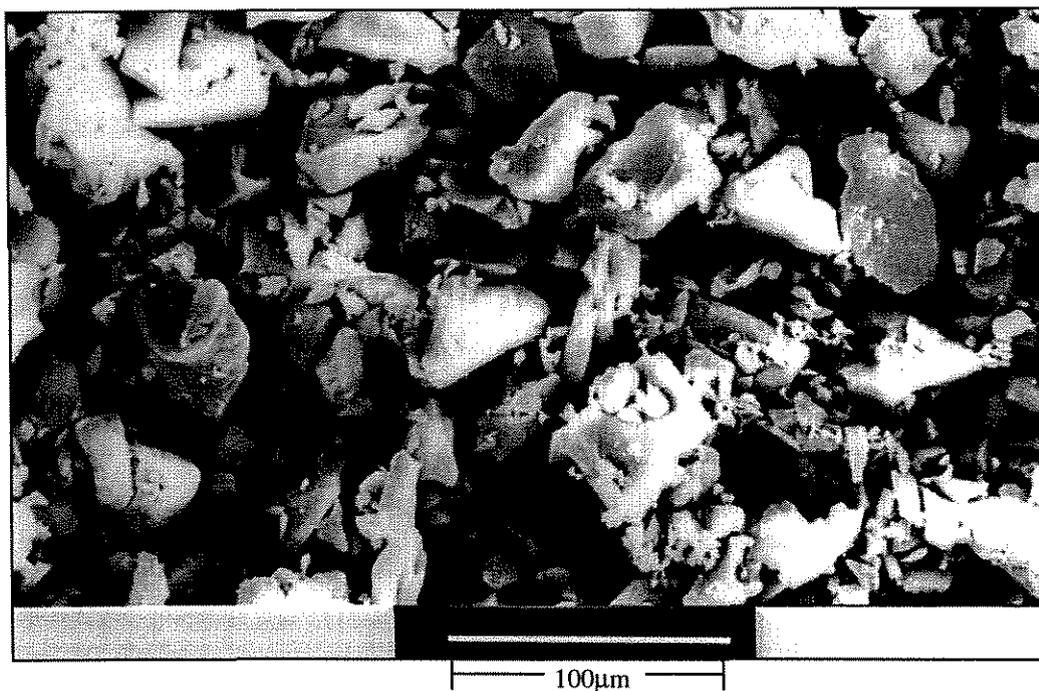


Fig IV-5a. Micrografia do suporte (x300).

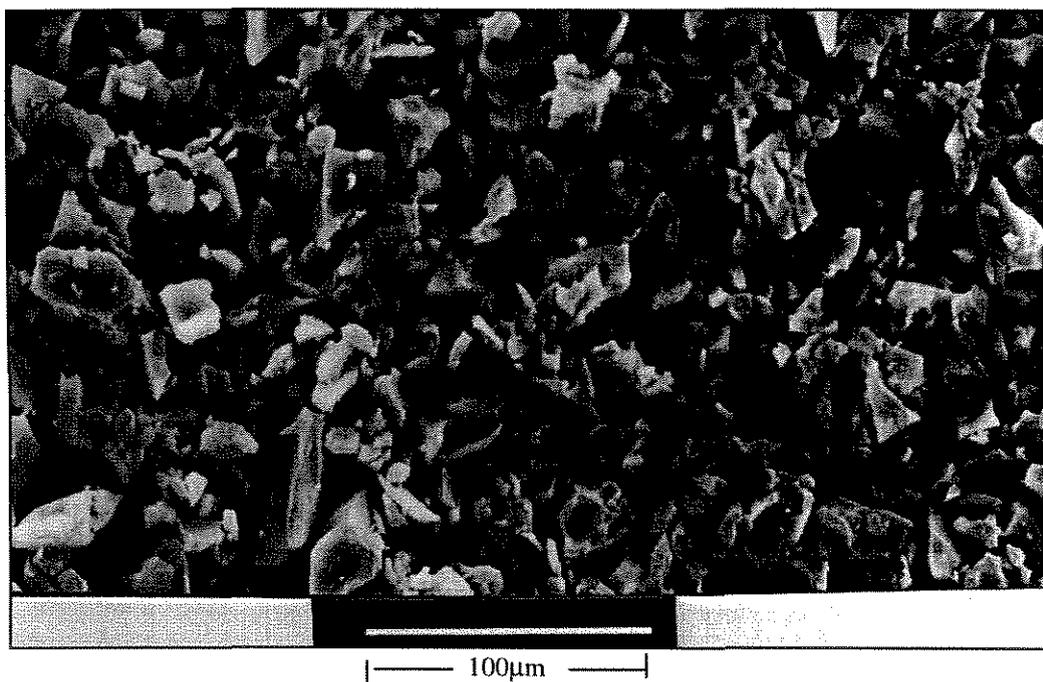


Fig. IV-5b. Micrografia do precursor Sn/SiO₂ (x300).

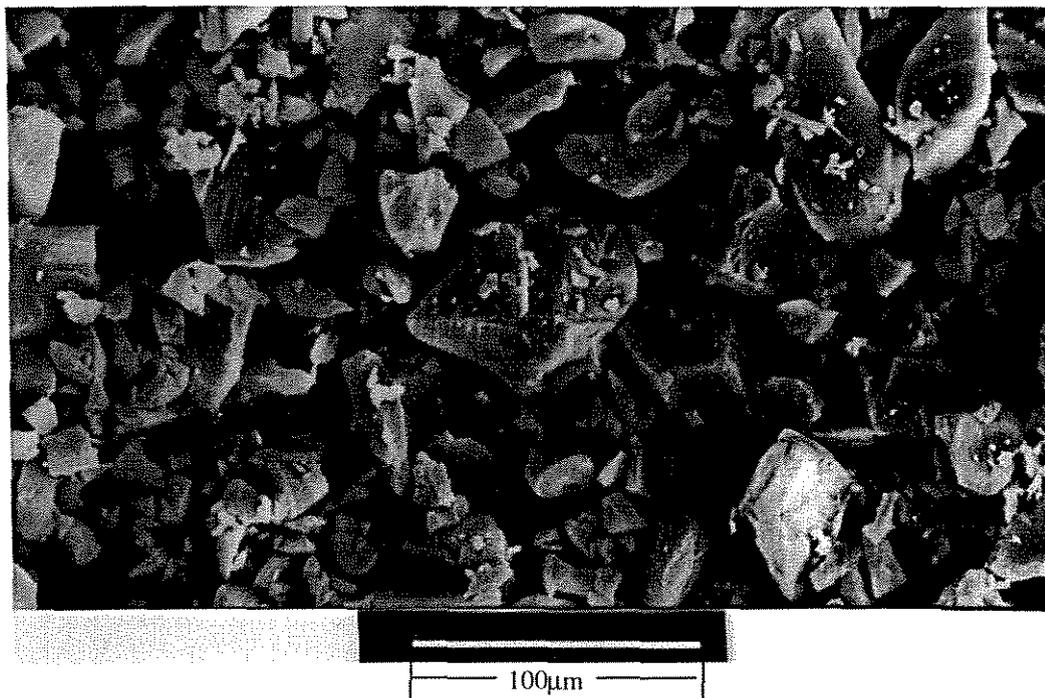


Fig. IV-5c. Micrografia do catalisador organometálico s/ tratamento(x300).

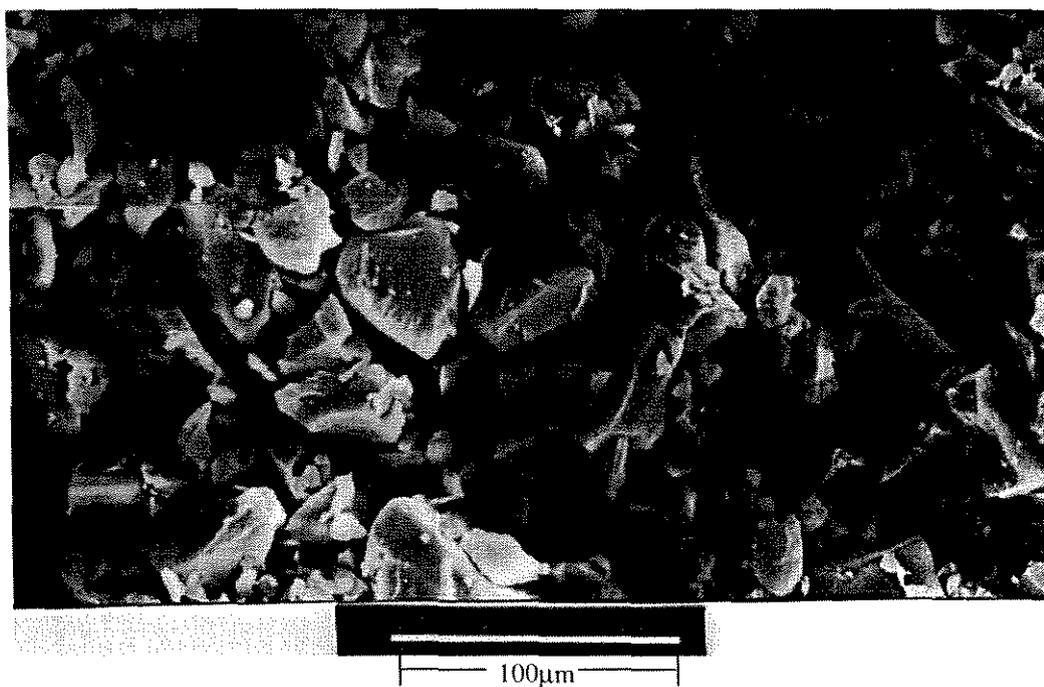


Fig. IV-5d. Micrografia do precursor Rh/SiO₂ preparado por troca iônica (x300).

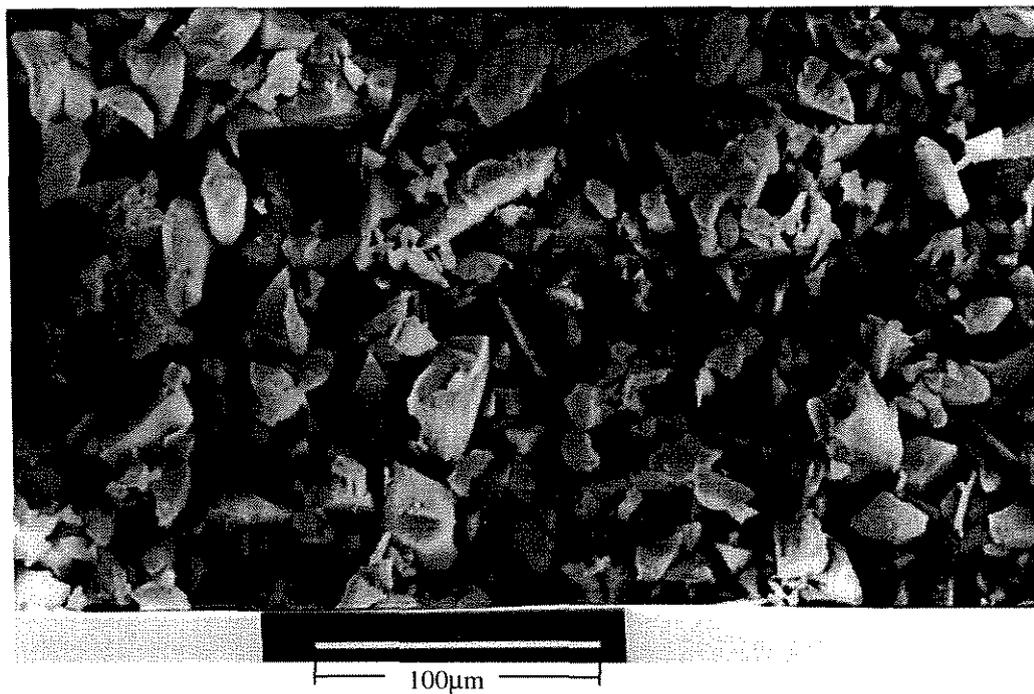


Fig.IV-5e.Micrografia do catalisador preparado por impregnação sucessiva(x300)



Fig. IV-5f. Micrografia do catalisador preparado por co-impregnação (x300).

IV.2.4 – Análise Termo-gravimétrica

A análise termo-gravimétrica foi empregada para definir a temperatura na qual os íons cloreto seriam removidos da superfície catalítica, auxiliando na determinação da temperatura de calcinação a ser adotada. O precursor hidratado de Rh suportado em SiO_2 , sendo aquecido sob a atmosfera inerte de N_2 apresentou um primeiro pico atribuído à água adsorvida na superfície. Um segundo e menor pico a 420°C , foi atribuído à possível remoção dos íons cloreto. Este pico apresenta uma perda de massa relativa em torno de 1%, valor esperado para a saída dos íons cloreto da superfície, tendo-se em vista a relação estequiométrica entre o Rh e o Cl no precursor adotado.

