



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**HIDROGENAÇÃO SELETIVA DO ÁCIDO OLÉICO EM
CATALISADORES DE RUTÊNIO**

AUTORA: ONÉLIA APARECIDA ANDREO DOS SANTOS

ORIENTADOR: Prof. Dr. MÁRIO DE JESUS MENDES

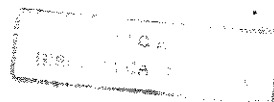
Tese de Doutorado submetida à Comissão de Pós-
Graduação da Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título
de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA

Fevereiro/1999

Campinas - São Paulo

Brasil

6715166



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	Sa59h
V.	Ex.
TOMBO B.	38326
PROG.	229/99
	☐ ☒
PRET.	R\$ 11,00
DATA	11/08/99
N.º LPO	

CM-00125400-4

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

Sa59h

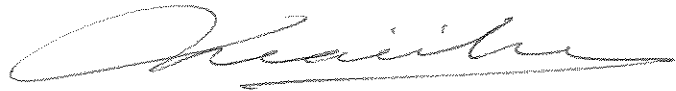
Santos, Onélia Aparecida Andreo dos
Hidrogenação seletiva do ácido oléico em catalisadores
de rutênio. / Onélia Aparecida Andreo dos Santos.--
Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Mário de Jesus Mendes.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Ácidos graxos. 3. Catalisadores
do grupo da platina. 4. Catalisadores de metal. I. Mendes,
Mário de Jesus. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Inêlia Aparecida Andrus dos Santos e aprovada pela Comissão Julgadora em 19 de fevereiro de 1999.



Prof. Dr. Márcio de Jesus Mendes
Orientador

A Mariana, Rodrigo e Bárbara,

com muito amor.

Ao meu querido Osvaldo,

pelos momentos afastados.

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTOS

À **Deus** por permitir que eu chegasse até aqui.

À **UEM** e à **UNICAMP**, pela oportunidade de realizar este curso.

Ao Prof. Dr. **Mário de Jesus Mendes**, meu orientador e amigo, o meu sincero agradecimento pela sua dedicada e paciente orientação, pelo conhecimento transmitido e contínuo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^ª Dr^ª **Creusa Maieru Macedo Costa** do Departamento de Química da UEM pela sua valiosa ajuda, pelo incentivo e apoio profissional e por sua importante colaboração nos trabalhos de síntese dos catalisadores sol-gel realizados em seu laboratório.

À Prof^ª Dr^ª **Elizabete Jordão** pelo interesse com o qual acompanhou o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^ª Dr^ª **Gisela Maria Zanim** do Departamento de Engenharia Química da UEM, pelo apoio e valiosa colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^ª Dr^ª **Anita Joselyne Massaioli** do Instituto de Química da UNICAMP, por sua importante colaboração nos trabalhos de derivação dos ácidos e álcoois graxos realizados em seu laboratório.

À Prof^ª **Clara Tanaka** do Departamento de Química da UEM pelo incentivo, dedicação, apoio profissional e colaboração nos trabalhos de derivação dos álcoois e ácidos graxos.

Ao Prof. Dr. **Yoshitaka Gushikem** do Instituto de Química da UNICAMP pela autorização do uso do equipamento de Medida de Área Superficial.

Ao Prof. Dr. **Flávio Faria de Moraes**, do Departamento de Engenharia Química da UEM, pela valiosa ajuda, apoio e dedicação.

À **Lourdes, Cláudio e Regina**, pelo apoio, paciência, estímulo e valiosa colaboração no desenvolvimento deste trabalho;

Agradecimentos

Aos professores Dr^a **Creusa Maieru Macedo Costa**, Dr^a **Heloise de Oliveira Pastore**, Dr. **Renato Sprung** e Dr^a **Elizabete Jordão**, por sua participação como membro da banca examinadora.

Aos professores Dr^a **Teresa Massako Kakuta Ravagnani** (DESQ/UNICAMP) e Dr. **Gustavo Paim Valença** (DEPQ/UNICAMP), por sua colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá-DEQ/UEM, pela liberação concedida.

Aos amigos professores do **DEQ**, que pacientemente permitiram a conclusão deste trabalho.

À Técnica **Clarisse Amorim** do DEQ/UEM pela realização das análises de Medida de Área Superficial Específica.

Ao meu grande amigo e companheiro de todas as horas **Sandro Pioli Zella**, do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos - DESQ/UNICAMP

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

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

À Pró Reitoria de Pós-Graduação da UEM (PPG/UEM) pelo apoio e pela atenção com a qual acompanhou o meu afastamento para o desenvolvimento deste trabalho.

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

Aos meus pais, sempre presentes.

À minha família, com muito amor e carinho!

Finalmente, a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	página
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE FIGURAS	vii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
 CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	 1
 CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 4
2.1 - A HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO	4
2.2 - HIDROGENAÇÃO DA LIGAÇÃO C=C	6
2.2.1 - Catalisadores Monometálicos	6
2.2.2 - Mecanismo da Reação	7
2.2.3 - Efeito de Aditivos	15
2.2.3.1 - Efeito da Adição de Sn	16
2.2.3.2 - Efeito de Outros Aditivos	25
2.2.4 - Efeito do Suporte	28
2.3 - HIDROGENAÇÃO DA LIGAÇÃO C=O	35
2.3.1 - Catalisadores Monometálicos	35
2.3.2 - Mecanismo da Reação	36
2.3.3 - Efeito de Aditivos	39
2.3.4 - Efeito do suporte	41
2.4 - HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS POLIFUNCIONAIS (ALDEÍDOS α,β -INSATURADOS)	45

2.4.1 - Catalisadores Monometálicos	46
2.4.2 - Efeito de Aditivos	48
2.4.3 - Efeito do Suporte	53
2.5 - HIDROGENAÇÃO DE ÉSTERES E ÁCIDOS GRAXOS	57
2.5.1 - Hidrogenação dos Ácidos Carboxílicos e dos seus Ésteres pelo Hidreto de Alumínio Lítio	58
2.5.2 - Hidrogenação dos Ácidos Carboxílicos e dos seus Ésteres em Presença de Óxidos Metálicos	59
2.5.3 - Hidrogenação dos Ácidos Graxos e dos seus Ésteres por Catalisadores Metálicos.	62
2.5.3.1 - Efeito do Suporte	67
2.6 - CATALISADORES SOL-GEL	69
2.6.1 - O Método Sol-Gel	70
2.6.2 - Aplicações do Método Sol-Gel	79
2.7 - CONCLUSÕES PARCIAIS	82
 CAPÍTULO 3 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	 84
3.1 - CATALISADORES PREPARADOS PELO MÉTODO SOL-GEL	86
3.1.1 - Materiais	86
3.1.2 - Métodos	87
3.2 - CATALISADORES SUPORTADOS PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO	96
3.2.1 - Materiais	97
3.2.2 - Métodos	97
3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	102

3.3.1 - Determinação da Área Superficial Específica (Método B.E.T.)	102
3.3.2 - Análise Termogravimétrica - TGA	106
3.3.3 - Redução à Temperatura Programada - TPR	112
3.3.3.1 - TPR dos Catalisadores Sol-Gel	114
3.3.3.2 - TPR dos Catalisadores Ru-Sn Suportados em TiO ₂ .	123
3.3.4 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	123
3.3.4.1 - Catalisadores Sol-Gel	124
3.3.4.2 - Catalisadores Suportados	129
3.4 - RESUMO DO CAPÍTULO	132
 CAPÍTULO 4 - TESTES CATALÍTICOS	 135
 4.1 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	 135
4.2 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	139
4.2.1 - Calibração	140
4.2.2 - Derivação dos Ácidos Graxos - Esterificação	142
4.2.3 - Derivação dos Álcoois Graxos - Acetilação	144
4.3 - EXPRESSÕES USADAS NA APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	146
4.4 - DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	148
4.5 - RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS COM	
- CATALISADORES SOL-GEL	151
4.5.1 - Catalisador Monometálico Ru/Al ₂ O ₃	151
4.5.2 - Catalisadores Bimetálicos Ru-Sn/Al ₂ O ₃	154
4.5.2.1 - Efeito da Temperatura de Calcinação	158
4.5.2.2 - Efeito da Temperatura de Redução do Catalisador	160
4.5.3 - Catalisadores Bimetálicos Ru-Fe/Al ₂ O ₃	160

4.6 - RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS COM	
- CATALISADORES SUPORTADOS EM TiO ₂	164
4.6.1 - Catalisador Monometálico Ru/TiO ₂	164
4.6.2 - Catalisador Bimetálico Ru-Sn/TiO ₂	167
4.6.2.1 - Efeito da Temperatura de Redução do Catalisador	170
4.6.3 - Catalisador Suportado Pt/TiO ₂	170
4.7 - HIDROGENAÇÃO DO OLEATO DE METILA	174
4.8 - RESUMO DO CAPÍTULO	176
 CAPÍTULO 5 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	 178
 CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 182

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

Número	Título	Página
2.1	Coeficientes de Adsorção Relativos das Olefinas em Catalisadores de Pt.	15
2.2	Modos de Adsorção das Cetonas na Superfície da Pt/SiO ₂ .	39
2.3	Hidrogenação da Acetona na Presença de Pt Suportada.	42
2.4	Influência do Suporte TiO ₂ -Hidrogenação em Fase Líquida na Presença de Ru.	44
2.5	Hidrogenação do Cinamaldeído na Presença de Metais do Grupo Platínico Suportados em Carvão (C) e em Grafite (G)	47
2.6	Atividade e Seletividade na Reação de Hidrogenação em Fase Gasosa do Crotonaldeído com Catalisadores de Pt.	54
2.7	Hidrogenação do Citronelal na Presença de Diferentes Suportes.	56
2.8	Hidrogenação do Oleato de Metila. Influência do Suporte em Sistemas RuSnB.	68
2.9	Efeito do Suporte no catalisador Ru-Sn no rendimento do CHDM.	69
2.10	Combinações de Alcóxidos Metálicos com os Solventes.	73
2.11	Área Superficial dos Catalisadores de 2%Ru-0,2%Cu-SiO ₂ , Preparados pelo Método da Mistura Química, usando Diferentes Álcoois como Solvente.	76
2.12	Área Superficial, Volume e Diâmetro Médio dos Poros para os Catalisadores SiO ₂ e Pt/SiO ₂ .	78
2.13	Área Superficial e Volume de Poros dos Catalisadores Preparados pelo Método Sol-Gel.	79
2.14	Influência do Método de Preparação na Hidrogenação do Ácido Oléico.	80
2.15	Hidrogenação do Oleato de Metila na Presença de Ru-Sn/Al ₂ O ₃ -Influência do Método de Preparação.	82

3.1	Composição Nominal dos Catalisadores Preparados pelo Método Sol-Gel.	85
3.2	Composição Nominal dos Catalisadores Preparados pelo da Impregnação.	85
3.3	Temperatura e Tempo de Redução dos Catalisadores Preparados pelo Método Sol-Gel.	95
3.4	Temperatura e Tempo de Redução dos Catalisadores Suportados em TiO ₂ .	102
3.5	Área Superficial Específica da Alumina e dos Catalisadores Sol-Gel ($\pm 10\%$).	104
3.6	Área Superficial Específica do Suporte e Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio ($\pm 10\%$).	105
4.1	Relação entre Quantidade de Amostra e Reagente	144
4.2	Condições Experimentais Usadas nos Testes Catalíticos.	151
4.3	Resultados dos Testes Catalíticos (X = 60%).	177