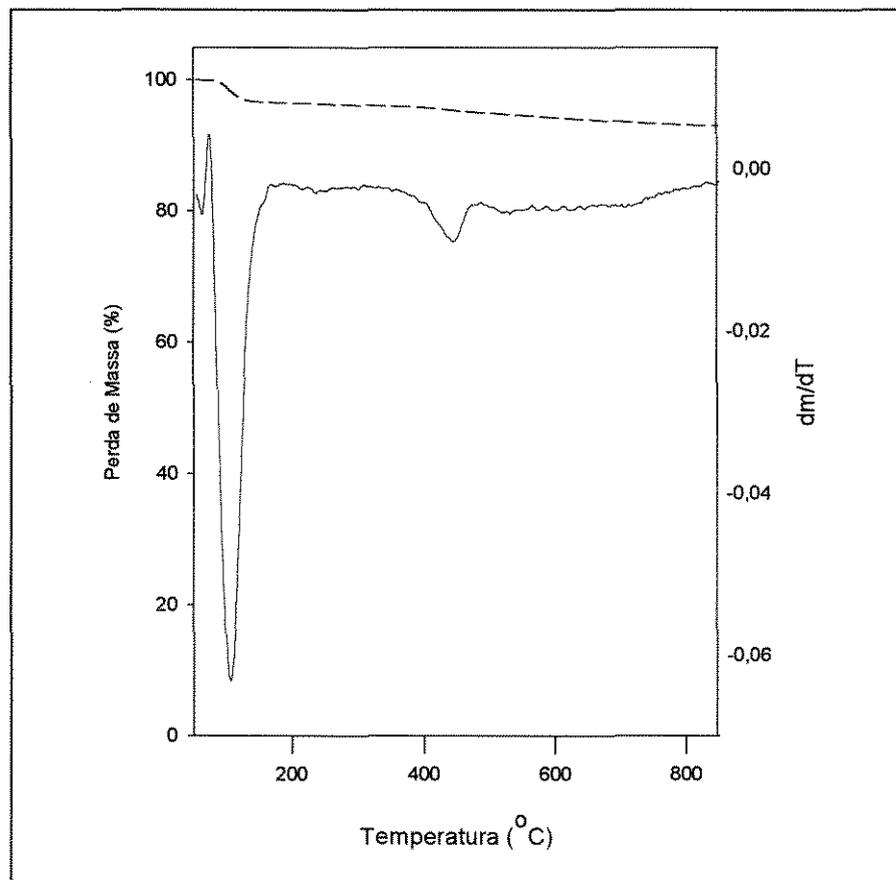


Fig. IV-6. Perfil de TGA/DTGA para o precursor hidratado impregnado $\text{Rh/SiO}_2(\text{N}_2)$

(——— = TGA) (- - - - = DTGA).

Na figura IV-7 é apresentado o perfil de TGA/DTGA do precursor hidratado bimetalico preparado por co-impregnação. A exemplo do perfil do precursor de Rh, foi notado um pico relativo à água em torno de 100°C e um segundo pico a 450°C atribuído à saída dos íons cloreto da superfície metálica. A perda de massa relativa a este pico ficou em torno de 1,6%, que se relaciona com os proporções estequiométricas adotadas.

Os dois perfis apresentados colocam a temperatura de calcinação de 500°C como suficiente para tornar a superfície metálica com um baixo teor de cloro, conhecido veneno catalítico, levando-se em conta ainda o tempo de 3h no qual a amostra permanece sob esta temperatura. ENGLISCH *et al.* (1997) empregaram o mesmo precursor do promotor Sn, e após impregnação deste sobre Pt a 4% p/p a uma razão Sn/Pt de 0,20, foi realizada uma análise de EDAX após reduzir a amostra a 400°C por 2h, onde não se detectou a presença de cloro.

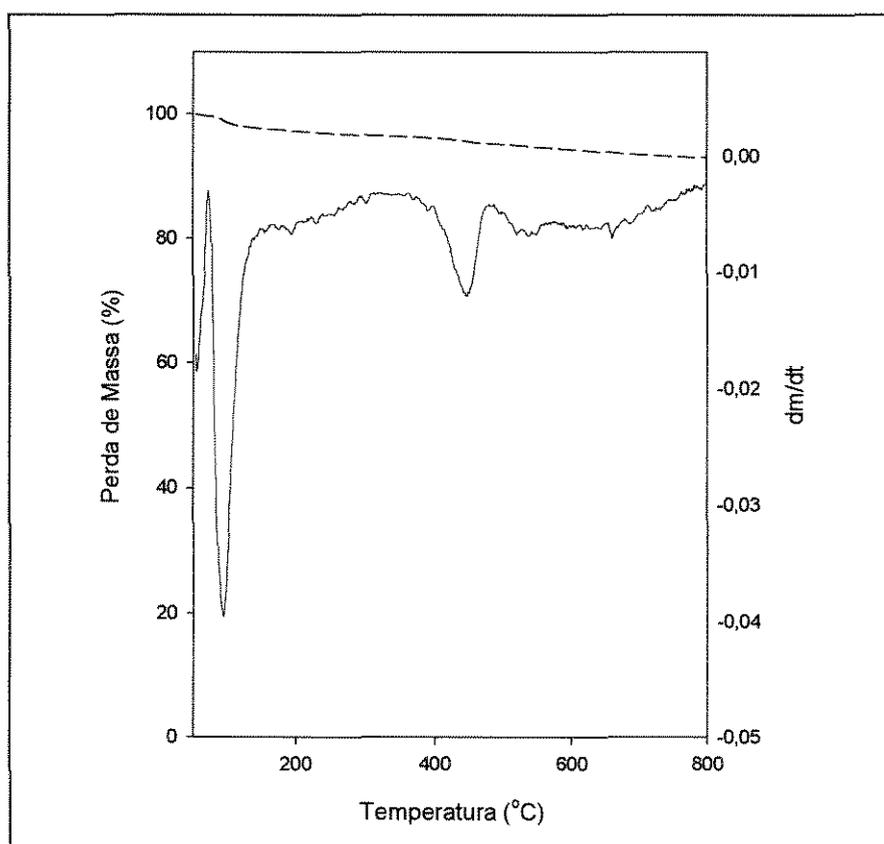


Fig. IV-7. Perfil de TGA/DTGA para o precursor bimetalico co-impregnado hidratado(N₂)
(— = TGA) (____ = DTGA).

A análise qualitativa de varredura de raio-X poderia reforçar a consideração de remoção dos íons cloreto, uma vez o pico relativo a este elemento não ter sido detectado, como mostram os espectros do anexo 3 para as amostras bimetalicas obtidas por co-impregnação e impregnação sucessiva. No entanto, na posição onde se encontraria o pico relativo a um eventual Cloro se localizam picos de ouro, utilizado para conferir condutividade a amostra, o que gera substanciais incertezas quanto a afirmação por esta técnica da ausência do cloro. A técnica ainda, como mostra os espectros, não foi sensível o suficiente para detectar a presença dos metais Rh e Sn.

A análise termo-gravimétrica foi realizada ainda sobre o catalisador preparado pelo método de reação controlada à superfície, via organometálica, com a finalidade de auxiliar na quantificação dos grupamentos butil remanescentes na superfície catalítica após a etapa de preparação.

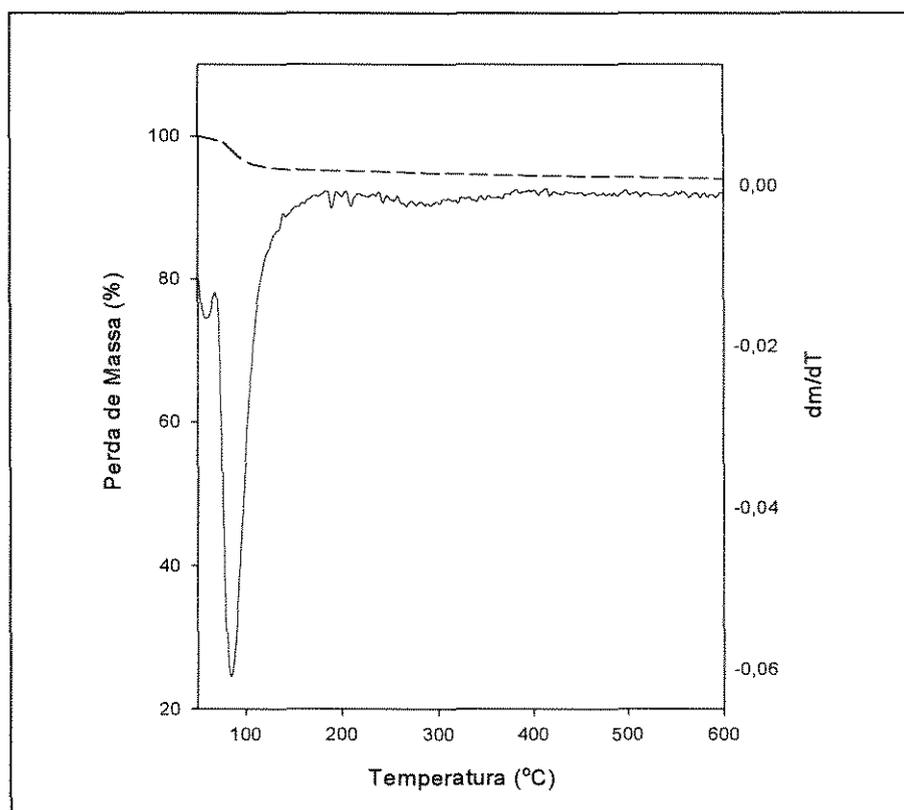


Fig. IV-8. Perfis de TGA/DTGA para o catalisador Rh-Sn(C₄H₉)_x/SiO₂.

(----- = TGA) (_____ = DTGA).

A perda de massa sofrida pela amostra seria atribuída à água adsorvida e ainda à decomposição dos fragmentos orgânicos presentes.

O perfil da figura IV-8, por outro lado, confirma a proposição de que os grupos butil, a pressão ambiente, são relativamente instáveis na superfície do catalisador, deixando esta a partir de 150°C, como citado por CANDY *et al.* (1994), o qual empregou o mesmo sistema catalítico, sendo sobreposto pelo pico da água adsorvida.

IV.2.5 – Difração de Raio-X (XRD)

Os difratogramas obtidos não apresentaram picos referentes aos metais Rh e Sn. Este fato é atribuído a baixa carga metálica empregada e, principalmente, a um bom nível de dispersão obtido que impossibilitou a formação de cristalitos com tamanho suficiente para promover a difração de raios-x com a intensidade necessária para a formação de picos distinguíveis nos difratogramas. MEITZNER *et al.* (1988) observou picos utilizando a mesma carga metálica com Pt e Sn. No entanto, estes autores aplicaram um tratamento térmico de calcinação e redução a 500°C. Estas altas temperaturas provavelmente foram responsáveis por um maior grau de segregação dos metais o que veio a gerar uma menor dispersão e cristalitos metálicos em número e dimensões suficientes para produzir linhas de difração.

No anexo 2, pode-se observar os difratogramas das amostras bimetálicas preparadas por co-impregnação(a), e por impregnação sucessiva(b), além do difratograma da sílica empregada como suporte(c). Nestes difratogramas foram observados picos referentes ao cobre do porta-amostras utilizado.

O pico extremamente largo encontrado em torno de 2θ igual a 20 graus, foi atribuído à forma amorfa do suporte.

Desta forma, como resultado qualitativo efetivo, temos um alto nível de dispersão dos metais sobre o suporte.

IV.2.6 – Espectroscopia Mössbauer

O estado de oxidação do Sn nos catalisadores preparados por impregnação, após os tratamentos térmicos aplicados, pode ser determinado pelos resultados de Mössbauer apresentados adiante.

De acordo com os espectros apresentados abaixo (fig 9a-c), vê-se claramente a existência de dois sítios distintos nas amostras preparadas por co-impregnação e impregnação sucessiva, caracterizados pelos dois espectros parciais presentes nos espectros relativos a cada método de preparação.

Na tabela 2 encontram-se os valores dos parâmetros, desvio isomérico(δ), desdobramento quadrupolar(Δ) e área sob a curva(A), obtidos para os sítios das amostras preparadas por co-impregnação e impregnação sucessiva, bem como para o catalisador monometálico de Sn preparado por impregnação.

Tabela IV-2. Parâmetros de análise das amostras

Catalisador	Método de preparação	δ	Δ	A	Estado Químico
Rh-Sn/ SiO ₂ (C)	Co-impregnação	0,13	0,69	74%(sítio1)	IV
		1,59	0,89	26%(sítio2)	0
		—	—	—	
Rh-Sn/ SiO ₂ (B)	Impreg. Sucessiva	0,08	0,65	82%(sítio1)	IV
		1,66	0,89	18%(sítio2)	0
		—	—	—	
Sn/ SiO ₂ * (A)	Impregnação	0,00	0,59	85%	IV
		—	—	—	
		3,22	1,95	15%(sítio3)	II

Os valores de δ e Δ são expressos em mm/s.

Os valores de δ são dados em relação a fonte usada (CaSnO₃ à temperatura ambiente)

* catalisador reduzido a 400°C /4h.

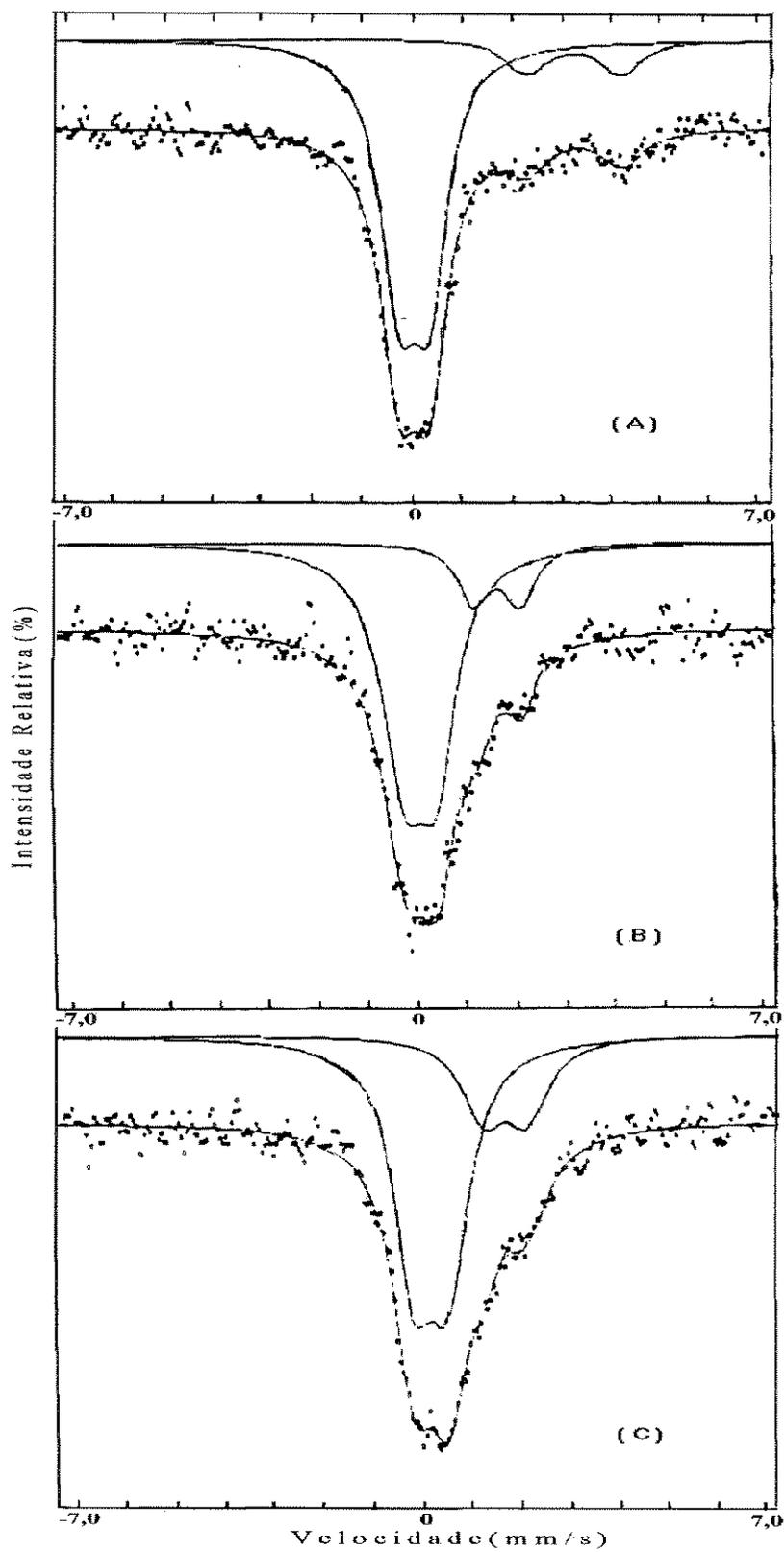


Fig. IV-9. Espectros Mössbauer. Catalisadores: (A): (I2); (B): (IS1), (C): (CI3)

Segundo os parâmetros obtidos, os sítios 1 e 2 apresentam uma interação entre o metal Rh e o Sn. No sítio 1, de maior porcentagem, tem-se o Sn na sua forma SnO₂ com um caráter mais catiônico, sofrendo menor perturbação de sua vizinhança se assemelhando ao SnO₂ encontrado no catalisador monometálico analisado e ao SnO₂ puro apresentado no trabalho de SALES(1996), ZUCKERMAN *et al.*(1984) e BUFFON *et al.*(1995). No sítio 2, encontra-se o Sn na sua forma metálica, formando uma liga entre o Rh e o Sn. O alto valor de desdobramento quadrupolar(Δ) caracteriza uma menor simetria da distribuição eletrônica ao redor dos átomos de Sn que pode também ser atribuída à interação do Sn com o metal Rh.

Por sua vez, o sítio 3 apresenta parâmetros relativos ao Sn em seu estado de oxidação II, sendo em menor proporção que o sítio de Sn IV. Esta proporção se justifica uma vez que a espécie Sn IV é a forma de oxidação mais estável do Sn. A relação entre os parâmetros encontrados e a sua atribuição ao Sn II é confirmada pela literatura (CORTRIGHT e DUMESIC, (1995)).

De acordo com os dados de área obtidos, o método de preparação tem influência direta na porcentagem relativa de cada sítio a ser formado.

IV.3 – Ensaio Catalítico

Dentro deste item serão apresentados os resultados obtidos quanto à conversão e seletividade aos álcoois bi-insaturados durante as reações de hidrogenação do Citral sobre os catalisadores preparados pelos métodos de co-impregnação, impregnação sucessiva e o de reação controlada à superfície, via organometálica. Os resultados relativos aos catalisadores de referência monometálicos serão também apresentados. Estes resultados serão acompanhados dos gráficos de variação da composição do meio com o tempo.

Em seguida é apresentada uma discussão geral englobando os resultados obtidos, dispostos em cada sub-item relativo ao método de preparação percorrido.

IV.3.1 – Catalisadores Monometálicos

Os catalisadores monometálicos, nomeadamente Rh/SiO₂ e Sn/SiO₂, foram avaliados quanto aos seus desempenhos catalíticos com o intuito de se obter uma base para melhor compreensão do desempenho dos catalisadores bimetálicos.

O catalisador monometálico Rh/SiO₂, apresentou a mais alta taxa de conversão dentre todos os catalisadores utilizados. Porém, quanto a seletividade aos álcoois de interesse mostrou-se totalmente não eficaz. Uma outra característica deste catalisador é a clara evidência de reações sucessivas, bem como o aparecimento de diversos produtos da hidrogenação do citral.

No início da reação foi formada grande quantidade de Citronelal, produto oriundo da hidrogenação da dupla olefínica conjugada (fig.II-2). A alta seletividade ao citronelal foi mantida até os primeiros 90min de reação, acompanhada de uma grande conversão de citral. Notou-se ainda, neste intervalo, a provável formação de outro produto primário: o 3,7-dimetil 2-octenal, resultante da hidrogenação da dupla olefínica isolada. O início da reação sucessiva de hidrogenação do citronelal na sua dupla carbonílica formando pequena quantidade de citronelol, foi também verificado. Esta formação já evidenciou o início da queda de conversão ao citronelal com 30min de reação.

Uma vez sendo a taxa de hidrogenação diretamente proporcional a concentração do Citral, a queda na produção dos produtos primários observados, e subsequente formação de produtos oriundos de reações sucessivas, bem como um acentuado decréscimo na taxa de conversão seria esperado.

Após os 90min iniciais a formação do citronelal foi interrompida, dando continuidade à sua reação sucessiva de conversão ao citronelol e ainda à conversão ao 3,7-dimetil octanal, produto da hidrogenação das duas duplas olefínicas(fig.II-2).

A reação sucessiva do 3,7-dimetil 2-octenal, produto primário, aos produtos 3,7-dimetil octanal e 3,7-dimetil 2-octenol, todos não padronizados, não foi descartada. Isto devido à alta e contínua formação de “outros”, até a total conversão do citral, como é apresentado na fig. IV-10.

Por fim, ficou clara a característica totalmente não seletiva deste catalisador à hidrogenação da C=O, enfatizada pela literatura.

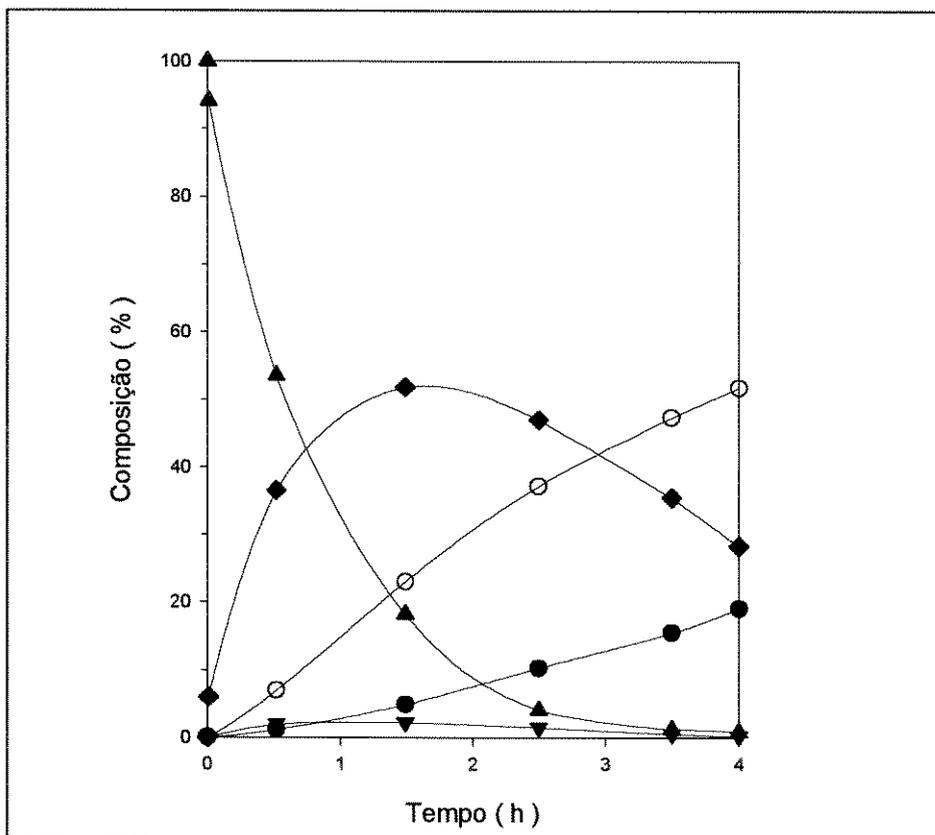


Fig. IV-10. Variação da composição com o tempo. Catalisador Rh/SiO₂ . T=126°C , P= 50 bar. (▲) Citral; (▼) Geraniol + Nerol; (◆) Citronelal; (●) Citronelol; (○) Outros.

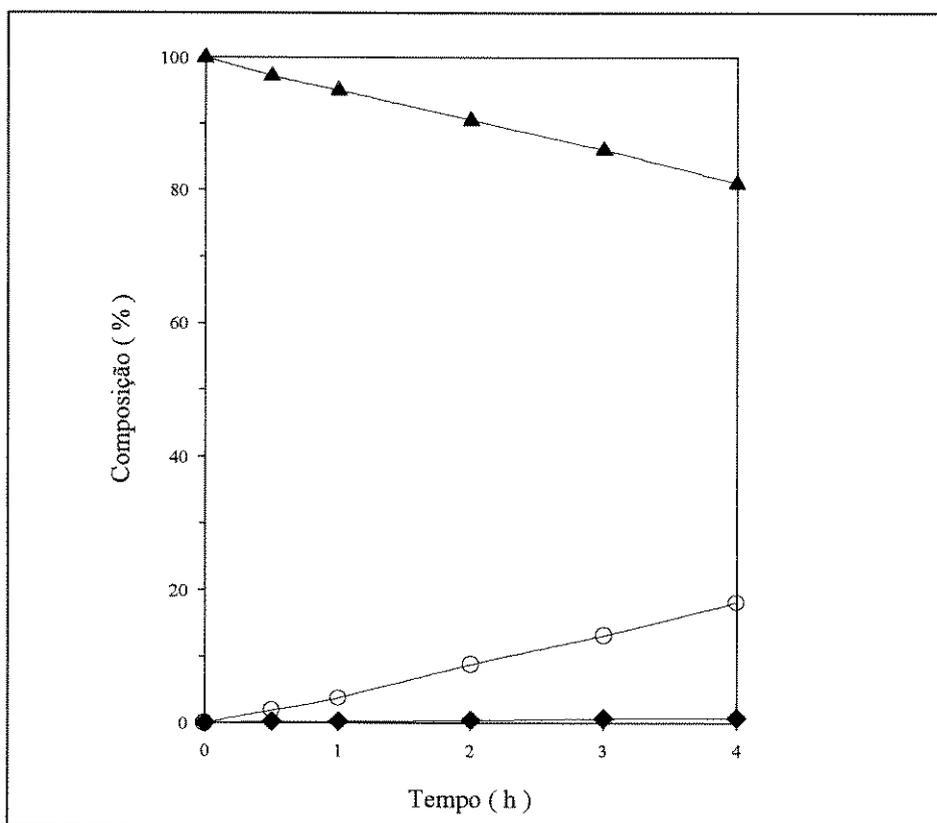


Fig. IV-11. Variação da composição com o tempo. Catalisador Sn/SiO₂ . T=126°C , P= 50 bar. (▲) Citral; (◆) Citronelal; (○) Outros.

Por sua vez, o catalisador monometálico do promotor utilizado, Sn/SiO₂, apresentou uma baixa conversão, sendo ainda totalmente não seletivo aos álcoois bi-insaturados.

Segundo resultados de TPR e Mössbauer, na temperatura de redução de 300°C empregada, todo o Sn se encontra de forma iônica (SnIV principalmente).

Este catalisador apresentou a formação de três produtos não padronizados ao longo da reação e traços de citronelal.

Estes resultados mencionados acima são demonstrados pelas figuras IV-10 e IV-11.

O Rh/SiO₂ apresentou uma conversão de 100% em 4h, enquanto o Sn/SiO₂ apresentou uma conversão de 21% em 6h. Ambos não foram seletivos aos álcoois bi-insaturados.

O Rh por si só, apresentando-se no estado metálico, não possui a propriedade de coordenar a carbonila, pois não apresenta uma característica eletrônica favorável, que gere uma atração ao oxigênio da carbonila, o que diminuiria a densidade eletrônica no carbono funcional, facilitando o ataque nucleofílico do hidrogênio adsorvido nos sítios de Rh.

A reação de hidrogenação do Citral efetuada sobre este catalisador confirma este comportamento. A grande seletividade inicial para o citronelal, produto oriundo da hidrogenação da dupla ligação conjugada, confirma a inexistente ação do metal Rh quanto a adsorção do grupo carbonílico, e ressalta a importância do grupo metil presente na dupla ligação isolada, que vem através de um efeito de impedimento espacial, desfavorecer a hidrogenação nesta ligação que é termodinamicamente favorável em relação à dupla conjugada.

No entanto, há sítios, de menor coordenação, onde a hidrogenação da dupla ligação isolada é cineticamente possível, o que explica a formação concomitante, em menor escala, de um dos produtos não padronizados possíveis de serem obtidos na reação, provavelmente aquele oriundo desta hidrogenação, nomeadamente o 3,7 dimetil 2-octenal, que se constitui em um dos produtos primários da reação de hidrogenação.