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS

Número	Título	página
2.1	Esquema da Hidrogenação do Ácido Oléico.	5
2.2	Mecanismo da Hidrogenação de Substratos Olefinicos Proposto por Horiuti-Polanyi.	8
2.3	Mecanismo Horiuti-Polanyi para a Hidrogenação Substratos Orgânicos Insaturados-Isomerização.	9
2.4	Estrutura do Etileno na Superfície da Platina.	10
2.5	Mecanismo Proposto para a Hidrogenação do Etileno na Superfície da Pt(111).	11
2.6	Possível Mecanismo para a Hidrogenação do Isobuteno na Pt(111).	13
2.7	Modelo para a Dinâmica Estrutural das Partículas de FeRh/Grafite em Função da Oxidação/Redução.	27
2.8	Mecanismo Horiuti-Polanyi-Hidrogenação da Cetona.	37
2.9	Outros Possíveis Modos de Adsorção da Ligação C=O.	37
2.10	Mecanismo para a Hidrogenação da Ligação C=O	38
2.11	Modelo Proposto para a Hidrogenação do Grupo Carbonila da Acetona em Metais Suportados em TiO ₂ .	43
2.12	Modelo de Sítio Interfacial para a Ativação das Ligações Carbonilas em Catalisadores de Pt/Titânia Usando como Exemplo o Crotonaldeído: (●) Cátions Ti ³⁺ ; (□) Vacância de Oxigênio	43
2.13	Esquema da Reação da Hidrogenação de Aldeídos α,β -Insaturados.	46
2.14	Esquema Representativo da Ativação da Ligação C=O por Átomos de Ferro na superfície da Platina.	49
2.15	Mecanismo da Hidrogenação do Grupo Carbonila pelo Hidreto de Alumínio Lítio	58

2.16	Mecanismo de MARS e VAM KREVELEN para a Hidrogenação do Ácido Benzoico a Benzaldeído sobre Óxidos Metálicos.	60
2.17	Seletividade Máxima a Aldeído em Função da Força de Ligação Óxido-Metal na Hidrogenação do Ácido Acético.	61
2.18	Mecanismo de MARS e VAM KREVELEN Proposto por PESTMAN <i>et al.</i> (1997) para a Hidrogenação do Ácido Acético sobre Óxidos Metálicos	62
2.19	Seletividade Máxima a Acetaldeído em Função da Força de Ligação do Óxido	64
2.20	Mecanismo da Hidrogenação do Ácido Acético a Acetaldeído sobre Sistemas Pt/óxido.	64
2.21	Mecanismo da Hidrogenação do Oleato de Metila a Álcool Insaturado sobre Ru-Sn-B/Al ₂ O ₃ .	67
2.22	Procedimento de Preparação dos Catalisadores pelo Método da Mistura Química.	71
2.23	Provável Estrutura do Coágulo.	75
3.1	Perfil de TGA/DTGA do Precursor Hidratado 2% Ru-4,7% Sn/Al ₂ O ₃ em Atmosfera de Nitrogênio.	108
3.2	Perfil de TGA/DTGA do Precursor Hidratado 2% Ru-4,7% Sn/Al ₂ O ₃ em Atmosfera de Ar Sintético.	108
3.3	Perfil de TGA/DTGA do Precursor Hidratado 2% Ru-4,7% Sn/TiO ₂ em Atmosfera de Nitrogênio.	109
3.4	Perfil de TGA/DTGA do Precursor Hidratado 2% Ru-4,7% Sn/TiO ₂ em Atmosfera de Ar Sintético.	109
3.5	Montagem Esquemática do Sistema TPR.	114
3.6	Perfis de TPR dos Catalisadores Ru, Ru-Sn, Sn e Alumina Preparados pelo Método Sol-Gel, Calcinados a 450°C por 4 horas em Atmosfera Oxidante (Ar sintético).	115

3.7	Perfis de TPR dos Catalisadores Fe e Ru-Fe Preparados pelo Método Sol-Gel, Calcinados a 450°C por 4 horas em Atmosfera Oxidante (Ar sintético).	120
3.8	Perfis de TPR dos Catalisadores Ru, Ru-Sn, Preparados pelo Método Sol-Gel, Calcinados a 800°C por 4 horas em Atmosfera Oxidante (Ar Sintético).	122
3.9	Perfis de TPR dos Catalisadores Ru e Ru-Sn Suportados em TiO ₂ , Calcinados a 400°C por 4 horas em Atmosfera Oxidante (Ar sintético).	124
3.10	Micrografia do Catalisador 2%Ru/Al ₂ O ₃ sol-gel, aumento de 200 vezes.	125
3.11	Micrografia do Catalisador 2%Ru/Al ₂ O ₃ sol-gel, aumento de 1500 vezes.	126
3.12a	Micrografia do Catalisador 2%Ru/Al ₂ O ₃ sol-gel, aumento de 8000 vezes.	126
3.12b	Micrografia do Catalisador 2%Ru/Al ₂ O ₃ sol-gel, aumento de 8000 vezes.	127
3.13	Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/Al ₂ O ₃ sol-gel, aumento de 200 vezes.	127
3.14	Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/Al ₂ O ₃ sol-gel, aumento de 1500 vezes.	128
3.15	Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/Al ₂ O ₃ sol-gel, aumento de 8000 vezes.	128
3.16	Micrografia do Catalisador 2%Ru/TiO ₂ , aumento de 200 vezes.	129
3.17	Micrografia do Catalisador 2%Ru/TiO ₂ , aumento de 1500 vezes.	130
3.18	Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/TiO ₂ , aumento de 200 vezes.	130
3.19	Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/TiO ₂ , aumento de 1500 vezes.	131
3.20	Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/TiO ₂ , aumento de 8000 vezes.	131
4.1	Montagem Esquemática do Sistema Reacional.	136
4.2	Exemplo de um Resultado Típico de Análise Cromatográfica com Solução de Padrões Puros.	141
4.3	Resultado Típico de Análise Cromatográfica.	147
4.4	Variação da Pressão no Reservatório de Hidrogênio com o Tempo de Reação (Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Ru/Al ₂ O ₃)	149

4.5	Varição da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Ru/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 400°C/4h).	150
4.6	Varição da Pressão no Reservatório de Hidrogênio com o Tempo de Reação (Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru/Al ₂ O ₃)	152
4.7	Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 400°C/4h).	153
4.8	Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 400°C/4h).	153
4.9	Varição da Pressão no Reservatório de Hidrogênio com o Tempo de Reação (Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al ₂ O ₃)	154
4.10	Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 400°C/4h)	155
4.11	Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 400°C/4h)	155
4.12	Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 800°C/4h e Reduzido a 400°C/4h)	159
4.13	Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 800°C/4h e Reduzido a 400°C/4h)	159
4.14	Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Ru-11,7% Sn/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 800°C/4h e Reduzido a 400°C/4h)	161

4.15	Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Ru-11,7% Sn/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 800°C/4h e Reduzido a 400°C/4h).	161
4.16	Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 600°C/1h).	162
4.17	Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 600°C/1h).	162
4.18	Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-1,1% Fe/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 250°C/3h).	163
4.19	Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-1,1% Fe/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 250°C/3h).	163
4.20	Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-2,2% Fe/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 400°C/1h)	165
4.21	Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-2,2% Fe/Al ₂ O ₃ (Calcinado a 450°C/4h e Reduzido a 400°C/1h)	165
4.22	Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru/TiO ₂ (Calcinado a 400°C/4h e Reduzido a 250°C/4h)	166
4.23	Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru/TiO ₂ (Calcinado a 400°C/4h e Reduzido a 250°C/4h).	166
4.24	Variação da Pressão no Reservatório de Hidrogênio com o Tempo de Reação (Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO ₂)	168

- 4.25 Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4h e Reduzido a 400°C/4h). 169
- 4.26 Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4h e Reduzido a 400°C/4h). 169
- 4.27 Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂, Calcinado a 400°C/4h e Reduzido a 600°C/1h). 171
- 4.28 Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4h e Reduzido a 600°C/1h). 171
- 4.29 Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Pt/TiO₂ (não Calcinado e Reduzido a 180°C/1h). 172
- 4.30 Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Pt/TiO₂ (não Calcinado e Reduzido a 180°C/1h). 172
- 4.31 Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Pt/TiO₂ (não Calcinado e Reduzido a 180°C/1h) ($T_{\text{reação}} = 100^{\circ}\text{C}$). 173
- 4.32 Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Oleato de Metila sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4h e Reduzido a 400°C/4h). 175
- 4.33 Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Oleato de Metila sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4h e Reduzido a 400°C/4h). 175

RESUMO

RESUMO

Foram preparados pelo método da mistura química (sol-gel) catalisadores de rutênio-alumina, rutênio-estanho-alumina, e rutênio-ferro-alumina, e pelo método da impregnação catalisadores de rutênio, rutênio-estanho e platina suportados em dióxido de titânio, para uso na hidrogenação do ácido oléico, em fase líquida.

Os catalisadores preparados foram caracterizados por Medida de Área superficial (B.E.T.), Análise Termogravimétrica (TGA), Redução a Temperatura Programada (TPR) e Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os resultados da Análise Termogravimétrica mostram que os catalisadores sol-gel apresentam uma perda lenta e contínua de massa, por decomposição dos precursores e sobretudo dos resíduos orgânicos, até temperaturas de calcinação de cerca 900°C, enquanto que nos catalisadores suportados este processo de perda de massa termina a temperaturas muito mais baixas.

Os resultados da Medida da Área Superficial mostram que os catalisadores sol-gel calcinados apresentam áreas superficiais específicas da ordem de 400 m²/g. Já os catalisadores suportados em óxido de titânia, também calcinados, possuem áreas superficiais específicas baixas, da ordem de 15 m²/g, devidas à baixa porosidade do suporte. Estes resultados estão de acordo com dados da literatura, e são confirmados pelos resultados da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, segundo os quais os catalisadores sol-gel são formados por micropartículas (porosas) aglomeradas em macropartículas com dimensões da ordem de 30 µm e com uma estrutura macroporosa.

Os resultados dos testes de Redução a Temperatura Programada para os catalisadores sol-gel Ru-Sn-alumina calcinados a 450°C revelam um comportamento semelhante ao já documentado na literatura para catalisadores suportados com composição semelhante. Basicamente, observa-se a existência de uma forte interação do estanho com a alumina, com possível formação de aluminatos. A presença do rutênio facilita a redução do estanho, embora os resultados de TPR não permitam confirmar a presença ou não de Sn⁰ nos catalisadores reduzidos. Os resultados de TPR mostram ainda que a calcinação dos catalisadores sol-gel Ru-Sn a 800°C não só leva a uma eliminação dos resíduos orgânicos

mas também a uma reestruturação do catalisador. Ainda de acordo com os resultados de TPR pode-se concluir que nos catalisadores preparados pelo método sol-gel os óxidos de estanho e ferro apresentam uma estabilidade à redução superior à dos catalisadores suportados.

Os catalisadores preparados tiveram suas atividades e seletividades testadas na reação de hidrogenação do ácido oléico. Os testes catalíticos de hidrogenação foram efetuados em fase líquida sob pressão de 50 atm de hidrogênio e temperatura de 250°C, sendo o meio reacional constituído por uma solução do reagente ácido oléico num solvente aprótico (n-tetradecano). Foram ainda realizados testes exploratórios de hidrogenação do ácido oléico com um catalisador de platina suportado em titânia, e de hidrogenação do oleato de metila pelo catalisador 2%Ru-4,7%Sn suportado em TiO₂.

Os resultados dos testes cinéticos mostram que com os catalisadores monometálicos (catalisador sol-gel Ru-Al₂O₃ e catalisadores suportados Ru/TiO₂ e Pt/TiO₂) ocorre a hidrogenação preferencial da dupla ligação olefínica, C=C; a atividade destes catalisadores em relação à hidrogenação do grupo carboxílico é pequena, e não permite a formação de álcoois insaturados.

Os catalisadores sol-gel Ru-Fe-alumina, nas condições usadas, têm desempenhos muito semelhantes aos dos catalisadores monometálicos.

Com os catalisadores bimetálicos Ru-Sn (preparados quer pelo método sol-gel quer por impregnação sobre titânia), nas condições usadas, ocorrem três tipos diferentes de reações simultâneas: Reação de hidrogenação do dupla C=C; Reação de isomerização cis-trans da dupla C=C; Reação de hidrogenação do grupo carboxílico. Estes resultados revelam que a presença do estanho é determinante para a obtenção de álcoois insaturados (oleílico + elaidílico). Os catalisadores Ru-Sn suportados em TiO₂ têm um desempenho superior ao dos catalisadores Ru-Sn preparados pelo método sol-gel, tanto em termos de atividade global como em termos de seletividade a álcoois insaturados.

O desempenho dos catalisadores depende não só do método de preparação mas também das condições usadas na sua ativação (calcinação e redução).

ABSTRACT

ABSTRACT

Ruthenium-alumina, ruthenium-tin-alumina and ruthenium-iron-alumina catalysts, prepared by the complexing agent-assisted sol-gel (chemical mixing) method, and ruthenium, ruthenium-tin and platinum catalysts, supported on titanium dioxide, prepared by impregnation method, were used in the liquid phase hydrogenation of oleic acid.

The prepared catalysts were characterized by Surface Area Measurements (B.E.T.), Thermogravimetric Analysis (TGA), Temperature Programmed Reduction (TPR) and Scanning Eletronic Microscopy (SEM).

The results of the Thermogravimetric Analysis show that the sol-gel catalysts present a slow and continuous loss of mass, due to decomposition of the precursors and mainly of the organic residues. This loss of mass occurred until calcination temperatures of about 900°C, while that in the supported catalysts the loss of mass loss finished at lower temperatures.

The results of the surface area measurements showed that the sol-gel calcined catalysts present specific surface area of the order of 400 m²/g. However calcined catalysts supported on oxide titanium showed a lower specific surface areas (15 m²/g), due to the low porosity the support. These results are in accordance with results given in literature, and were confirmed by the results of the scanning electronic microscopy analysis, demonstrating that the sol-gel catalysts have a macroporous structure which is formed by microparticles (porous) agglomerated in macroparticles with size around of 30 µm.

The TPR results for the Ru-Sn-alumina sol-gel catalysts calcined at 450°C show a similar behavior to those already presented in literature for supported catalysts with similar composition. Basically, it is observed the existence of one strong interaction between tin and alumina, with possible formation of aluminates. The presence of the ruthenium make it easy the tin reduction, although the TPR results do not allow to confirm the presence of Sn⁰ in the reduced catalysts. The TPR results show that the calcination of Ru-Sn sol-gel catalysts at 800°C not only leads to the elimination of the organic residues but also to a reorganization of the catalysts structure. The TPR results allow concluded that in catalysts

prepared by sol-gel method the tin and iron oxides presents a stability to the reduction superior than supported catalysts.

The prepared catalysts had its activities and selectivities tested in the oleic acid hydrogenation. The catalytic tests of hydrogenation were carried out in liquid phase under hydrogen pressure of 5 MPa and 250°C. The reacting mixture consisted of oleic acid dissolved in a solvent aprotic (n-tetradecane).

Exploratory experimental tests of oleic acid hydrogenation with a platinum catalyst supported in titania and methyl oleate hydrogenation were carried out using 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂ catalyst.

The results of kinetic tests show that in the monometallic catalysts (Ru-Al₂O₃ sol-gel catalyst and Ru/TiO₂ and Pt/TiO₂ supported catalysts) a preferential hydrogenation of the olefinic double bond (C=C). The activity of these catalysts in relation to the hydrogenation of the carboxylic group is small, and thus do not allow the formation of unsaturated alcohols.

The Ru-Fe-alumina sol-gel catalysts, under tested conditions, have very similar performances to the monometallic catalysts.

With the Ru-Sn bimetallic catalysts (prepared either by the sol-gel method or by the impregnation on titania), in the used conditions, three different types of simultaneous reactions occur: hydrogenation of the olefinic double bond; cis-trans isomerization of the unsaturated carbon-carbon double bond; hydrogenation of the carboxylic group. These results reveal that the presence of tin is determinate to obtain the unsaturated alcohols (oleyl and elaidyl). The Ru-Sn/TiO₂ supported catalysts have better performance than Ru-Sn catalysts prepared by the sol-gel method, as compared in terms of the global activity or in terms of the selectivity to unsaturated alcohols.

The performance of the catalysts not only depends on the method of the preparation but also on the used conditions in their activation (calcination and reduction).

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

Os óleos vegetais são fontes de ácidos graxos ou dos seus ésteres metílicos, os quais apresentam cadeias saturadas ou cadeias com uma ou mais insaturações. Os ácidos graxos apresentam grande importância para a indústria química uma vez que podem ser utilizados para a obtenção de diferentes derivados, como por exemplo a obtenção de álcoois graxos, ou como uma alternativa energética na substituição total ou parcial do Diesel. A hidrogenação seletiva de ácidos graxos ou dos seus ésteres metílicos para formar álcoois graxos insaturados tornou-se um importante processo industrial.

Os álcoois graxos, tanto no limite detergente, C_{12} , como os de peso molecular superior, tornaram-se um material básico importante para muitas aplicações industriais como a manufatura de plasticidas e surfactantes. Em particular, o álcool oleílico é um importante produto químico para a manufatura de detergentes líquidos para serviços pesados, cosméticos, fármacos, plasticidas especiais e agentes antiespumantes. O álcool oleílico é normalmente produzido através da hidrogenação a altas pressões do ácido oléico, componente de gorduras e óleos vegetais, com catalisadores de óxido de cádmio-cromita-alumina e cromato de zinco (TANG *et al.*, 1993), ou sintetizado a partir de matérias primas oriundas da petroquímica.

A maioria dos catalisadores usados na hidrogenação de ácidos carboxílicos requerem altas pressões (200 a 300 atm) e altas temperaturas (250 a 300°C). Pressões muito altas são economicamente desfavoráveis para os processos industriais, e a temperaturas muito altas ocorre a formação de ésteres e hidrocarbonetos como subprodutos, diminuindo desse modo a seletividade para os álcoois. Portanto, os ácidos carboxílicos devem ser hidrogenados em condições de reação as mais brandas possível.

Por mais de 60 anos os álcoois graxos foram produzidos em escala industrial através da hidrogenação catalítica a altas pressões. Atualmente a produção comercial de álcoois graxos baseia-se em três processos alternativos, a saber:

- 1 - Hidrogenação de ácidos graxos ou seus ésteres metílicos a altas pressões;
- 2 - Síntese Ziegler;
- 3 - Síntese Oxo.

Os processos Ziegler e Oxo utilizam como matéria prima os produtos petroquímicos, com produção de álcoois sintéticos, enquanto a hidrogenação a alta pressão utiliza como matéria prima gorduras e óleos naturais obtendo-se como produtos os álcoois naturais. Nos Estados Unidos da América a maioria dos álcoois graxos produzidos é de origem petroquímica, enquanto na Europa 60% do volume total é obtido de gorduras e óleos naturais. No mundo, 60% do volume total de álcoois graxos produzidos é oriundo de matérias primas petroquímicas e 40% de gorduras e óleos naturais. As flutuações em disponibilidade e preço do óleo cru tem diminuído o desenvolvimento dos processos de produção de álcoois graxos fabricados de matérias-primas derivadas do petróleo, promovendo dessa forma o desenvolvimento de processos que utilizem os óleos e gorduras naturais, tais como o óleo de soja, como matérias-primas.

Por outro lado, observa-se pela literatura que, dependendo do método de preparação dos catalisadores, estes exibem diferentes atividades e seletividades (DESHPANDE *et al.*, 1990a). Alguns autores desenvolveram sistemas catalíticos, do tipo Ru-Sn ou Re-Sn, que reduzem seletivamente ácidos graxos a álcoois graxos, em condições moderadas de reação. Estes catalisadores, preparados pelo Método da Mistura Química, mostraram um comportamento diferente dos preparados por métodos convencionais, tais como impregnação e coprecipitação (CHEAH *et al.*, 1992; TANG *et al.*, 1993; NIWA *et al.*, 1986a,b e PICCIRILLI *et al.*, 1995). Além disso, o estanho, como aditivo, tem mostrado capacidade em preservar a dupla ligação olefínica do ácido graxo ou do éster metílico durante a hidrogenação, produzindo desta forma álcoois insaturados, tal como o álcool oleílico.

Apesar dos progressos feitos na hidrogenação de ácidos graxos saturados (YOSHINO *et al.*, 1990) e ésteres metílicos saturados e insaturados (NARASIMHAN *et al.*, 1989a,b e DESHPANDE *et al.*, 1990b) a álcoois saturados, a hidrogenação seletiva de ácidos graxos

insaturados, tais como o ácido oléico, aos correspondentes álcoois insaturados, em condições moderadas de reação, permanece ainda um desafio. Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores altamente seletivos para a obtenção de álcoois graxos a partir de óleos naturais, que operem a baixas pressões e temperaturas preservando a dupla ligação do ácido graxo a ser hidrogenado, é altamente desejável.

O presente trabalho tem por finalidade o desenvolvimento e avaliação de catalisadores heterogêneos, operando em sistema trifásico, que sejam ativos e seletivos para a hidrogenação do ácido oléico (ácido graxo) a álcool oleílico (9-octadecen-1-ol) (álcool graxo), e que operem em condições moderadas de reação.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - A HIDROGENAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO

Na indústria química, principalmente na química fina, é necessário realizar a hidrogenação seletiva de compostos orgânicos insaturados ou polinsaturados para a obtenção de produtos que requerem a formação seletiva de álcoois insaturados. Nesse sentido, o estudo da reação de hidrogenação de ácidos graxos ou seus ésteres metílicos para formar álcoois graxos insaturados é de grande interesse para a indústria, como visto na Introdução.

A hidrogenação catalítica seletiva do grupo $C=O$ em compostos insaturados é um problema difícil, porque a hidrogenação acontece preferencialmente na dupla ligação $C=C$. Isto é atribuído ao fato de que sua energia de ligação, 615 kJ/mol, é menor do que a energia de ligação do grupo $C=O$, que é de 715 kJ/mol (PAULING, 1967).