Neste catalisador, a adsorção preferencial do Citral nos sítios catalíticos é claramente observada acompanhando a variação da composição do meio com o tempo (fig. IV.10). Porém, quando a concentração do Citral se torna muito baixa, nota-se uma adsorção competitiva pelos sítios catalíticos, o que não foi observado nas espécies catalíticas bimetálicas.

Esta reação teve a particularidade de apresentar, no período analisado, reações

paralelas e sucessivas. Isto veio a enfatizar a não seletividade do catalisador, além de gerar uma maior dificuldade na compreensão do processo de hidrogenação como um todo.

Outra particularidade deste catalisador foi a alta atividade alcançada em relação aos catalisadores bimetálicos, ressaltando o efeito do promotor de diminuir a atividade do sistema. Devido ao alto rendimento em diversos produtos, as partículas superficiais devem estar dispostas numa morfologia que apresente sítios de baixa coordenação, cantos e arestas, favoráveis a obtenção de produtos oriundos da hidrogenação das duplas olefinicas.

O precursor Sn, por outro lado, também se mostrou não seletivo aos álcoois di-insaturados, apresentando ainda baixa atividade. A formação observada de produtos não padronizados, sugere que as partículas de Sn interajam com o substrato de maneira a favorecer a hidrogenação da dupla isolada, formando inicialmente o produto primário, 3,7 dimetil 2-octenal, oriundo desta reação.

Este catalisador apresentou alta seletividade na hidrogenação do crotonaldeído e cinamaldeído a seus correspondentes álcoois insaturados no trabalho de NISHIYAMA *et al.* (1997). Porém, os autores não mencionam como deve se processar a reação na superfície das partículas de Sn. Este recente trabalho foi o único encontrado quanto as propriedades do Sn suportado em hidrogenações. Os autores apenas afirmam que o hidrogênio responsável pela hidrogenação da carbonila não é proveniente diretamente do hidrogênio das moléculas no seu estado gasoso.

IV.3.2 – Catalisadores Bimetálicos

O comportamento dos catalisadores bimetálicos de Rh e Sn suportados em sílica será apresentado de acordo com o método de preparação aplicado. De uma maneira geral os catalisadores bimetálicos apresentaram melhores resultados que os monometálicos de referência, ressaltando a importância da adição do promotor ao metal ativo.

Diferentes resultados foram obtidos relativos aos métodos de preparação empregados, enfatizando a necessidade de uma escolha criteriosa do método a ser empregado de acordo com os objetivos a serem atingidos.

IV.3.2.1 – Catalisador Preparado por CSR via Organometálica

As condições de preparação e reação adotadas desenvolveram, na hidrogenação do Citral, uma alta seletividade, em torno de 98%, aos álcoois bi-insaturados, associada a uma conversão da ordem de 58% em 6h de reação. Este método proporciona uma superfície mais homogênea que os outros métodos aplicados, sendo uma das razões de sua alta seletividade. Embora este catalisador tenha demonstrado o valor máximo quanto à seletividade, sua atividade foi em muito superada pelo catalisador preparado por co-impregnação apresentado a seguir. A figura IV-12 à seguir ilustra seu comportamento.

O catalisador organometálico $\text{RhSn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_x/\text{SiO}_2$ que sofreu um posterior tratamento térmico após sua preparação, a fim de remover os grupamentos butil ainda existentes na superfície do catalisador, demonstrou um resultado insatisfatório relativo aos outros obtidos, apresentando uma baixa conversão, em torno de 18%, e ainda uma seletividade aos álcoois em questão ao redor de 25% em 6h de reação (fig. IV-13).

Assim, o catalisador bimetálico preparado por reação controlada à superfície, donde foram removidos todos os grupamentos orgânicos remanescentes da preparação, apresentou segundo os resultados de redução termo-programada, uma característica de liga. Nas condições de remoção dos grupamentos orgânicos, DIDILLON *et al.* (1991) assumem a formação de liga, assim como FERRETTI *et al.* (1987), que ainda mediante análises de XPS, atribuiu aos metais a forma metálica. Esta suposição é suportada também pelo resultado obtido no ensaio catalítico deste catalisador. Os resultados encontrados se assemelham aos obtidos pela espécie atribuída como liga preparada por DIDILLON *et al.* (1991). A extremamente baixa atividade catalítica, sugere uma disposição superficial muito diferente dos outros compostos bimetálicos estudados. A formação de uma liga Rh-Sn, poderia gerar uma partícula com um arranjo eletrônico de maneira a não adsorver o hidrogênio, além de não possuir um caráter ácido para coordenar o substrato pela carbonila, uma vez estando o Sn na sua forma metálica. Este fato, associado ainda a uma morfologia com uma coordenação desfavorável à hidrogenação das duplas olefinicas, explicaria a estreita conversão a produtos oriundos desta hidrogenação.

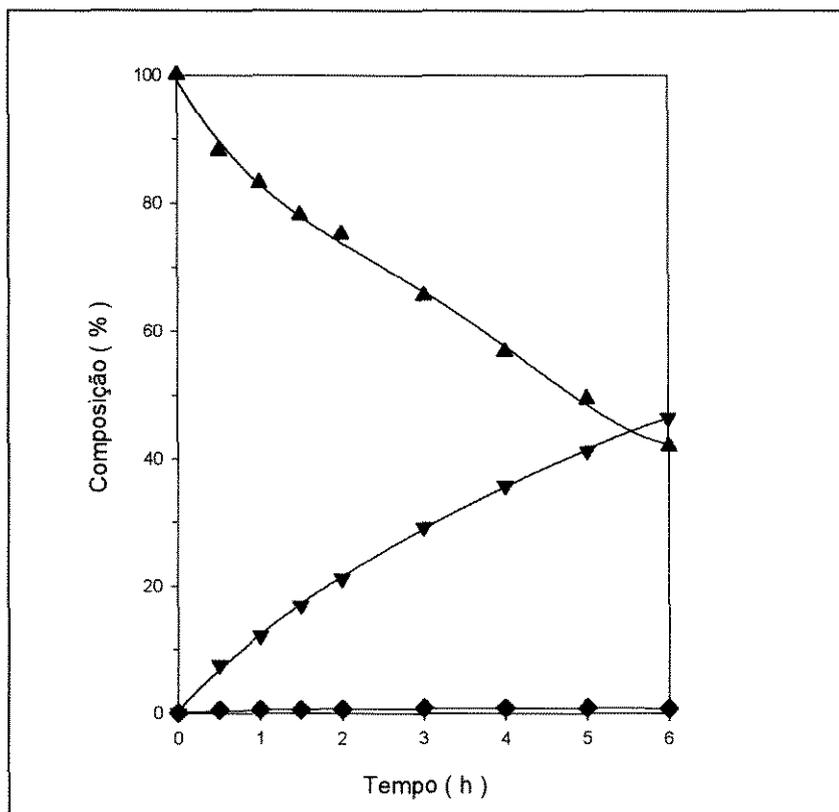


Fig. IV-12. Variação da composição com o tempo. Catalisador $RhSn(n-C_4H_9)_X/SiO_2$. $T=126^\circ C$, $P= 50$ bar. (▲) Citral; (▼) Geraniol + Nerol; (◆) Citronelal.

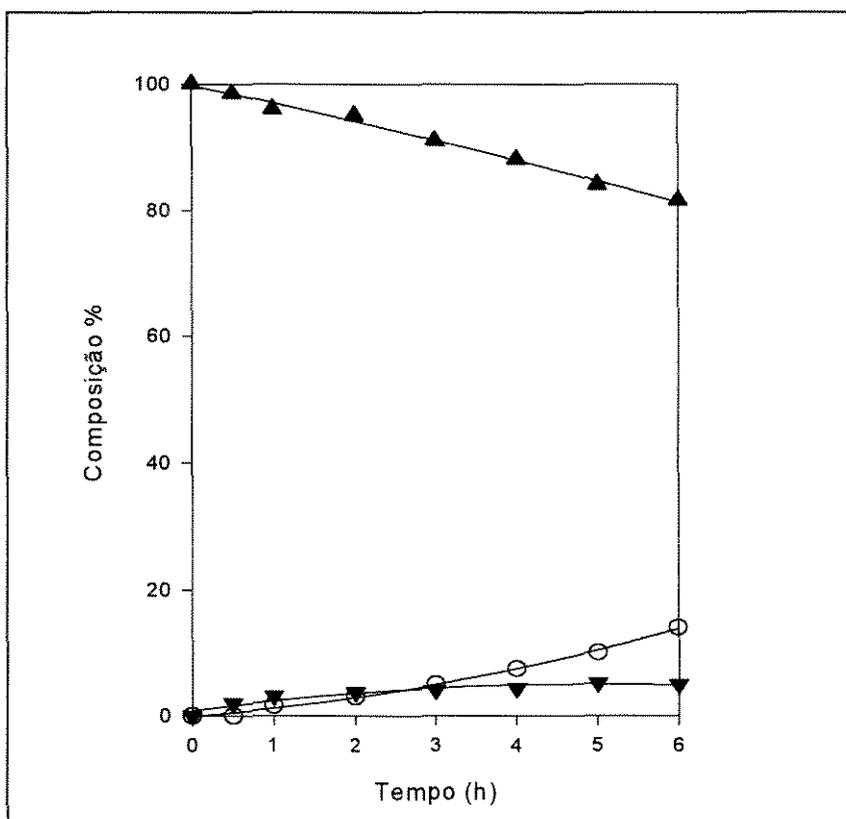


Fig. IV-13. Variação da composição com o tempo. Catalisador Organometálico após tratamento térmico. $T=126^\circ C$, $P= 50$ bar. (▲) Citral; (▼) Geraniol + Nerol; (○) Outros.

Por sua vez, o catalisador preparado por reação controlada à superfície, apresentou o maior valor de seletividade aos álcoois bi-insaturados dentre os catalisadores preparados. Esta alta seletividade é atribuída a uma provável homogeneidade na superfície catalítica, característica deste método (COQ *et al.* (1991), aonde tem-se o complexo organometálico com o Sn apresentando um caráter ácido, devido à remoção parcial dos grupamentos alquílicos, e interação com um metal mais eletronegativo como o Rh, possibilitando a sua coordenação com o oxigênio da carbonila. É atribuído ao método vir a dispor o Sn na superfície das partículas de Rh de uma maneira bem dispersa e ainda segregar para os sítios de Rh de menor coordenação responsáveis pela hidrogenação das ligações C=C (Neri *et al.* (1996) e TOMISHIGE *et al.* (1994)).

Por outro lado, os grupamentos orgânicos presentes à superfície geram um impedimento estérico, diminuindo a esfera de coordenação da molécula do substrato, que já pode ser responsável pela menor atividade quanto ao catalisador co-impregnado. Assim, o Citral adsorveria na superfície pelas extremidades. Levando-se em consideração que a adsorção é direcionada eletronicamente à carbonila e ainda encontrarmos um radical ligado à dupla ligação isolada na outra extremidade da molécula, podemos daí justificar a hidrogenação unilateral da dupla ligação carbonílica, conduzindo à formação dos produtos de interesse.

A característica do metal Sn em coordenar o oxigênio da carbonila, devido ao seu caráter ácido de Lewis, é encontrada em diversos trabalhos na literatura, como no de DIDILLON *et al.* (1991).

No que diz respeito à carga metálica empregada, a relação molar em torno de 2(butil):1Sn no catalisador organometálico parece certa, uma vez obtida alta seletividade aos álcoois di-insaturados. Isto porque, segundo CANDY *et al.* (1994), esta é a condição ótima para esta seletividade. Em seu trabalho, é claramente descrito que, até 150°C na pressão atmosférica, ainda se observa a presença de dois dos quatro grupamentos butil. Uma vez tendo sido realizado o ensaio catalítico a 126°C, sob uma pressão de hidrogênio da ordem de 50bar, pode-se supor que o sistema fica isento, durante a corrida, de uma subsequente hidrogenólise dos grupamentos orgânicos remanescentes da preparação.

A razão entre os metais é fundamental ainda quanto aos resultados de atividade e seletividade, como citado por CANDY *et al.* (1994) e DIDILLON *et al.* (1991). Segundo os autores, a uma razão Sn/Rh igual ou maior que o valor nominal empregado, 0,92, a alta seletividade do sistema é mantida, porém, há um acentuado decréscimo na atividade a uma razão acima da nominal. Segundo o resultado de absorção atômica, o método de troca iônica

empregado na obtenção do precursor monometálico de Rh, usualmente empregado no método CSR, formou uma superfície metálica com 0,85% em peso de Rh, sendo o valor nominal igual a 1% em peso deste metal. Segundo DIDILLON *et al.*(1991), há uma relação entre a quantidade de complexo organostânico introduzida e a quantidade fixada na superfície de Rh metálico. De acordo com a porcentagem de Rh no catalisador atestada por absorção, a relação Sn/Rh introduzida durante a preparação foi aumentada, o que resulta numa relação Sn/Rh final próxima da unidade.

Esta constatação, por si só, poderia ser responsável pela baixa conversão obtida. No entanto, para enfatizar o aumento da relação Sn/Rh para um valor em torno de 1, e até maior, temos a consideração de que o precursor monometálico de Rh foi calcinado a 500°C por 3h, o que poderia gerar uma sinterização das partículas de Rh, ainda que em pequena escala, gerando um decréscimo na área superficial de Rh disponível para a interação com o complexo organometálico. Por fim, o ligeiro excesso deste último empregado, vem garantir a obtenção de uma razão molar Sn/Rh acima de 1, que, segundo a fig.II.4 acarreta um pronunciado decréscimo da atividade catalítica. Isto se deve, muito provavelmente a uma saturação da superfície de Rh metálico pelo complexo organometálico, impedindo o primeiro de adsorver o hidrogênio, etapa fundamental do processo. Esta consideração é atribuída à reação realizada a 126°C e a 67°C.