Com o objetivo de estudar a hidrogenação seletiva de compostos insaturados escolheu-se, neste trabalho, a reação de hidrogenação do ácido oléico. As possíveis reações que podem ocorrer durante a hidrogenação do ácido oléico são mostradas na **Figura 2.1**. As reações paralelas 1 e 2 ocorrem na primeira etapa da hidrogenação do ácido oléico. Os produtos das reações 1 e 2 podem ainda ser hidrogenados para álcool estearílico através das reações 3 e 4. As reações 5 e 6, reações de isomerização, também podem ocorrer durante a hidrogenação do ácido oléico. A hidrogenação do isômero (E), ou isômero trans, do ácido oléico, o ácido eláidico, acontece de modo similar. As reações 7 e 8 são as reações de hidrogenação da ligação $C=C$ e do grupo carboxílico, respectivamente. O álcool elaidílico, formado pela reação 8, pode ser ainda hidrogenado para formar álcool estearílico através da reação 9. Pode ocorrer também a super hidrogenação ("over-hydrogenation") com formação de hidrocarbonetos.

De acordo com a figura, observa-se que a hidrogenação do ácido oléico a álcool oléico é uma reação complexa e extremamente interessante do ponto de vista do desenvolvimento de catalisadores, dada a possibilidade da ocorrência simultânea da

hidrogenação da dupla $C=C$ e do grupo carboxílico ($-COOH$), produzindo o ácido esteárico e o álcool oleílico respectivamente e, de reações de isomerização cis-trans da ligação olefínica produzindo o ácido eláidico.

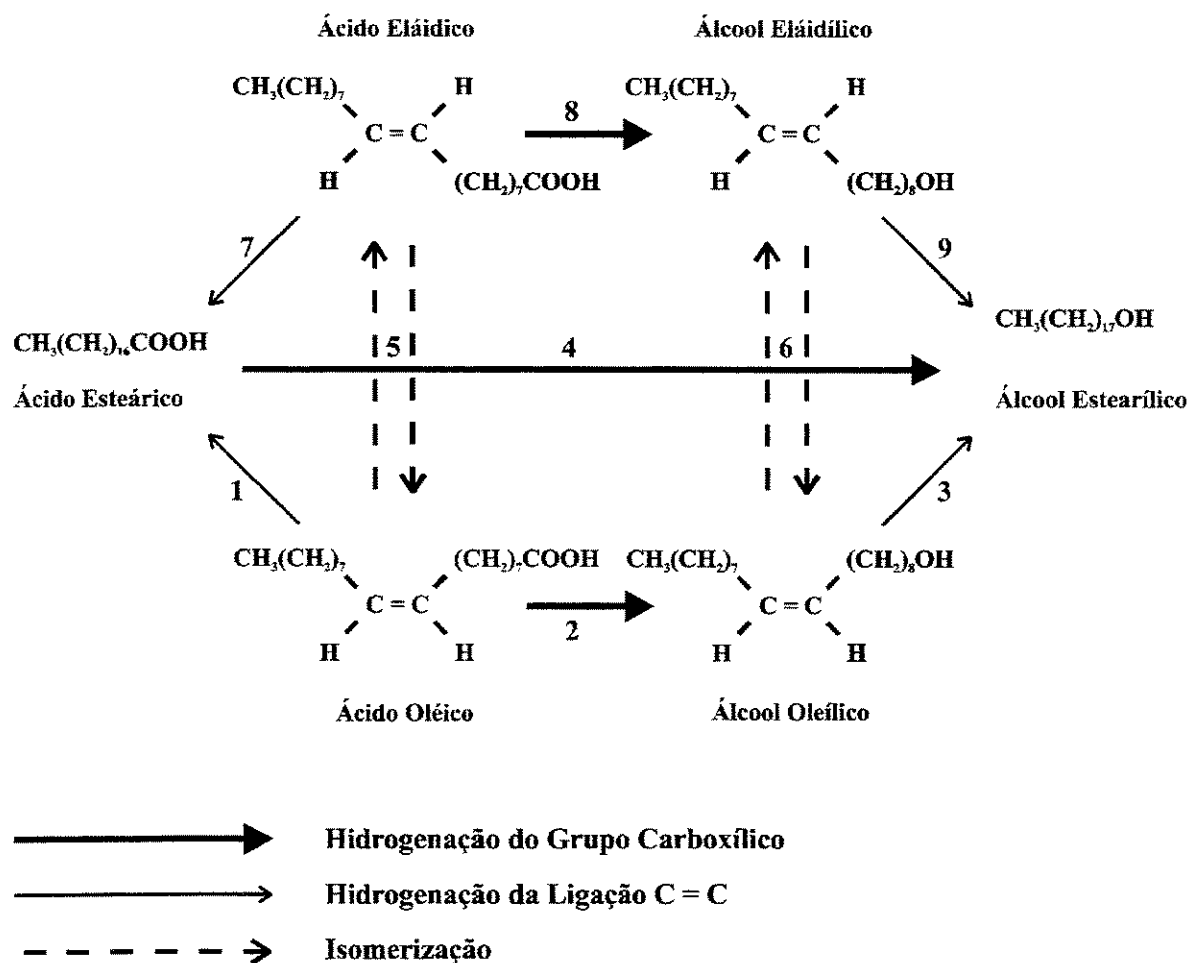


Figura 2.1 - Esquema da Hidrogenação do Ácido Oléico

Portanto, é importante desenvolver catalisadores, bem como determinar as condições adequadas de reação, que favoreçam a hidrogenação seletiva do grupo carboxílico e inibam as reações laterais, principalmente a isomerização, que conduz a uma baixa produção do álcool insaturado, neste caso o álcool oleílico.

Quando se utiliza catalisadores heterogêneos, diferentes fatores podem influenciar na hidrogenação preferencial de grupos funcionais tais como o grupo carbonila ($C=O$) e o grupo carboxílico ($COOH$), bem como a hidrogenação de ligações olefinicas ($C=C$). Entre eles pode-se destacar: i) estrutura eletrônica do metal; ii) efeitos geométricos; iii) grupos substituintes na molécula reagente; iv) solvente. A adição de elementos promotores, como por exemplo o ferro e o estanho, ao catalisador monometálico e a interação metal suporte podem afetar estes fatores modificando a atividade e a seletividade da fase metálica. Sendo o objetivo deste trabalho desenvolver e estudar catalisadores seletivos à hidrogenação do grupo carboxílico em compostos insaturados (ácido oléico), como já mencionado, o conhecimento da influência destes fatores na sua atividade e seletividade é extremamente importante do ponto de vista de melhorar o seu desempenho. Contudo, existe relativamente pouca informação sobre a hidrogenação catalítica de ácidos carboxílicos insaturados, principalmente a literatura que trata de catalisadores mais modernos. Por outro lado, existe uma grande quantidade de trabalhos sobre a hidrogenação seletiva de cetonas e de aldeídos, em particular aldeídos α,β -insaturados. Como as duas classes de substratos orgânicos apresentam pontos básicos em comum, compostos polifuncionais contendo a ligação dupla olefinica $C=C$ e a ligação $C=O$, a revisão bibliográfica, apresentada neste capítulo, tratará de aspectos relativos à hidrogenação de vários tipos de moléculas orgânicas: cetonas, aldeídos, aldeídos α,β -insaturados e ácidos carboxílicos, bem como moléculas que apresentam a ligação $C=C$ isolada, como por exemplo o etileno.

2.2 - HIDROGENAÇÃO DA LIGAÇÃO $C=C$

2.2.1 - Catalisadores Monometálicos

Os catalisadores universalmente usados nas reações de hidrogenação (ou redução) são os metais de transição do Grupo VIII (Pt, Ru, Ir, Os, Co, Rh, Ni, Pd), geralmente suportados em materiais como a alumina, a titânia, o carvão, o grafite, etc. Nestes metais a reatividade da ligação $C=C$ isolada é sempre alta. Moléculas insaturadas, tais como as olefinas, são adsorvidas de várias formas e com diferentes forças de adsorção na superfície

destes metais. Portanto, a reatividade da ligação isolada C=C está relacionada com sua força de adsorção na superfície dos metais. DELBECQ e SAUTET (1995) através de cálculos teóricos mostraram que nos metais a reatividade está relacionada com as diferenças de suas bandas-d; quanto mais larga a banda maior será a interação repulsiva com a ligação C=C e menor será a probabilidade de sua adsorção. A largura da banda-d aumenta na seguinte ordem $Os \approx Ir > Pt > Pd$ (GALLEZOT e RICHARD, 1998). Realmente, estudos experimentais mostram que o paládio é um excelente catalisador para a hidrogenação da dupla ligação C=C (RYLANDER, 1979).

2.2.2 - Mecanismo da Reação

Em substratos olefinicos a reação de hidrogenação em alguns catalisadores, ocorre seletivamente enquanto em outros é acompanhada de reações laterais, principalmente pela isomerização e algumas vezes também pela hidrogenólise. As causas da seletividade de catalisadores de hidrogenação, similarmente ao mecanismo das reações de hidrogenação e isomerização de olefinas são problemas complicados, os quais têm resistido a qualquer solução satisfatória. Estudos, (CERVENY e RUZICKA, 1981), mostram que as reações laterais, tais como migração da dupla ligação (alcenos de cadeia longa) ou isomerização cis-trans, ocorrem em catalisadores de ródio e paládio, enquanto em catalisadores de platina elas não são observadas em muitos casos. Estas reações laterais só ocorrem se quantidade suficiente de hidrogênio está presente na mistura reacional (parte do hidrogênio é irreversivelmente consumido pela hidrogenação). CERVENY e RUZICKA (1981) observaram em seus estudos sobre a hidrogenação catalítica de substratos olefinicos em fase líquida, nas quais tanto o suporte sozinho como o catalisador, em atmosfera inerte, não provocaram a ocorrência de reações laterais, enquanto que o hidrogênio em uma de suas formas participa diretamente do processo de isomerização. O fenômeno observado pode ser adequadamente explicado em termos do mecanismo da adição gradual das espécies de hidrogênio à dupla ligação, através do mecanismo proposto por Horiuti e Polanyi (Figura 2.2). As reações 1 e 2 representam a quimissorção do H_2 e da olefina na superfície do catalisador como um processo reversível. Na reação 2 a olefina é adsorvida (quimissorvida)

na superfície do metal através da ligação dupla carbono-carbono, com formação de uma espécie di- σ . As reações 3 e 4 descrevem a adição gradual das espécies de hidrogênio.

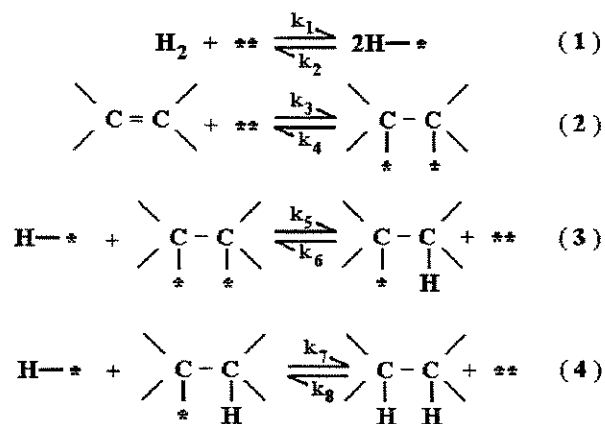


Figura 2.2 - Mecanismo da Hidrogenação de Substratos Olefínicos Proposto por Horiuti-Polanyi (CERVENY e RUZICKA, 1981).

Observa-se pela **Figura 2.2**, etapa 3, que a reação avança através de um estado parcialmente hidrogenado ou semi hidrogenado, formação da espécie monoadsorvida, que pode ser estabilizada através de diferentes caminhos (DRAGUEZ DE HAULT e DEMOULIN, 1984), a saber: i) no estado parcialmente hidrogenado acontece a adição de um segundo átomo de hidrogênio adsorvido na superfície. A dessorção resulta em uma molécula completamente hidrogenada, com formação de um alcano; ii) o hidrogênio H_a retorna para a superfície do metal e a molécula original é dessorvida; iii) o hidrogênio H_b retorna para a superfície do metal e a isomerização cis-trans é observada na molécula dessorvida; iv) o hidrogênio H_c ou H_d retorna para a superfície do metal e a troca da dupla ligação é observada na molécula dessorvida. A **Figura 2.3** mostra de maneira esquemática como acontece a estabilização e a isomerização da olefina monadsorvida.

Observa-se pelo esquema de reação proposto que a formação dos produtos de hidrogenação e de isomerização cis-trans ou da migração da dupla ligação são explicados em termos da formação do estado parcialmente hidrogenado e que estes processos acontecem no estado adsorvido. Portanto, as reações de hidrogenação e isomerização

acontecem no mesmo sítio catalítico, sendo o estado parcialmente hidrogenado a etapa determinante da reação, e a olefina adsorvida na superfície do catalisador considerada como uma espécie di- σ -ligada (CERVENY e RUZICKA, 1981).

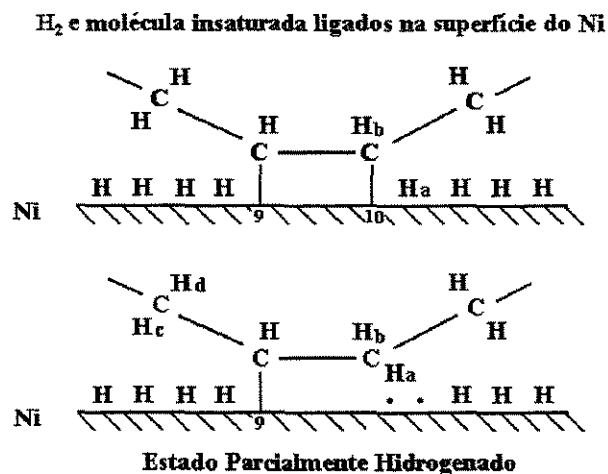


Figura 2.3 - Mecanismo Horiuti-Polanyi para a Hidrogenação Substratos Orgânicos Insaturados-Isomerização (DRAGUEZ DE HAULT e DEMOULIN, 1984).

O mecanismo proposto mostra que altas concentrações de hidrogênio dissolvido no meio reacional ou alta cobertura da superfície com hidrogênio resulta em uma rápida hidrogenação da dupla ligação. Baixas coberturas da superfície com hidrogênio favorecem a reação de isomerização (DRAGUEZ DE HAULT e DEMOULIN, 1984).

Recentemente, CREMER *et al.* (1996a) estudaram a reação de hidrogenação do etileno em fase gasosa na superfície da Pt(111) a 22°C e 0,132 atm de H₂ usando o método ótico não linear de geração de frequência total (“Sum Frequency Generation Spectra”)(SFGS) que permite obter espectros vibracionais da superfície *in situ* em condições de estado estacionário na presença de todos os reagentes e produtos envolvidos na reação. Os autores observaram a presença de três espécies adsorvidas na superfície do metal: as espécies de etileno di- σ -ligado, as de etileno π -ligado e etilidina (Figura 2.4).

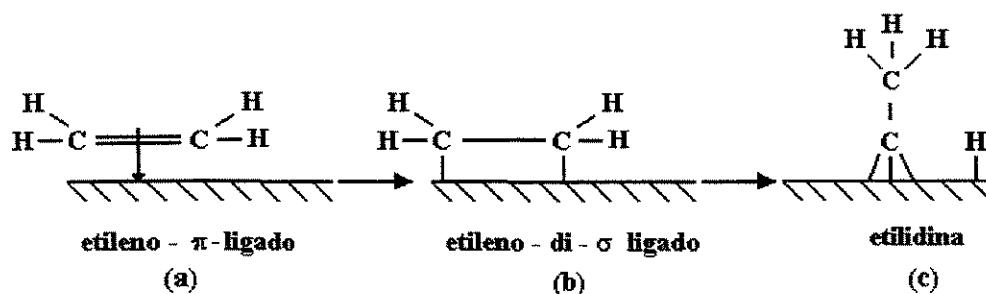


Figura 2.4 - Estrutura do Etileno na Superfície da Platina (CREMER *et al.*, 1996a).

CREMER *et al.* (1996a) propõem um modelo de reação para a hidrogenação do etileno com detalhes em escala molecular que amplia o modelo proposto por Horiuti e Polanyi baseados nas seguintes informações: i) ambas as espécies, etileno π -ligado (fisissorvido) e etileno di- σ -ligado (quimissorvido), estão presentes na superfície da platina, nas condições de reação estudada, quando o etileno está sendo hidrogenado para formar etano; ii) as espécies π -ligadas desaparecem da superfície do metal quando os reagentes são removidos; iii) a etilidina, previamente adsorvida na superfície da platina, bloqueia os sítios necessários para a adsorção do etileno di- σ -ligado. Resultados obtidos com LEED (Difração Difusa com Elétrons de Baixa Energia) mostram que tanto o etileno di- σ -ligado, quanto a etilidina, ocupam o mesmo sítio de adsorção (CREMER e SOMORJAI, 1995). A concentração das espécies de etileno di- σ -ligadas na superfície da Pt diminui com a presença da etilidina, contudo não ocorrem mudanças na taxa da reação; iv) a hidrogenação das espécies di- σ -ligadas é mais lenta do que a hidrogenação das espécies π -ligadas e desta forma a presença do etileno π -ligado no espectro vibracional (SFGS) é uma forte indicação que estas espécies sejam o intermediário chave na hidrogenação do etileno; v) as espécies etila só foram visíveis no espectro vibracional (SFGS) quando a pressão de hidrogênio foi alta (≈ 1 atm), demonstrando o alto grau de reversibilidade na incorporação do primeiro hidrogênio no etileno adsorvido. Os grupos etila podem facilmente sofrer a eliminação do hidreto β para formar o etileno di- σ -ligado e hidrogênio adsorvido; vi) a hidrogenação do etileno ocorre à mesma taxa na presença ou na ausência da etilidina indicando que esta espécie não está diretamente envolvida na reação de hidrogenação do etileno, mas se

comporta como uma espécie espectadora durante a reação. Portanto, a facilidade do hidrogênio e das espécies de etileno π -ligadas em serem adsorvidas na superfície da platina não deve ser afetada pela presença destas espécies na superfície do metal. A Figura 2.5 mostra o modelo de reação proposto.

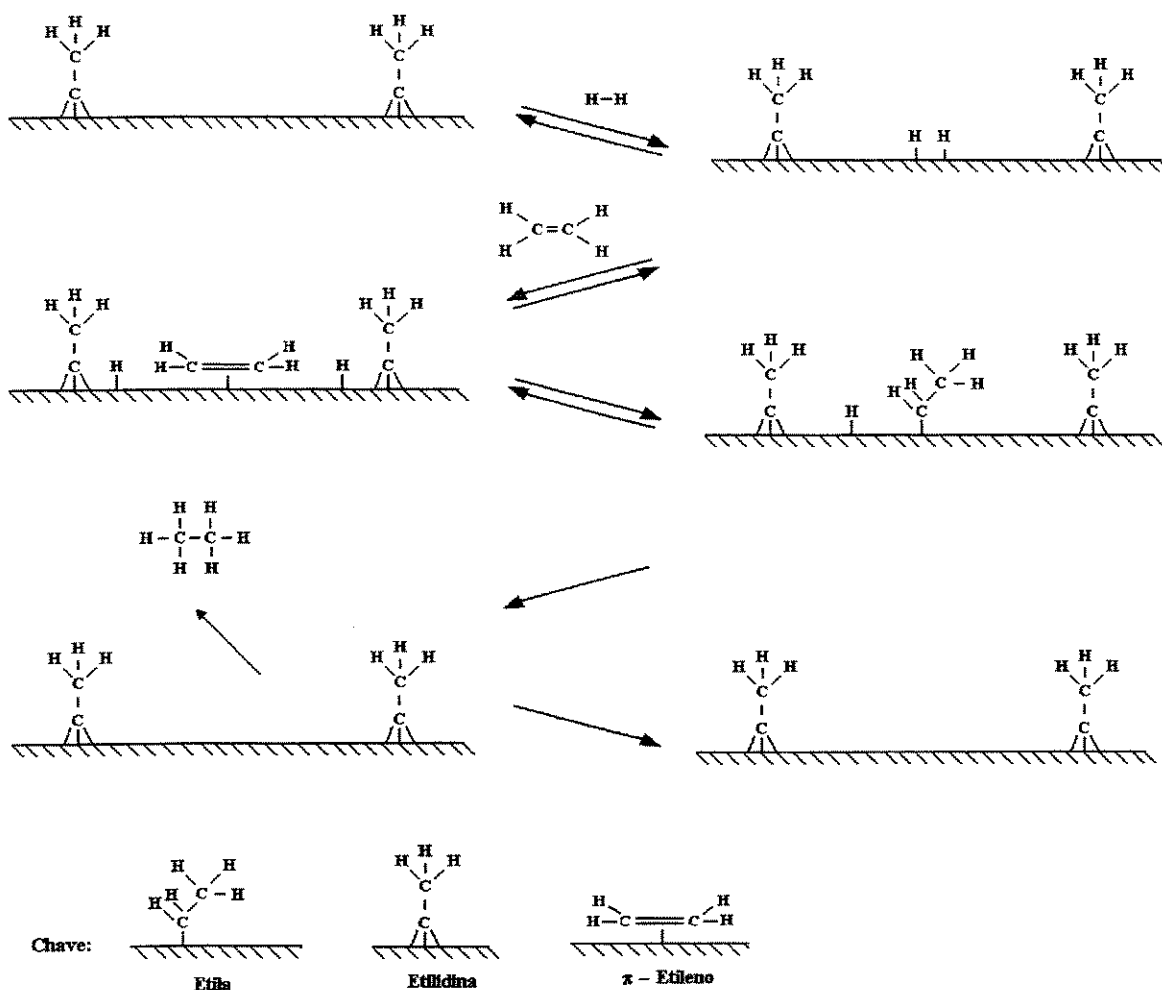


Figura 2.5 - Mecanismo Proposto para a Hidrogenação do Etileno na Superfície da Pt(111) (CREMER *et al.*, 1996a).