Uma corrida foi realizada em condições semelhantes ao trabalho de DIDILLON *et al.* (1991) visando não só uma comparação de resultados, mas principalmente a obtenção de dados que auxiliassem na elucidação dos resultados obtidos pelo método de preparação via CSR. Assim, a importância da razão entre os metais pode ser analisada levando-se em conta os resultados de DIDILLON *et al.*(1991), embora fuja do escopo do trabalho uma comparação direta entre os resultados obtidos e aqueles apresentados pela literatura, uma vez ainda que, estes últimos, foram efetuados em condições apenas semelhantes.

Os autores, empregando o mesmo sistema catalítico, obtiveram a 67°C e pressão de hidrogênio de 76bar, 100% de conversão, residindo aí a maior diferença entre o seu resultado e o aqui apresentado, e 96% de seletividade, empregando a razão Sn/Rh de 0,92. O precursor monometálico foi calcinado a 300°C. Os autores usaram uma razão Citral/Rh duas vezes maior. Corrida similar, a 50bar, 67°C, e mesma condição de calcinação do precursor monometálico foi efetuada, obtendo-se 10% de conversão e 100% de seletividade. Assim, com a mesma condição de calcinação e a ausência de um significativo excesso de precursor organometálico, resta ao aumento na razão Sn/Rh, resultante da carga final de Rh abaixo da

nominal em consequência da laboriosa metodologia de troca iônica, na qual o precursor monometálico foi preparado, a causa da baixa conversão observada.

Outro ensaio a 67°C foi realizado, porém nas condições de tratamento térmico aplicada nos demais catalisadores que foram submetidos a hidrogenação à 126°C, mostrando uma seletividade aos álcoois bi-insaturados de 100% associada a uma baixa conversão em torno de 10%.

Parece claro que o efeito cinético é predominante sobre o termodinâmico neste sistema, uma vez que, tanto a 67°C como a 126°C, o catalisador é altamente seletivo aos álcoois bi-insaturados, notando-se apenas o acréscimo da conversão obtida com o aumento da temperatura.

IV.3.2.2 – Catalisador preparado por Impregnação Sucessiva

Na hidrogenação do Citral sobre o catalisador bimetálico preparado por este método foi observada uma acentuada seletividade aos álcoois bi-insaturados, 88%, acompanhada de uma baixa conversão, em torno de 48%.

O catalisador bimetálico preparado por impregnação sucessiva apresentou uma boa seletividade aos álcoois bi-insaturados, sugerindo uma interação entre os metais após a preparação. No entanto, este método não se mostra eficaz na obtenção de superfícies homogêneas, uma vez tendo apresentado um perfil de redução termo-programada apresentando picos acentuadamente distintos, dentre os quais um apresentando extensa largura de base o que pode ser associado a uma larga distribuição de tamanho de partículas.

Segundo os perfis de TPR e espectros Mössbauer, temos a existência de uma liga entre o Rh e Sn, e segundo ainda à fração de Sn encontrada sob o estado metálico, esta liga estaria enriquecida com o metal Rh, apresentando de acordo com o diagrama de fase apresentado no anexo-1, a composição provável Rh₂Sn.

A figura IV-14 ilustra o comportamento deste catalisador.

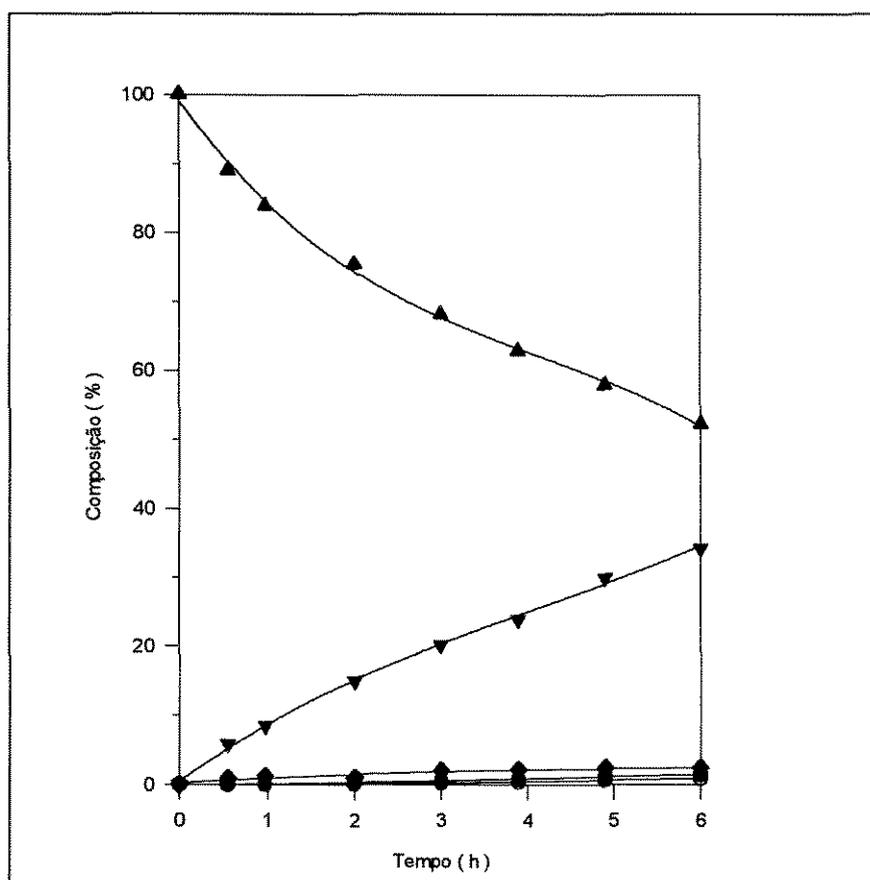


Fig. IV-14. Variação da composição com o tempo. Catalisador Rh-Sn/SiO₂. T=126°C, P= 50 bar. (▲) Citral; (▼) Geraniol + Nerol; (◆) Citronelal; (●) Citronelol; (○) Outros.

Os resultados catalíticos podem assim ser atribuídos à liga obtida. Considerando a mesma composição de liga obtida por ambos os métodos baseados em impregnação, e por sua vez tendo 18% do Sn na forma metálica no catalisador preparado por impregnação sucessiva, e 26% do Sn metálico no catalisador co-impregnado, pode-se dizer que tem-se 31% a mais de Sn promovendo a hidrogenação no catalisador co-impregnado. Uma vez tendo-se obtido 42% a mais de conversão do Citral no mesmo período pelo catalisador co-impregnado, a proposição da liga formar o sítio cataliticamente ativo é enfatizada. A menor atividade deste catalisador em relação ao co-impregnado pode também ser relacionada a diferentes tamanhos de partículas obtidas pelos métodos de preparação como descrito a seguir.

Segundo o trabalho de VÖLTER e LIESKE (1984), este método é capaz de formar superfícies catalíticas onde há um contato íntimo entre os metais a altas temperaturas de calcinação. Uma vez considerando a espécie bimetálica com o Sn na sua forma iônica IV como a espécie cataliticamente ativa, os resultados obtidos por TPR e Absorção Atômica, sugerem a formação de partículas maiores por este método do que por co-impregnação, que devem ser responsáveis pela menor atividade deste catalisador em relação àquele preparado por co-impregnação. Isto deve-se à temperatura de calcinação à qual o precursor monometálico de Sn foi submetido após sua impregnação (500°C/3h) e a de redução (450°C/1h). Assim houve uma menor dispersão do Sn, e conseqüentemente uma menor dispersão das partículas bimetálicas obtidas ao final da preparação acarretando uma menor atividade.

Os resultados de Mössbauer, apresentam grande parcela de Sn em seu estado IV, não descartando uma interação entre os metais. O perfil de TPR, por sua vez, vem em direção à proposição de interação entre os metais, como discutido no item IV-2.2.2. Assim, não é descartada a suposição de que o Sn iônico presente nestas partículas venha a ser responsável pelos resultados encontrados.

Os produtos obtidos, à margem daqueles de interesse, devem se originar em favoráveis topologias dos agregados bimetálicos ricos em óxido de Sn, semelhante ao resultado obtido por esta espécie no catalisador monometálico de Sn apresentado (fig. IV-11). Estes produtos também podem ser oriundos da coordenação cineticamente possível das ligações C=C do substrato em uma determinada topologia das partículas da liga mais favoráveis a esta adsorção. Dentre estas, a primeira hipótese parece ser mais provável.

Nesta liga proposta, bem como nos agregados bimetálicos, os átomos de Sn estariam localizados nos sítios de menor coordenação, cantos e arestas, responsáveis pela adsorção de duplas olefinicas, acentuando assim a seletividade a hidrogenação da ligação C=O. A segregação dos átomos de Sn da maneira descrita é também considerada nos trabalhos de COQ *et al.* (1991), TOMISHIGE *et al.* (1994).

Segundo o trabalho de MARINELLI *et al.* (1995), dever-se-ia obter um comportamento semelhante ao do metal ativo sozinho na superfície catalítica, Rh/SiO₂, sugerindo um recobrimento do Sn pelo Rh sobre ele depositado. No entanto, o resultado obtido mostra que os átomos de estanho não se encontram recobertos pelos de ródio havendo ainda uma interação entre eles, o que justifica a seletividade alcançada. Os autores porém

usaram uma carga de metal ativo 4 vezes maior que a de Sn, onde o recobrimento e comportamento sugerido seriam possíveis.

Quanto ao estado de oxidação dos metais, é considerado que o metal de transição Rh, após os tratamentos térmicos aplicados e a ativação empregada previamente à reação, se apresente no seu estado metálico, devido à sua fácil redução a baixas temperaturas, e ainda pelos resultados catalíticos obtidos onde somente átomos de Rh superficiais e no estados de oxidação zero seriam capazes de quimissorver átomos de H que favoreçam o processo de hidrogenação.

Por fim, o método baseado em impregnação sucessiva, onde o promotor é primeiramente impregnado no suporte, não se mostra favorável ao alcance dos resultados almejados, quando comparado aos outros métodos de preparação aplicados.

IV.3.2.3 – Catalisador Preparado por Co-impregnação

O catalisador preparado pelo método de co-impregnação, apresentou uma seletividade ao redor de 96% aos álcoois bi-insaturados, na hidrogenação do Citral. Esta seletividade está ligeiramente abaixo da obtida pelo catalisador preparado por reação à superfície controlada. No entanto, foi obtida uma conversão de 82% o que torna este catalisador mais adequado ao sistema catalítico em questão.

O método de preparação via co-impregnação formou um catalisador bimetálico altamente seletivo aos álcoois bi-insaturados, com alta conversão no tempo analisado em termos absolutos, e principalmente relativos, quanto aos métodos de preparação empregados. Esta alta seletividade é atribuída a uma ampla interação entre os metais nas partículas formadas, enfatizadas pelo perfil de TPR, e visto que o Rh e o Sn, formando sítios isolados, agiriam de maneira totalmente não seletiva aos álcoois bi-insaturados (fig IV-10 e IV-11).

A variação da composição do meio reacional durante a reação de hidrogenação sobre este catalisador pode ser observada na figura IV-15.

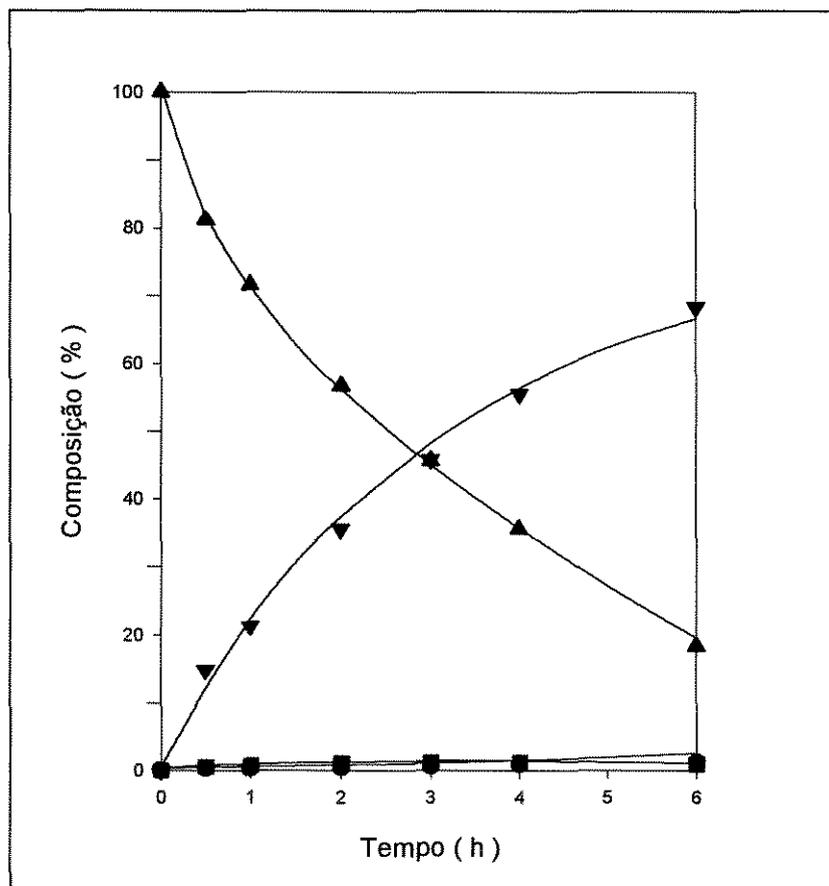


Fig. IV-15. Variação da composição com o tempo. Catalisador Rh-Sn/SiO₂. T=126°C, P= 50 bar. (▲) Citral; (▼) Geraniol + Nerol; (◆) Citronelal; (●) Citronelol.

A propriedade deste método em gerar uma ampla interação entre os metais é ainda citada por MEITZNER *et al.* (1998), que analisaram as partículas formadas pela técnica de EXAFS.