Neste modelo o hidrogênio é quimissorvido dissociativamente na superfície da platina, pré-coberta ou não com etilidina. Esta etapa é seguida pela fisissorção do etileno nos sítios constituídos de átomos simples para formar o etileno π -ligado. Se a etilidina estiver presente

ela pode mover-se permitindo a adsorção do etileno π -ligado. Existem evidências experimentais e teóricas que mostram que a etilidina apresenta grande mobilidade na superfície da Pt(111) em temperaturas próximas a 27°C (CREMER *et al.*, 1996a). Apesar das espécies serem adsorvidas em sítios distintos, isto é necessário para não ocorrer o impedimento estérico. O etileno fisissorvido é então hidrogenado através do intermediário etila para formar etano. Todas as etapas para a incorporação do segundo hidrogênio são altamente reversíveis.

CREMER *et al.* (1996b) também estudaram a hidrogenação do isobuteno (2-metil propeno) em cristais de Pt(111) usando as técnicas de Espectroscopia Vibracional SFG e de Espectroscopia de Transmissão Infravermelho (IR). Da mesma forma que o observado para o eteno, os estudos mostram evidências da presença das espécies de isobuteno di- σ -ligado, isobuteno π -ligado e isobutilidina. Os autores observaram a presença de grandes quantidades de isobuteno π -ligado. Contudo, como observado para a reação de hidrogenação do eteno e também do propeno, as espécies di- σ -ligadas são hidrogenadas muito lentamente comparadas com a velocidade de hidrogenação das π -ligadas. Portanto, a presença destas espécies no espectro vibracional, é uma forte indicação que estas sejam o intermediário chave da hidrogenação do isobuteno. Os resultados fornecem ainda evidências da presença de grupos terc-butila como espécies dominantes na superfície do metal e, a presença dos grupos isobutila e isobutilidina só é detectada para baixas taxas de turnover ($0,1 \text{ moléculas(sítio.s)}^{-1}$) durante a reação com aproximadamente 0,138 atm de H_2 . Isto é esperado uma vez que a adição de hidrogênio no átomo do carbono terminal é mais favorável do que a adição no átomo de carbono interno da dupla ligação (CREMER *et al.*, 1996b). A preferência pela adição terminal, contudo, não garante que os grupos terc-butila sejam os intermediários chaves na hidrogenação do isobuteno.

Baseados nestes estudos, CREMER *et al.* (1996b) propõem que a hidrogenação do isobuteno acontece por um intermediário fisissorvido, isobuteno π -ligado, através de um grupo isobutila para formar o isobutano. A **Figura 2.6** mostra o esquema proposto. A adição de hidrogênio para formar as espécies isobutila/terc-butila pode acontecer no carbono terminal ou no carbono interno da dupla ligação do alceno, respectivamente. Quando a

adição ocorre em um carbono terminal é formado um grupo isobutila e quando a adição de um átomo de hidrogênio ocorre no carbono interno é formado um grupo terc-butila.

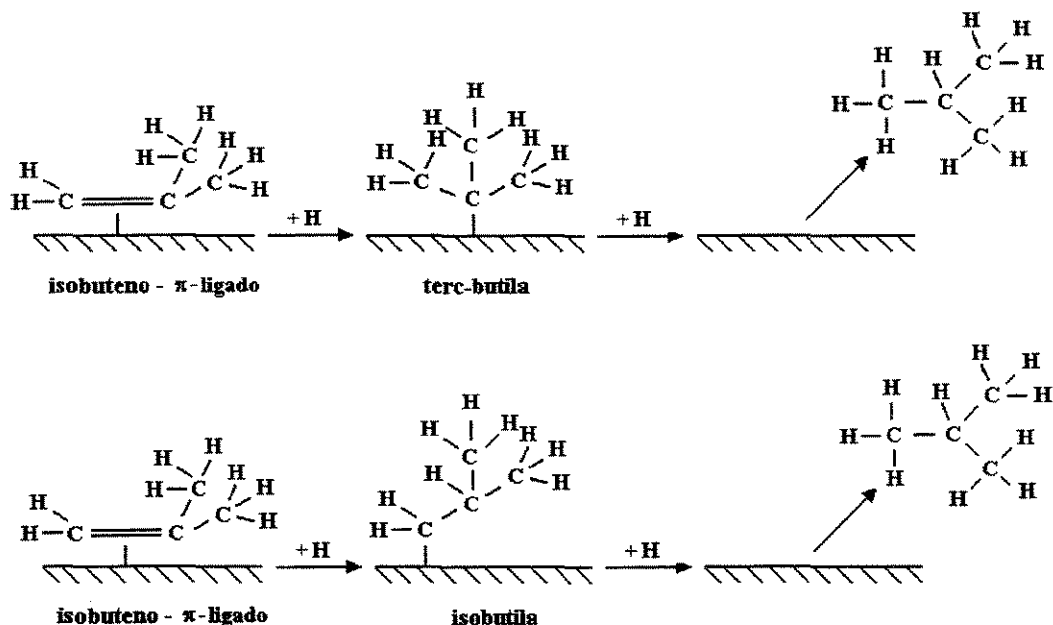


Figura 2.6 - Possível Mecanismo para a Hidrogenação do Isobuteno na Pt(111) (CREMER *et al.*, 1996b).

KIEBOOM e VAN BEKKUM (1972) ao estudarem a reação de hidrogenação em fase líquida de substratos olefinicos tais como o 2-aril-3-metil-2-buteno e o 3,4-dihidro-1,2 dimetil naftaleno substituídos na presença de catalisadores de Pd suportados em carvão e na presença de solventes básicos ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de potássio em etanol), neutros (n-heptano) e ácidos (ácido acético e ácido trifluoracético) no meio reacional também propuseram que os compostos olefinicos são adsorvidos na superfície do metal na forma π -ligada. Os autores observaram ainda que grupos substituintes na molécula olefinica exercem influência na sua força de adsorção e na taxa da reação de hidrogenação. Grupos substituintes doadores de elétrons aumentam a força de adsorção da ligação C=C, de acordo com o proposto que o substrato olefinico é adsorvido na superfície do metal através do complexo π .

Realmente, a estrutura dos substratos olefinicos, o grau de substituição e o caráter do substituinte, exerce influência na sua taxa de hidrogenação (constante da velocidade), e também nas suas propriedades de adsorção (coeficiente de adsorção) (CERVENY e RUZICKA, 1981). A taxa de hidrogenação das olefinas decresce na seguinte ordem: derivados do etileno monosubstituído → disubstituído simétrico → disubstituído assimétrico → trisubstituído → tetrasubstituído. CAMPBELL citado na referência (CERVENY e RUZICKA, 1981) demonstrou que a taxa de hidrogenação decresce com o número e tamanho dos substituintes nos átomos de carbono da dupla ligação do alceno. Os isômeros cis são hidrogenados mais rapidamente do que os isômeros trans, e as olefinas contendo a dupla ligação terminal são mais reativas do que aquelas que contêm a dupla ligação dentro da cadeia carbônica. CERVENY e RUZICKA (1981) observaram que a taxa de hidrogenação das 1-olefinas (não ramificadas) compreendendo a faixa de C₆ a C₁₇, na presença de etanol como solvente, e na presença de catalisadores de platina, paládio e ródio decresce monotonicamente com o comprimento da cadeia. A **Tabela 2.1** mostra os coeficientes de adsorção relativos obtidos para as várias olefinas estudadas. Uma vez que, nesta série, o comprimento da cadeia não afetou a força de adsorção das olefinas, medida em função dos coeficientes de adsorção relativos (≈ 1 , **Tabela 2.1**) e, ainda que o efeito polar (efeito eletrônico) dos substituintes é essencialmente o mesmo, o fenômeno observado foi explicado através do impedimento estérico, devido a repulsão entre os elétrons existentes na superfície metálica e os existentes nos orbitais (σ -) completamente ocupados dos grupos substituintes da dupla ligação na molécula olefinica.

Os autores observaram ainda que os isômeros trans foram adsorvidos mais fracamente do que os respectivos isômeros cis e, que estes são mais fracamente adsorvidos do que as olefinas não ramificadas (**Tabela 2.1**). Grupos substituintes, como por exemplo grupos metílicos, fenílicos etc, na molécula orgânica diminuem a capacidade de adsorção na posição de sua ligação química, C=C, e deste modo também a sua reatividade, efeito este observado experimentalmente (PONEC, 1997).

Tabela 2.1 - Coeficientes de Adsorção Relativos das Olefinas em Catalisadores de Pt^a.

Olefina	Coeficiente de Adsorção Relativo K_{rel}
1-hexeno	1,00
1-hepteno	1,00
1-undeceno	1,00
1-trideceno	1,00
<i>cis</i> -2-hexeno	0,15
<i>trans</i> -2-hexeno	0,06
<i>cis</i> -4-metil-2-penteno	0,53
<i>trans</i> -4-metil-2-penteno	0,03
<i>cis</i> -3-hepteno	0,69
<i>trans</i> -3-hepteno	0,07

^aOs valores foram medidos na hidrogenação das olefinas na presença de catalisadores de 1,75%Pt/sílica gel e na presença de etanol como solvente do meio reacional (CERVENY e RUZICKA, 1981).

2.2.3 - Efeito de Aditivos

A inclusão de um componente inativo na superfície de um metal ativo geralmente diminui a sua atividade para a hidrogenólise das ligações C-C (PAÁL *et al.*, 1997) e mudanças são também observadas na atividade das reações de hidrogenação da ligação C=C (COQ *et al.*, 1991). O aditivo pode alterar as propriedades do catalisador através de diferentes mecanismos, que podem ser resumidos em termos de fatores eletrônicos e geométricos. Alguns resultados têm favorecido a teoria “ensemble” (conjunto), que supõe que uma dada reação requer como sítio ativo um conjunto de *n* átomos metálicos vizinhos e livres (efeito geométrico). Neste modelo a adição de um metal inativo como, por exemplo, Cu, Ag, Au, Sn, S, C, Ge (BURCH, 1981) sempre diminui a atividade catalítica. A mudança na seletividade pode então ser atribuída aos diferentes tamanhos do “ensemble” requerido para a reação (COQ *et al.*, 1991) ou enquanto outros mostram que a desativação da

hidrogenação da dupla ligação C=C por ação de aditivos, principalmente do Sn, é normalmente explicada pela combinação dos dois efeitos, o efeito geométrico de diluição dos átomos do metal (por exemplo Ru e Pt) pelo Sn, e uma redução da quimissorção do H₂ (efeito eletrônico) (PONEC, 1997). Quanto maior a razão promotor/metal, menor será o número de átomos do metal (Ru) expostos na superfície. Isto indica que o aditivo envenena o catalisador, através do bloqueamento físico dos sítios metálicos ou através da formação de ligas metal-promotor (KLUSON e CERVENY, 1995).