NERI *et al.* (1996) atribuíram a este método a propriedade de formar partículas menores do metal de transição do que as formadas por CSR. Este fato pode ser responsável pela maior atividade do primeiro encontrada. Esta característica se deve ao efeito espaçador atribuído ao Sn, uma vez sendo impregnado no suporte juntamente com o Rh através do complexo superficial formado na solução impregnante. Por outro lado, como anteriormente citado, a menor atividade do catalisador preparado por CSR pode estar relacionada à composição das partículas superficiais, uma vez havendo uma saturação da superfície pelo

complexo organometálico, que inibe a ação do Rh no sistema. Quanto à seletividade os autores também atribuem a este método, assim como para o CSR, a propriedade do Sn de segregar para os sítios de baixa coordenação, gerando um efeito já descrito.

A pequena parcela de citronelal e citronelol formada pode estar relacionada, assim como no catalisador impregnado sucessivamente, à cinética da reação, onde possivelmente uma menor fração do substrato seria coordenada pela sua ligação olefínica conjugada em topologias mais favoráveis a esta adsorção sobre a liga. Por outro lado os sítios formados por agregados bimetálicos podem apresentar uma morfologia onde se encontrem sítios favoráveis à hidrogenação da dupla olefínica conjugada.

Uma vez atribuindo à liga formada pelos átomos de Rh e Sn, a grande seletividade aos álcoois bi-insaturados obtida pelos métodos baseados em impregnação, esta seletividade seria devida à baixa densidade eletrônica nos átomos de Sn, oriunda da maior eletronegatividade dos átomos de Rh adjacentes. Assim, o Sn com um caráter ácido acentuado, coordenaria o oxigênio da carbonila pelo par de elétrons não ligados deste último, acentuando a densidade positiva no átomo de carbono funcional. Desta maneira, o hidrogênio quimissorvido dissociativamente nos átomos de Rh adjacentes ao Sn teria condições eletronicamente mais favoráveis para a hidrogenação da função aldeídica.

Uma vez tendo o Rh sua densidade eletrônica acentuada pela transferência de elétrons do Sn, o hidrogênio nele quimissorvido teria seu caráter nucleofílico também acentuado, favorecendo ainda mais a hidrogenação da carbonila. Considera-se ainda que este hidrogênio dificultaria ainda mais a adsorção das duplas olefínicas por repulsão eletrônica na superfície das partículas. (COQ *et al.* (1991) e CANDY *et al.* (1988,b)).

Por outro lado, atribuindo às partículas bimetálicas de Sn a propriedade catalítica, o Sn iônico teria um caráter eléto-aceptor pronunciado, coordenando assim a molécula do substrato via seu átomo de oxigênio funcional, polarizando a ligação C=O, favorecendo a hidrogenação via átomos de hidrogênio quimissorvidos pelos átomos de Rh adjacentes ao Sn.

Quanto à superfície catalítica, com um enfoque macroscópico, esta se apresenta de forma homogênea. Os picos de TPR sugerem esta homogeneidade, uma vez que a redução das partículas acontece numa estreita faixa de temperatura, e os picos se apresentam bem definidos.

No que se refere ao tamanho de partículas, o método de co-impregnação parece

formar partículas menores que as obtidas por impregnação sucessiva, o que justificaria a baixa conversão relativa obtida por este último método, conversões estas que podem, por outro lado, estar relacionadas a diferentes proporções entre as ligas obtidas pelos diferentes métodos. Quanto ao tamanho das partículas, este fato deve estar relacionado ao tratamento térmico empregado. Após cada etapa de impregnação no método de impregnação sucessiva, o sólido é submetido ao tratamento usual de calcinação a 500°C por 3h seguido pelo de redução. No entanto, o precursor bimetálico obtido por co-impregnação é submetido a este tratamento somente por uma oportunidade, estando menos sujeito ao fenômeno de sinterização.

Os resultados obtidos com os catalisadores bimetálicos relativos a conversão e seletividade aos álcoois bi-insaturados a 126°C, no tempo de 6h, podem ser sumarizados na tabela IV-3.

O método de preparação via impregnação sucessiva, nas condições adotadas, por sua vez parece não formar uma superfície tão homogênea quanto o método anterior, além de possivelmente trazer uma menor dispersão superficial.

Tabela IV-3. Sumário dos resultados obtidos.

MÉTODO PREPARAÇÃO	TRATAMENTO TÉRMICO	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)
Organometálico	Calc. a 500°C/3h. Red. a 300°C/1h.	58	98
Organometálico com tratamento	Red a 250°C/1h a 50bar de H ₂ “in situ”	18	25
Co-Impregnação	Calc. a 500°C/3h Red. a 300°C/1h	82	96
Impreg. Sucessiva	Calc. a 500°C/3h Red. a 300°C/1h	48	88

IV.3.2.4 - Efeito da Temperatura

Foram realizadas corridas a diferentes temperaturas nos catalisadores preparados por co-impregnação e por CSR no sentido de estudar o efeito desta no sistema e determinar a condição ótima a ser adotada.

Sobre o catalisador preparado por co-impregnação, uma corrida a 67°C foi realizada, condição empregada por DIDILLON *et. al.*(1991), onde obteve-se 51% de conversão do Citral, e uma seletividade aos álcoois bi-insaturados inexistente.

Ainda na mesma temperatura, o catalisador preparado por CSR onde o precursor monometálico fora calcinado a 500°C/3h e reduzido a 300°C/1h, condições estas usuais no trabalho, apresentou uma conversão em torno de 10%, associada a uma seletividade aos álcoois bi-insaturados de 100%.

Pode-se notar portanto no catalisador preparado por CSR, apenas um efeito cinético quanto a temperatura, uma vez que a baixa temperatura a seletividade aos álcoois bi-insaturados foi praticamente a mesma daquela alcançada a 126°C, sendo nesta última apenas aumentada a taxa de conversão do Citral. Assim, a energia de ativação para a hidrogenação do Citral ao seus correspondentes álcoois bi-insaturados já é atingida a baixa temperatura. Esta energia ainda é maior que aquela encontrada no sistema relativo ao catalisador co-impregnado, podendo também influir quanto a maior atividade deste último.

Por sua vez, o catalisador preparado por co-impregnação também apresentou um efeito cinético, uma vez que sua conversão também foi aumentada com o acréscimo da temperatura para 126°C. Contudo, ainda se observou um pronunciado efeito quanto a seletividade, obtendo-se uma alta seletividade aos álcoois bi-insaturados (96%). Assim pode-se concluir que a energia de ativação deste sistema para a hidrogenação do Citral ao seus correspondentes álcoois bi-insaturados não é atingida a baixas temperaturas.

Convém salientar que a energia de ativação aparente calculada para o sistema envolvendo CSR, uma vez obtido uma seletividade aos álcoois acima citados próximas a 100%, pode ser considerada igual a energia de ativação para a hidrogenação a estes compostos.

IV.3.2.5 - Atividade Catalítica

A variação da atividade catalítica com o tempo para os principais catalisadores bimetalícos estudados pode ser acompanhada na figura IV-16 a seguir.

Pode-se observar um grande decréscimo na atividade nas 2h iniciais da reação para todos os catalisadores. Este fato está relacionado à taxa de reação que se mostra diretamente proporcional a concentração do Citral e à grande conversão deste reagente no início das reações. Após este período de reação, nota-se uma atividade praticamente constante ao longo da reação, devido possivelmente à baixa concentração do Citral no meio reacional. Os produtos formados, desprovidos de carbonila, não adsorvem competitivamente com o Citral, pois não sofrem o efeito eletrônico induzido pelo Sn de caráter ácido.

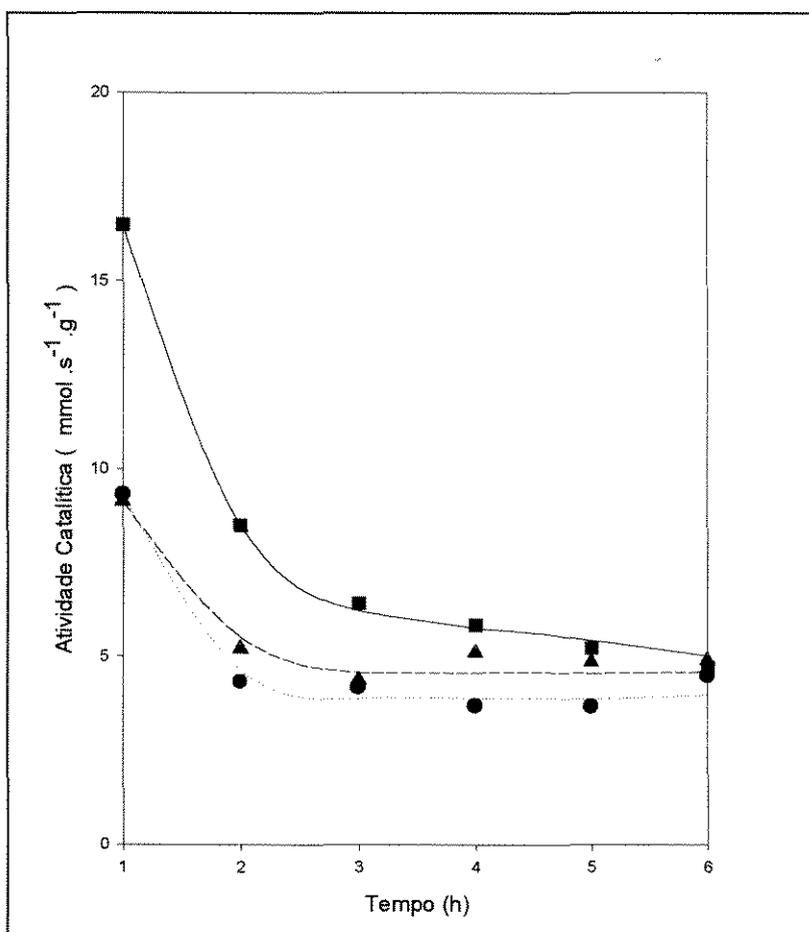


Fig.IV-16. Variação da atividade com o tempo. (■) Co-impregnação;(▲) CSR; e (●) Imp. Sucessiva.

Pela figura nota-se ainda que, o catalisador preparado por co-impregnação é muito mais ativo que os outros. Por fim, os catalisadores preparados por impregnação sucessiva e reação controlada à superfície exibem praticamente o mesmo comportamento cinético quanto à taxa de consumo do Citral.

Ainda na fig-IV-16, notamos que a partir de 3 horas de reação os catalisadores apresentam um valor de atividade que praticamente não varia ao longo do tempo. Até o período de 4 horas, o catalisador co-impregnado que sofre a maior variação de atividade, já apresenta aproximadamente 80% de sua conversão total obtida em 6 horas de reação, como apresentado na figura IV-17. Assim, de um ponto de vista de produtividade, a reação poderia ser interrompida após atingir este período de 4 horas, uma vez que nas 2 horas seguintes, obteríamos apenas os 20% de conversão restantes.

Os catalisadores preparados por impregnação sucessiva e CSR, apresentam um comportamento semelhante, como também demonstrado pela figura IV-17.

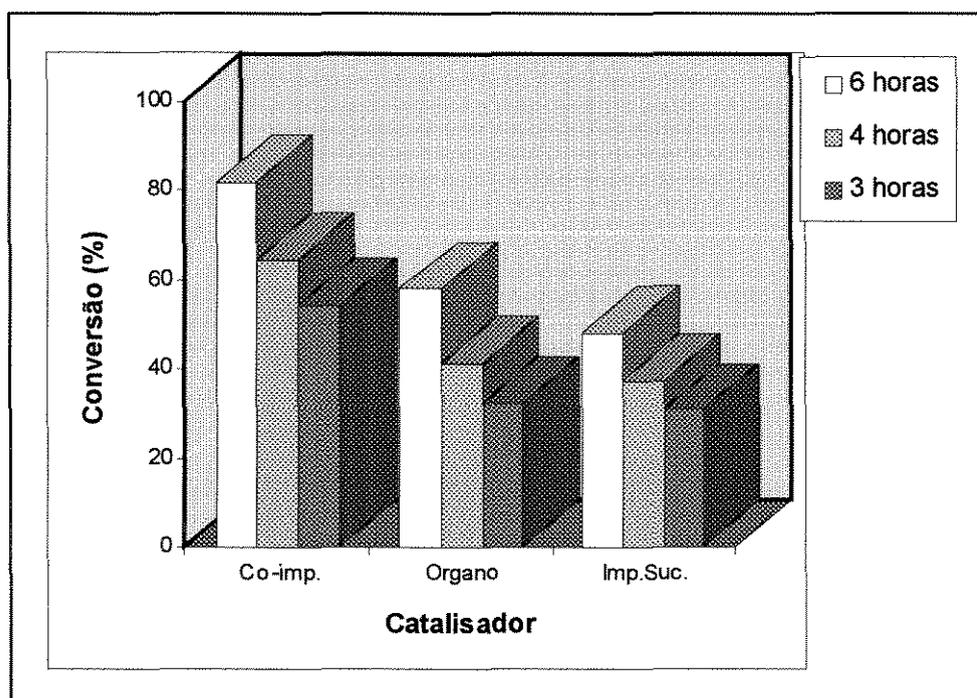


Fig.IV-17. Variação da conversão em diferentes períodos de reação.

Analisando o comportamento catalítico dos catalisadores em diferentes níveis de conversão, nota-se pela fig.IV-18, que a seletividade alcançada aos álcoois bi-insaturados, não variou com o nível de conversão. Este fenômeno quanto à hidrogenação do Citral tem sido observado em diversos sistemas, como o de KLUSON e CERVENY (1995) e NERI et al. (1996).

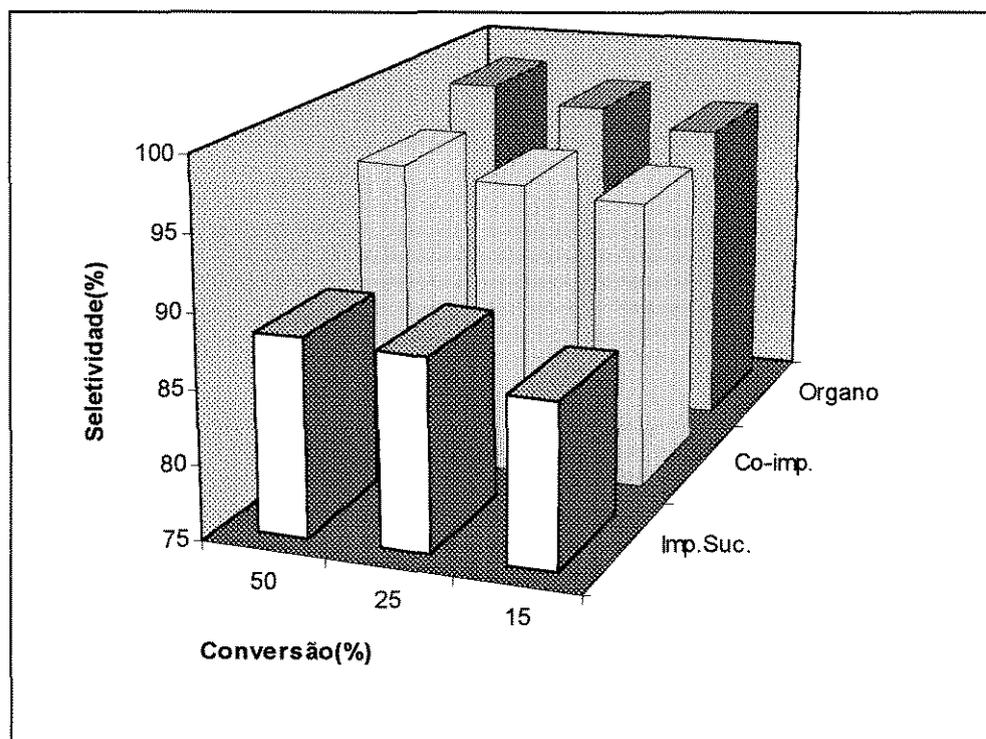


Fig. IV-18. Variação da Seletividade com o nível de Conversão.

O Citral, segundo os dados de seletividade alcançados em relação ao grau de conversão, parece adsorver predominantemente na superfície catalítica, mesmo a um baixo nível de concentração no meio. Esta característica vem a acentuar a importância do efeito eletrônico dos sítios neste sistema, coordenando a molécula do substrato seletivamente pela sua terminação carbonílica, onde se encontra uma maior polarização de cargas eletrônicas.

Devido a estreita margem de diferença de seletividade alcançada pelos catalisadores preparados por co-impregnação e CSR, via organometálica, este efeito eletrônico, que também é apresentado pelo catalisador preparado por CSR, parece predominar sobre o efeito estérico gerado pelos grupamentos orgânicos presentes, que por sua vez, direcionariam espacialmente a coordenação do substrato pelas suas extremidades.

V - CONCLUSÕES

Os métodos de preparação empregados apresentam superfícies distintas, com diferentes composições superficiais e sugerem ainda uma distinta distribuição de tamanhos de partículas, particular da metodologia e tratamento térmico aplicado a cada método.

O tratamento térmico aplicado nos catalisadores preparados pelos métodos baseados em impregnação não garantem a redução total do estanho ao estado metálico, conforme resultados de caracterização (TPR e Mössbauer). Estas condições porém, ainda parecem suficientes para a remoção expressiva dos íons cloreto provenientes dos precursores utilizados por estes métodos, uma vez que o cloro não foi detectado nas amostras reduzidas segundo análises de TGA e Emissão de Raio-X. Quanto ao método CSR, a temperatura de redução aplicada nos catalisadores impregnados é suficiente para a obtenção de toda a parcela de promotor na sua forma metálica, formando somente liga na superfície catalítica, segundo dados de literatura e análise de TPR. Este dado enfatiza a aplicabilidade deste método na obtenção de ligas quantitativas em condições brandas de temperatura.

As condições de preparação do catalisador obtido por CSR, asseguram a permanência de grupamentos orgânicos na superfície catalítica, de acordo com estudos similares da literatura e resultados catalíticos obtidos por diferentes catalisadores preparados por este método.

Por outro lado, todos os métodos mostraram-se eficientes na obtenção de estruturas que não geram um efeito competitivo de adsorção do Citral quanto às suas diversas duplas ligações, conduzindo assim a elevado nível de seletividade em qualquer período de reação estudado.

O catalisador Rh-Sn/SiO₂ preparado por co-impregnação apresentou maior atividade catalítica em relação aos preparados pelos outros métodos. Já aquele preparado por CSR se mostrou sensivelmente mais seletivo.

A hidrogenação do grupo carbonila do Citral parece estar vinculada a efeitos do tipo geométrico relativos à segregação do promotor empregado e coordenação dos sítios formados, a efeitos estéricos no que se refere à orientação imposta, quanto à adsorção do substrato, pelos grupamentos orgânicos do catalisador preparado por CSR, e ainda um efeito eletrônico gerado pela interação entre os metais na liga, considerando esta como

cataliticamente ativa e por fim o efeito eletrônico gerado pelo Sn nos agregados bimetálicos formados pelos métodos empregados.

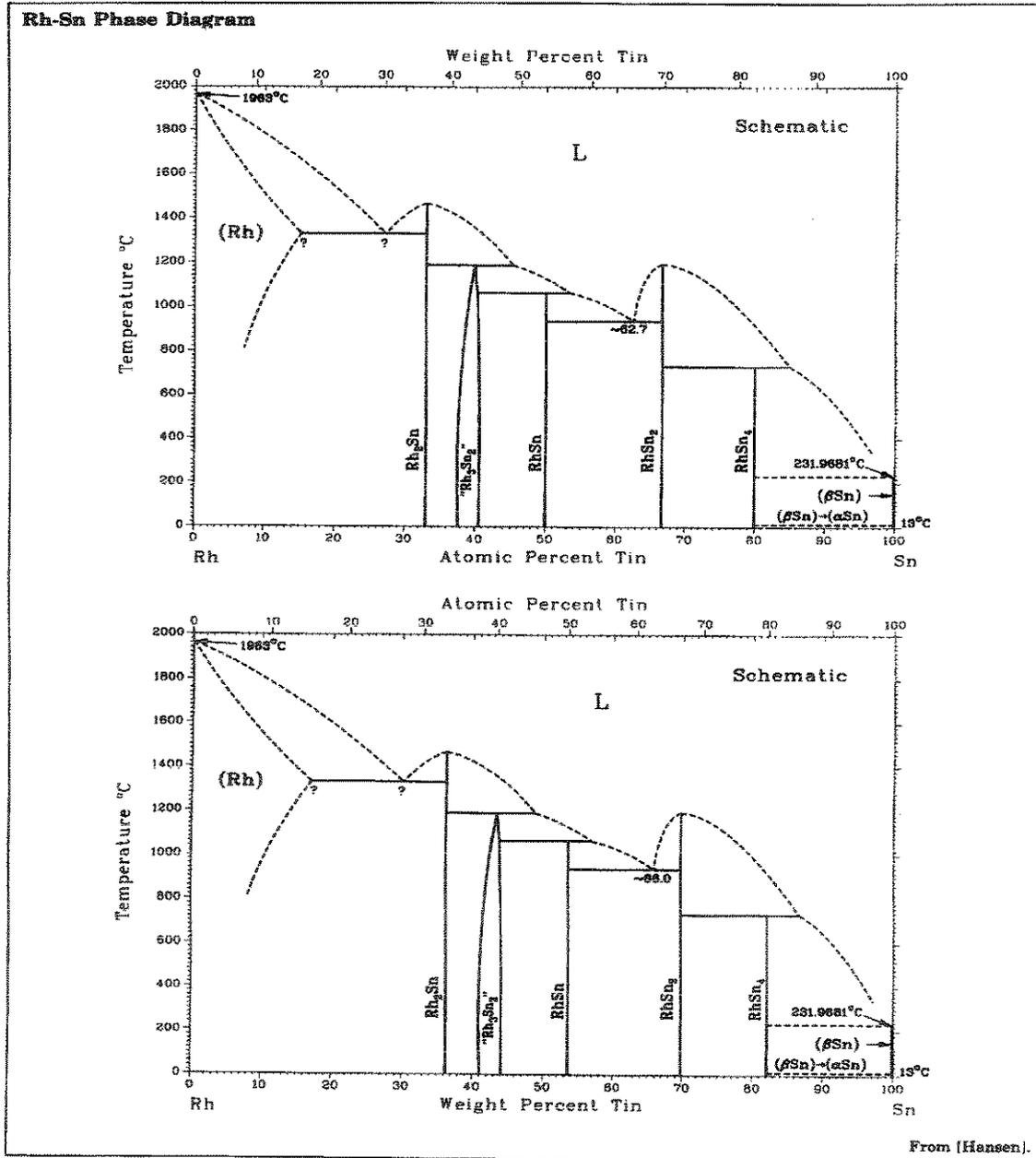
O efeito eletrônico gerado na superfície pelo Sn de caráter ácido, obtido por CSR e pela liga formada pelos métodos de impregnação, ou pelo Sn catiônico obtido por co-impregnação e impregnação sucessiva, parece preponderar sobre o efeito estérico gerado pelo método CSR. O efeito geométrico, principalmente quanto à localização dos átomos de Sn, também se apresenta de maneira fundamental para a obtenção de alta seletividade aos álcoois bi-insaturados.

De acordo com os resultados de atividade e seletividade alcançados, o método de preparação via co-impregnação se mostra laboratorial e industrialmente mais viável, visto ainda sua metodologia ser mais simples e menos onerosa, além de envolver uma menor quantidade de rejeitos químicos durante sua preparação. Assim, a não observância até o presente momento de outros trabalhos relativos a este sistema, quanto a este método de preparação, torna este trabalho de importante contribuição no sentido de qualificar a co-impregnação como método adequado para preparação de catalisadores multimetálicos na investigação da hidrogenação seletiva do Citral.

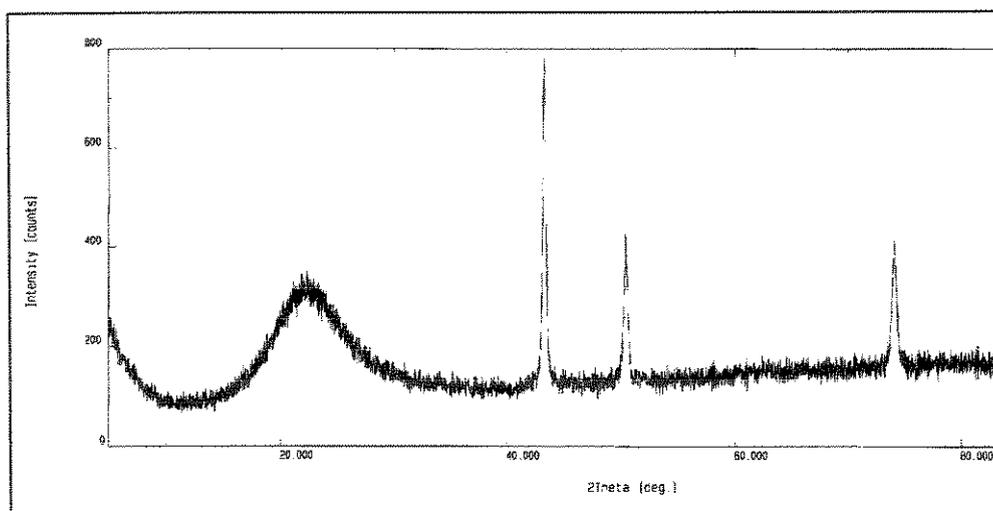
SUGESTÕES

A preparação de espécies através do método CSR de maneira a impor na superfície a ausência de fragmentos orgânicos, se apresenta como sugestão a posterior trabalho, com vistas à exploração do efeito de diferentes composições de ligas neste sistema. Para tal, diferentes razões entre o Rh e o complexo organoestânico devem ser empregadas. Ainda neste contexto, a obtenção de ligas através da redução de precursores a temperaturas acima de 500°C, para espécies obtidas por co-impregnação, também se faz sugestivo.