A literatura consultada (PONEC, 1997; KLUSON e CERVENY, 1995; GALVAGNO *et al.*, 1983 e 1986a,b; COCCO *et al.*, 1985; BACAUD *et al.*, 1981; DAUTZENBERG *et al.*, 1980 e VERBEEK e SACHTLER, 1976) deixa claro que os aditivos exercem influência na atividade e seletividade dos catalisadores metálicos contudo, a questão polêmica, em que existem contradições nos resultados e interpretações em algumas pesquisas, é o estado de oxidação destes aditivos, principalmente do Sn, nos catalisadores. O estado de oxidação do Sn foi extensivamente estudado em sistemas catalíticos Pt-Sn suportados, uma vez que estes catalisadores são usados nos processos catalíticos de reforma do petróleo e nas reações de desidrogenação. Por isso, no próximo item, será mostrada a influência da adição de Sn nos catalisadores monometálicos, principalmente em sistemas com platina, na hidrogenação de substratos olefinicos e, em seguida a influência de outros aditivos.

2.2.3.1 - Efeito da Adição do Sn

COQ e FIGUERAS (1984) estudaram a influência do Sn em catalisadores de Pt/Al₂O₃ na conversão do metilciclopentano. Os catalisadores foram reduzidos em H₂ por uma noite, sem calcinação prévia. Os autores concluíram que o principal efeito do Sn foi diluir os átomos de platina na superfície do catalisador e que as mudanças observadas na seletividade da reação são consequência da modificação eletrônica da platina pelo estanho através da transferência de elétrons do Sn para a Pt.

GALVAGNO *et al.* (1986b) estudaram o efeito promotor da adição de estanho no comportamento catalítico da platina nas reações de hidrogenação do fenilacetileno (C₆H₅-C≡CH), na presença de etanol como solvente. O catalisadores Pt/Nylon e Pt-Sn/Nylon

foram preparados pela método da impregnação e reduzidos a 70°C em atmosfera de H₂. Os resultados obtidos mostram que a adição de estanho causa um agudo decréscimo na taxa da reação, que torna-se praticamente zero quando a razão Sn:Pt é maior do que a unidade. Resultados similares foram obtidos por GALVAGNO *et al.* (1983) quando estudaram a reação de hidrogenação em fase gasosa do propeno na presença de catalisadores de Pt/Nylon promovidos com estanho. Os autores sugerem que a baixa atividade observada nos catalisadores ricos em Sn pode estar relacionada a uma interação entre a Pt e Sn e/ou a uma diluição dos átomos metálicos da Pt pelo Sn, que conduz a “ensembles” menores de Pt. Os autores concluem que o estanho presente na forma de íons metálicos envenena a platina e desativa os sítios metálicos responsáveis pela adsorção e pela adição de H₂ nas ligações carbono-carbono insaturadas. Análises XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X) confirmam a presença de íons de Sn. Contudo, o seu estado de oxidação, Sn^{IV} ou Sn^{II}, não foi determinado (GALVAGNO *et al.*, 1986a). Estudos com catalisadores de rutênio suportados em alumina também mostram que a presença de Sn, na forma iônica, diminui a sua capacidade em hidrogenar a ligação olefínica, para razões atômicas Sn:Ru=2:1 (CHEAH *et al.*, 1992; PICCIRILLI *et al.*, 1995).

Por outro lado, a existência de liga Pt-Sn e de espécies iônicas Sn^{IV} e Sn^{II} e relativamente altos conteúdos de platina que parecem não estar ligados ao estanho foram observados em catalisadores Pt-Sn/Al₂O₃, com baixo teor de metal (0,47%Pt-0,47%Sn, 0,95%Pt-0,45%Sn e 0,5%Pt-0,2%Sn em peso) após redução a 500°C por 1 h, através de análise com Espectroscopia Mössbauer (BACAUD *et al.*, 1981). VERBEEK e SACHTLER (1976) observaram a formação de liga metálica entre a Pt e o Sn através de estudos da quimissorção de moléculas sondas (H₂ e CO) e que a adição de Sn suprimiu a quimissorção de H₂ na superfície da Pt. DAUTZENBERG *et al.* (1980) através de análise com Difração de Raios-X observaram que em sistemas suportados em aluminas não ácidas ocorreu a formação de ligas Pt-Sn somente depois da redução a altas temperaturas (650°C/100 h), enquanto que em sistemas suportados em sílica, essa liga foi observada após a redução a 350°C/3 h. Análises com TPR (Redução à Temperatura Programada) mostraram a presença de Sn iônico e Sn metálico. Para os sistemas Pt-Sn/Al₂O₃ há evidências da existência de uma

pequena fração de óxido de Sn livre bem como de uma interação entre a Pt e o Sn. Esta interação pode ocorrer através da formação de aglomerados bimetalícos ou pela formação de liga. Os resultados TPR obtidos para o catalisador de Sn/Al₂O₃ mostraram picos relativos à redução do Sn^{IV} para Sn^{II} ($T_{\text{máx}} \approx 230^{\circ}\text{C}$), redução de uma parcela de Sn^{II}, que interage fracamente com o suporte, para Sn⁰ ($T_{\text{máx}} \approx 360^{\circ}\text{C}$) e finalmente a redução do Sn^{II} para Sn⁰ que interage fortemente com o suporte Al₂O₃ ($T_{\text{máx}} \approx 460^{\circ}\text{C}$). Os autores concluíram que o Sn se encontra presente na superfície do catalisador na forma óxida (complexado quimicamente com a alumina) para baixos conteúdos (cargas metálicas de até 0,6% em peso de Sn), porém para cargas superiores a este valor o estanho, em excesso, é reduzido para o estado metálico. Recentemente ARTEAGA *et al*, (1998) também observaram que a redução dos catalisadores de Pt-Sn/Al₂O₃ (400°C/1h em H₂) previamente calcinados parece conduzir à formação de partículas de Pt reduzidas interagindo com espécies de Sn complexadas com a alumina (formando por exemplo aluminatos), de difícil redução. Por outro lado, MULLER citado na referência de BURCH (1981) observou, através de Microdifração Eletrônica e Termogravimetria, que todo o estanho, presente provavelmente como Sn^{IV}, foi parcialmente reduzido para Sn^{II} independente do conteúdo de Sn (1,4% em peso) ou de Pt no catalisador. Os autores observaram ainda a presença de Pt metálica, mas não observaram a presença de Sn metálico ou a formação de ligas Pt-Sn.

BURCH (1981), através de estudos com Redução a Temperatura Programada, constatou que em catalisadores Sn/ γ -Al₂O₃ o menor estado de oxidação do estanho, após redução a 497°C, é Sn^{II}. Este estado de oxidação se mostrou independente da sua concentração no catalisador (0,3 a 5%Sn em peso), mesmo na presença da Pt e com longos períodos de redução. O autor observou que os íons Sn^{II} são estabilizados pelo suporte alumina e que não há formação de qualquer tipo de liga Pt-Sn. Entretanto, devido à imprecisão dos resultados, o autor não exclui a possibilidade de que uma pequena fração de Sn esteja reduzido a Sn⁰ e forme uma solução sólida com a Pt. Desta forma as variações nas propriedades eletrônicas da Pt, seja por interação com os íons Sn^{II} estabilizados na superfície da alumina para produzir Pt eletrodeficiente ou por incorporação de um pequeno percentual de Sn metálico à Pt como uma solução sólida, são responsáveis pelas propriedades especiais

dos catalisadores Pt-Sn. BURCH e GARLA (1981) observaram que esta solução sólida, formada pela incorporação de pequenas percentagens de Sn metálico à Pt, tornando-a rica em elétrons, modifica a acidez do suporte e as propriedades eletrônicas da platina. Assim, é possível que a adição de Sn tenha duplo efeito; estabiliza e modifica a Pt e afeta a acidez global do suporte através da destruição dos sítios fortemente ácidos. Resultados similares foram obtidos por COCCO *et al.* (1985) quando estudaram uma série de catalisadores Pt-Sn/Nylon com diferentes razões Pt:Sn. Os dois tipos de interação que foram sugeridos entre a platina e estanho em catalisadores suportados resulta em um decréscimo na taxa de hidrogenação da ligação C=C. A ocorrência de uma solução sólida entre a Pt e o Sn diminui a taxa de hidrogenação pois diminui o número de orbitais -d vazios. Um efeito similar resulta da interação entre os íons de Sn e a Pt, que diminui a densidade eletrônica da platina causando posteriormente um grau menor de doação de elétrons para a molécula quimissorvida e portanto uma ligação de quimissorção mais fraca.

PAÁL *et al.* (1997) observaram em seus estudos com catalisadores de Pt-Sn/Al₂O₃, reduzidos a 350°C em H₂, que a adição de Sn diminui a sua atividade na reação de hidrogenólise do n-hexano e muda a seletividade favorecendo a reação de isomerização com formação de isohexano e metilciclopenteno e pouca formação de benzeno (reação de aromatização). As mudanças na atividade e seletividade foram atribuídas ao efeito geométrico (“ensemble”) em que o Sn, em solução sólida com a Pt ou como uma liga Pt-Sn, dilui os sítios multiatômicos da Pt. Contudo, os autores não excluem a possibilidade de uma interação eletrônica entre a Pt e o Sn.

SEXTON *et al.* (1984) prepararam catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica e em γ -alumina. Os catalisadores foram caracterizados através da Redução à Temperatura Programada e XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X). Com relação aos catalisadores suportados em alumina, os resultados obtidos com análises XPS não mostraram a redução do Sn^{II} ou Sn^{IV} para Sn⁰. Os autores observaram que o principal estado de oxidação do Sn presente no catalisador Pt-Sn/ γ -Al₂O₃, após a redução (500°C por 2-3 h em atmosfera de H₂ depois da calcinação a 500°C em ar por uma noite) é o Sn^{II}, donde concluiu-se que deve existir uma forte interação entre o Sn^{II} e a superfície da alumina para

evitar a redução do estanho para Sn^0 enquanto que para o catalisador Pt-Sn/SiO_2 , nas mesmas condições de calcinação e redução, pode ocorrer a formação de liga metálica entre a Pt e o Sn. Resultados com análise XPS e TPR mostram que cerca de 50% do Sn pode reduzir-se a Sn metálico (Sn^0) em catalisadores de Pt-Sn/SiO_2 , com teores de 0,5%Pt e 1,0% de Sn. Os resultados estão de acordo com os obtidos por BURCH, (1981). Resultados similares foram obtidos por BARIAS *et al.* (1996).

LIESKE e VÖLTER (1984) caracterizaram catalisadores de $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ empregando técnicas de Redução a Temperatura Programada e Quimissorção de H_2 e O_2 com o objetivo de esclarecer o estado de oxidação do Sn. O conteúdo em Sn variou de 0,3, 0,6, 1,2 e excepcionalmente 12% em peso e o conteúdo em Pt variou de 0,5 a 1,0% em peso. Os resultados obtidos com TPR, depois da calcinação a 500°C em atmosfera de oxigênio, mostram que para os catalisadores $\text{Sn/Al}_2\text{O}_3$ o óxido de Sn se encontra na superfície da alumina de duas formas distintas, o Sn^{IV} e o Sn^{II} . Para baixos teores de Sn (0,3 e 1,2% em peso), os perfis TPR mostram que ocorre a redução do Sn^{IV} para Sn^{II} e do Sn^{IV} para Sn^0 , com uma temperatura máxima de redução por volta de 290°C , e que o Sn^{II} é estabilizado na superfície do suporte através da formação de um complexo Sn^{II} -alumina e, este complexo só se reduz em temperaturas superiores a 550°C . A capacidade estabilizante da alumina é parcialmente superada para teores elevados de Sn (12% em peso). Destes estudos os autores concluíram que: i)- a maior parte do Sn é reduzida para Sn^{II} , que é fortemente estabilizado através da interação com a alumina; ii)- Uma pequena parte do Sn é reduzida, pelo H_2 , do estado Sn^{IV} a Sn^0 , e forma aglomerados bimetálicos, “ligas”, com a Pt; iii)- A redução do Sn^{IV} é catalisada pela Pt, devido a um contato íntimo entre a Pt e Sn formado durante a calcinação do catalisador a temperaturas elevadas pela mobilidade das espécies Pt^{IV} e/ou Sn^{IV} ; iv)- a quantidade de Sn na forma de liga com a Pt aumenta de acordo com o aumento do teor total de Sn e de Pt. O teor de Sn da liga também aumenta conforme aumenta o teor total de Sn; v)- a platina é reduzida do estado de oxidação +4 para o estado metálico (LIESKE *et al.*, 1983).