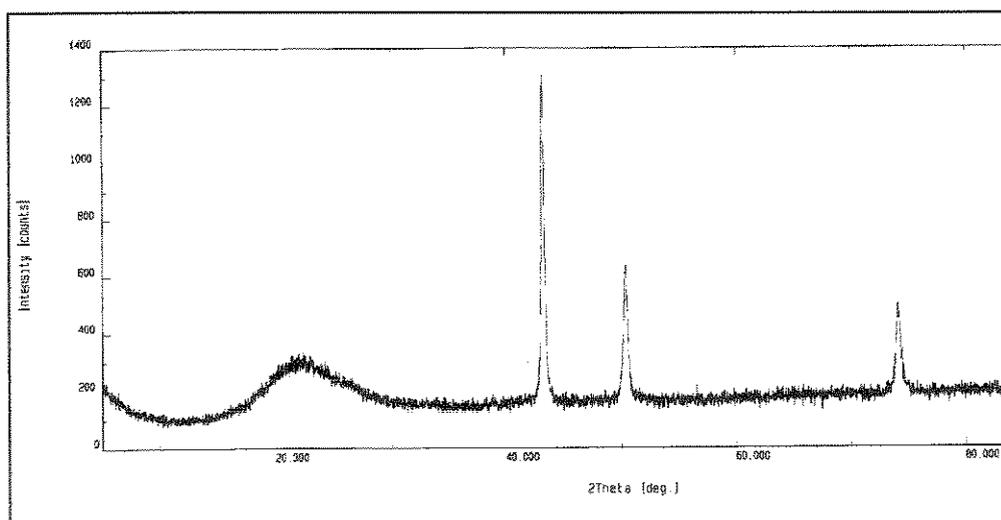
ANEXO 1- Diagrama de Fase do Sistema Rh-Sn



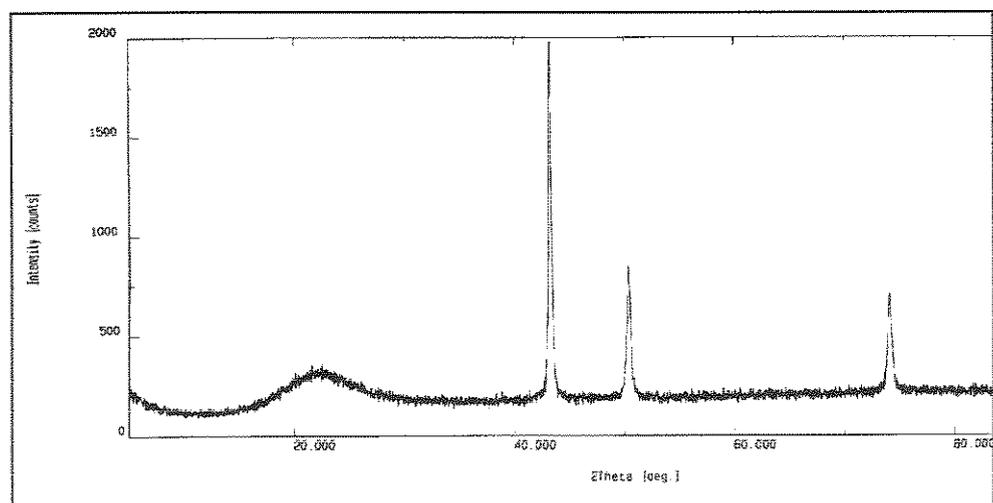
ANEXO 2- Espectros de Difração de Raio-X (XRD)



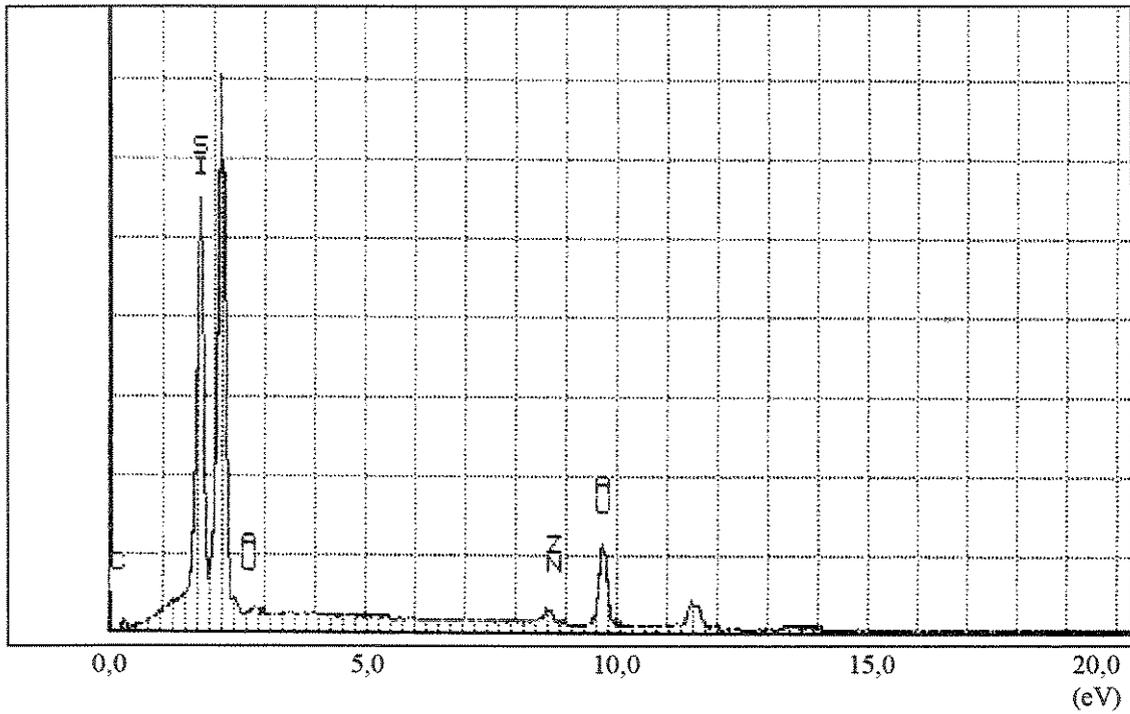
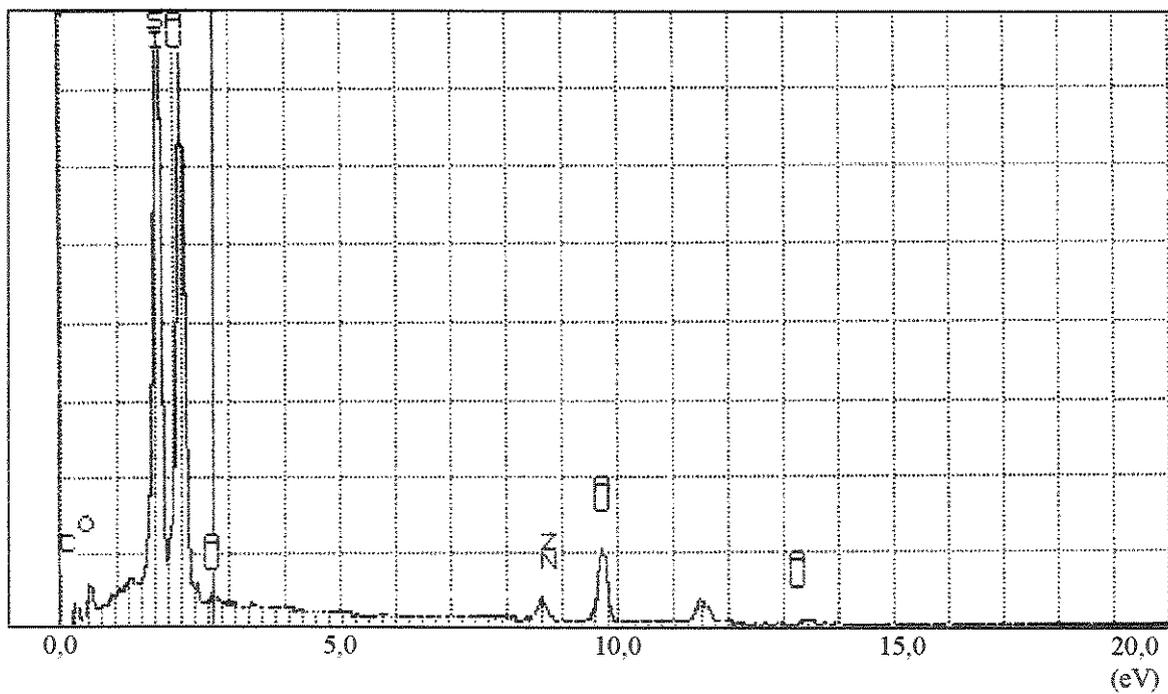
A.2.1- Difratoograma do suporte (Sílica)



A.2.2- Difratoograma do catalisador bimetálico preparado por co-impregnação



A.2.3- Difratoograma do catalisador bimetálico preparado por impregnação sucessiva

ANEXO 3.- Espectros de Emissão de Raio-X**A.3.1.- Espectro do Catalisador Rh/SiO₂****A.3.2.- Espectro do catalisador Rh-Sn/SiO₂**

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aramendia M., Borau V., Jimenez C., Marinas J., Porras A. e Urbano F., *J.Catal.*, 172, 46(1997).
- Borer A. e Prins R., *J. Catal.*, 144, 439(1993)
- Buffon R., Schuchardt U. e Abras A. *J.Chem.Soc.,Faraday Trans*, 91(19), 3511(1995).
- Burch R., *J.Catal.*, 71, 348(1981).
- Burns D., Townshend A., Carter A. *Inorganic Reaction Chemistry*. Vol 2, part b, New York. 1981. pg.341,356 e 456.
- Burke Y., Stark M., Roach S., Sen S. e Crowell P. *Lipids*, 321, 51(1997).
- Candy J., Mansour A., Ferretti A., Mabilon G., Bournonville J., Basset J. e Martino G., *J. Catal.*, 112, 210(1988).
- Candy J. Didillon B., Smith E., Shay T. e Basset J. *J. Mol. Catal*, 86, 79(1994).
- Cerveny L. e Kluson P., *Appl. Catal.A:General*, 128, 13(1995).
- Coq B., Goursot A., Tazi T., Figuéras F. e Salahub D. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1485(1991).
- Coq B., Kumbhar P., Moreau C. e Warawdekar M. *J. Mol. Catal.*, 85, 215(1993).
- Cortright R. e Dumesic J., *Appl. Catal.A:General*, 129, 101(1995).
- Delannay F., *Characterization of heterogêneous catalysts*, ed. Dekker, New York, 176(1994).
- Didillon B., Houtman C., Shay T., Candy J. e Basset J. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 9380(1993).
- Didillon B., Mansour A., Candy J., Bournonville J. e Basset J. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, ed. Elsevier, Amsterdam, 137(1991).
- Ferretti O., Pauli L., Candy J., Mabilon G. e Bournonville J. *Preparation of Catalysts IV*. ed. Amsterdam, Elsevier 713(1987).
- Ferretti O., Bournonville J., Mabilon G., Martino G., Candy J. e Basset J. *J. Mol. Catal.*, 67, 283(1991).

- Ferretti O , Candy J., Basset, Lucas C., Didillon B. e Peltier F. *J. Mol. Catal.A*, 103, 125(1995).
- Galvano S., Neri G., Pietropaolo R., Donato A. e Pietropaolo D. *J. Mol. Catal.*, 49, 223(1989).
- Galvano S., Neri G., Pietropaolo R., Donato A. e Capannelli G. *J. Molec. Catal*,78, 227-236 (1993)
- Galvano S., Neri G., Pietropaolo R. *Catal. Lett.*, 18, 349-55(1993,b).
- Galvano S., Milone C., Neri G., Pietropaolo R. e Donato A *Catal. Lett.* 17, 55-61(1993,c).
- Giroir-Fendler *et al. Catal. Lett.*, 5, 175(1990)
- Hubaut R. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 46, 25(1992).
- Hugues V e McNicol B., *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.*, 1-75, 2165(1979)
- Kluson P.e Cerveny L. *Appl. Catal. A: General.* 128, 13(1995).
- Kim *et al.*, *J. Food Sci.*,60, 1364.(1995).
- Kwan R., Yu S., Hildebrandt L. e Elson C. *Faseb Journal*, 61,391 (1992).
- Liabastre A. e Orr C. *Colloid Interface Sci.*, 64, 1(1978).
- Malet P., e Caballero A. *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.* 84, 2369(1988).
- Marinelli T., Nabuurs S. e Ponec V. *J. Catal.* 151, 431(1995).
- Meitzner G., Via H., Lytle F., Fung S. e Sinfelt J. *J.Phys. Chem.*, 92, 2925(1988)
- Moulijn J. *Catal. Today*, 11,1 (1991).
- Neri G., Mercadante L., Donato A., Milone C. e Visco A. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 60, 83-88 (1994).
- Neri G., Mercadante L., Pietropaolo R. e Galvano S., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 108, 41-50 (1996).
- Nishiyama S., Kubota T., Kimura K., Tsuruya S. e Masai M. *J. Molec. Catal. A: Chemical* 120 (1997) L17- L22.
- Poltarzewski Z., Galvano S., Pietropaolo R. e Staiti P. *J. Catal.*, 102, 190(1986),
- Ponec V. *Appl. Catal. A: General*, 149, 27(1997).
- Rajadhyaksha R. e Karwa S., *Chem. Eng. Science*, 41, 1765(1986)

- Richard D. *Catal. Lett.*, 3, 53(1989).
- Sales E., *Tese de Doutorado*, UNICAMP (1996).
- Satagopan V. e Chandalia S.B. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 59, 253(1994).
- Sierra M., Ruiz J., Proietti M. e Blasco J. *J. Molec. Catal. A: Chemical*. 96, 75(1995).
- Somorjai G. *Catal. Lett.*, 34, 11 (1995).
- Tomishige K., Asakura K. e Iwasawa Y. *J. Catal.*, 149, 70(1994)
- Völter J. e Lieske H. *J. Catal.*, 90, 96(1984).
- Vogel, A.I. *Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*, fifth edition, Longman, London(1979).
- Yoshikawa e Iwasawa, *J. Mol. Catal. A*, 115(1995)
- Zuckerman H., in *chemical mössbauer spectroscopy*, R.H. Herber(Ed), Plenum, New York, 267(1984).

ABSTRACT

Citral, a member of α,β unsaturated aldehydes, is able by hydrogenation, to lead to an extensive number of products, like geraniol and nerol. They are important compounds in the field of fine chemicals, particularly in the cosmetics industry. More recently, geraniol has also been outlined in the pharmaceutical industry, where it has been successfully used in tumor research and as a bactericidal agent.

In this work, the selective hydrogenation of Citral has been studied over Rh-Sn/SiO₂. The catalysts have been prepared by using the controlled surface reaction (CSR) technique, co-impregnation and successive methods. Apart from the former, the other methods, as far as it has been known, have ever not been found in the literature for this system. The addition of tin as a promoter by means of its salt precursor or its organometallic complex rose the Rh/SiO₂ catalyst selectivity to unsaturated alcohols, geraniol and nerol, with a sharp drop in activity. The catalysts prepared by CSR showed a high selectivity to unsaturated alcohols. It has been attributed mainly to the tin acid character and the presence of alkyl fragments on the catalyst metal surface. The catalyst prepared by successive impregnation, in which the promoter was formerly added, did not show a good selectivity to the desired products as that reached by the others. The promising results obtained by the co-impregnated catalyst suggest a large interaction between the metals on the catalyst surface. Furthermore, the presence of the promoter in its acid character can be claimed as responsible for its performance.

In order to support the discussion, characterization techniques such as Temperature Programmed Reduction, X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy have been used.