Recentemente, CARVALHO *et al.*, (1998) observaram em seus estudos com catalisadores de $\text{Pt-Sn/Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método da co-impregnação, a partir de

precursores clorados (H_2PtCl_6 e SnCl_2) que a adição de Sn aumenta a dispersão da platina. Este fato foi atribuído ao efeito diluente do Sn sobre a platina, reduzindo o tamanho dos “ensembles” e, portanto, o número de átomos contíguos de platina, elevando consequentemente, a área metálica. Através da análise TPR, para o catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, os autores observaram a formação de um pico de redução ao redor de 230°C que foi atribuído à redução de espécies oxiclорadas superficiais de platina, do tipo $[\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]_s$ e $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$ e outro a 370°C (largo), atribuído à redução da platina interagindo fortemente com o suporte alumina, formando um composto superficial do tipo PtAl_2O_2 , uma liga do tipo Pt_3Al ou a espécie Pt_xAlO_x . Os catalisadores de $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ só foram reduzidos a temperaturas superiores a 500°C . A curva TPR do sistema $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou dois picos de redução, o primeiro a 260°C , atribuído à redução da platina e ao estanho ligado ou situado em suas vizinhanças, e outro, com máximo de redução ao redor de 500°C , correspondente ao Sn que permanece segregado. O deslocamento do pico de redução da platina (230°C) para 260°C foi atribuído à interação entre a Pt e o Sn, com possível formação de liga. A platina, no estado de oxidação +4, é completamente reduzida para o estado metálico. Além do efeito geométrico, os autores também sugerem que a adição de Sn diminui a densidade eletrônica da Pt, através do efeito eletrônico.

MERLEN *et al.* (1996) estudaram o estado de oxidação das espécies presentes em sistemas $\text{Pt-Sn}/\gamma$ -alumina. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação, calcinados em ar a $530^\circ\text{C}/2\text{h}$ e reduzidos sob H_2 a $450^\circ\text{C}/2\text{h}$ e analisados por: Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Quimissorção de H_2 , Microscopia Eletrônica (TEM), Espectroscopia Infravermelho (IR) e Redução a Temperatura Programada (TPR). Os resultados TPR mostram dois picos de redução (220 e 400°C) para o catalisador $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, indicando a redução do Sn^{IV} e do Sn^{II} . Para o catalisador de $0,68\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, foi observado dois máximos de redução 290 , 175°C e um pequeno platô (“ombro”) a 100°C . Estes picos foram atribuídos à redução da Pt^{IV} para Pt^0 , sendo o de menor temperatura e menos intenso ($< 175^\circ\text{C}$) relativo à interação fraca do óxido de platina com o suporte e o de maior temperatura e mais intenso (290°C) relativo à interação forte com o suporte. Para os catalisadores de Pt monometálicos, menos dispersos, $2,06\%\text{Pt}$,

2,4%Pt e 3,30%Pt suportados em alumina, houve o deslocamento do pico de maior intensidade para temperatura levemente superiores (300-325-325°C, respectivamente). Os autores observaram ainda que nos sistemas bimetálicos, o consumo de hidrogênio foi menor do que o necessário para a redução da Pt^{IV} para Pt^0 e Sn^{IV} para Sn^0 , indicando a possibilidade de formação de liga. As principais conclusões obtidas com estes estudo foram: i) o Sn se encontra na forma óxida e metálica; ii) a proporção de Sn metálico nas amostras reduzidas aumenta com o tamanho das partículas e, para um dado tamanho de partículas com a carga de Sn. Deste modo, fases bimetálicas são mais fáceis de serem obtidas em partículas grandes do que em pequenas; iii) o Sn migra sobre o suporte e permanece na forma óxida; iv) o Sn modifica as propriedades das partículas de Pt suportadas em alumina. Baseados nestas informações os autores propõem dois modelos, dependentes do tamanho médio das partículas da Pt, para descrever os resultados obtidos. Um sistema $Pt/SnO_x/Al_2O_3$ obtido para partículas pequenas ($< 2nm$), no qual a platina provavelmente está em interação com os óxidos de Sn. Neste sistema, as propriedades do catalisador são devidas a uma forte modificação da estrutura das partículas de Pt e não formação de liga. O outro, um sistema bimetálico, $PtSn^0/Al_2O_3$, obtido para partículas grandes. Neste caso, a formação de liga induz as modificações eletrônicas da platina. Observa-se, neste trabalho que as fases bimetálicas dependem do tamanho das partículas, para uma dada técnica de preparação do catalisador e, isto poderia explicar as discrepâncias encontradas na literatura com relação ao estado de oxidação das espécies presentes na superfície do catalisador.

Recentemente, SALES *et al.*(1998) estudaram a influência da adição de Sn em catalisadores de $Pd-Sn/Al_2O_3$ na reação de hidrogenação seletiva, em fase líquida, do hexa-1,5-dieno para 1-hexeno. Os catalisadores foram calcinados a 500°C e reduzidos em atmosfera de 5% H_2/N_2 também a 500°C. Os catalisadores foram caracterizados usando a técnica de Espectroscopia Mössbauer. Os catalisadores somente calcinados mostraram dois tipos de óxido Sn^{IV} , um relativo ao SnO_2 e outro atribuído ao SnO_2 em interação com a alumina ou com formação de compostos do tipo $SnAl_2O_5$. Nos catalisadores reduzidos, cerca de 60% do Sn estava presente como Sn^0 com formação de diferentes compostos de $Pd-Sn$, que são responsáveis pelas mudanças observadas no desempenho do catalisador.

Além das duas fases identificadas nos catalisadores calcinados, SnO_2 e SnAl_2O_5 , os autores observaram, nos catalisadores reduzidos, a presença de várias fases bimetálicas com formação de espécies diferentes dependendo do método de preparação do catalisador e da razão atômica Pd:Sn. Compostos do tipo PdSn (impregnação ácida e razão Pd:Sn ≈ 1); do tipo Pd_3Sn e Pd_2Sn (mesmo método de preparação, mas razão Pd:Sn ≈ 7); e Pd_2Sn (impregnação alcoólica e razão Pd:Sn ≈ 2). Estes resultados mostram que as espécies Pd-Sn presentes na superfície do catalisador são sensíveis ao método de preparação do catalisador e da razão atômica Pd:Sn. Em todos os casos, os autores observaram que adição de Sn diminui a atividade do catalisador na reação de hidrogenação do hexa-1,5-dieno. A queda da atividade foi mais acentuada no caso dos catalisadores que contém os compostos PdSn do que no caso dos catalisadores que contém somente os compostos Pd_2Sn . Os catalisadores compostos pelas espécies Pd_3Sn e Pd_2Sn mostraram altas seletividades para a formação do 1-hexeno e altas atividades, estas comparáveis aos valores obtidos com catalisadores monometálicos, sem Sn. O desempenho dos catalisadores Pd-Sn, medido através da seletividade de formação do 1-hexeno, foi explicado através do efeito geométrico da diluição dos átomos de Pd pelos átomos de Sn, que muda as distâncias interatômicas dos átomos de Pd-Pd, impedindo desta forma a isomerização da dupla ligação característica dos catalisadores monometálicos (reação que necessita de centros múltiplos de adsorção) e, favorece a formação de outros isômeros. Contudo, este efeito foi observado somente nos catalisadores contendo Pd_2Sn e especialmente Pd_3Sn . Nos catalisadores com altas razões Pd:Sn, a presença de compostos do tipo PdSn parece destruir a atividade catalítica, provavelmente inibindo a adsorção do dieno. De acordo com HANSEN e ANDERKO (1958) compostos do tipo PtSn, Pt_2Sn_3 , PtSn_3 , Pt_3Sn_2 ou PtSn_4 podem também ser formados em sistemas Pt-Sn. Ligas do tipo Pt_3Sn ou Pt_2Sn foram obtidas com a deposição de Sn nos cristais da Pt(111) seguida de tratamentos térmicos e, liga do tipo PtSn foi obtida do mesmo modo na Pt(100) (MERLEN *et al.*, 1996).

O estado de oxidação do Sn foi também estudado em catalisadores de Ru-Sn suportados, preparados pelo método da co-impregnação e pelo método da redução com borohidreto de sódio ($\text{Ru-Sn-B/Al}_2\text{O}_3$) e, após, reduzidos em fluxo de H_2 a $270^\circ\text{C}/2\text{h}$

(KLUSON e CERVENY, 1995 e DESHPANDE *et al.*, 1990a). Os catalisadores foram caracterizados por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) e Difração de Raios-X (XRD). Nestes sistemas catalíticos o rutênio está presente como Ru^0 (o Ru^{III} é reduzido para Ru^{II} e para Ru^0) enquanto o Sn existe em três estados de oxidação (predominantemente Sn^{II} e Sn^{IV} , e algum Sn^0). Os autores sugerem que estes diferentes estados de oxidação originam dois tipos de sítios na superfície do catalisador (DESHPANDE *et al.*, 1990a). O primeiro tipo é baseado na interação do Ru^0 com o óxido de estanho ($\text{Sn}=\text{O}$), o estanho presente como íons metálicos Sn^{II} e Sn^{IV} . A existência destes sítios explica o aumento observado na dispersão do rutênio com a adição de estanho. O SnO funciona como um espaçador entre os sítios de Ru^0 . O estado de oxidação menos abundante Sn^0 está associado com o segundo tipo de sítios (DESHPANDE *et al.*, 1990a e COQ *et al.*, 1991), com evidência de formação de ligas ($\text{Ru}_3\text{-Sn}_7$). Os autores observaram que em relação à hidrogenação de substratos olefínicos, grupos não polares, o principal efeito do estanho é o de diminuir o número de átomos de rutênio na superfície, sendo que sua reatividade permanece constante (GALVAGNO *et al.*, 1993b).

COQ *et al.* (1991 e 1994a) preparam catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos com Sn, Pb e Ge a partir de precursores não clorados pelo método organometálico (reação de superfície controlada). Os catalisadores foram reduzidos em fluxo de H_2 a 400°C por uma noite. Os autores observaram que a adição de Sn diminui a capacidade do catalisador em quimissorver H_2 e que este efeito é inicialmente mais pronunciado em catalisadores que apresentam tamanho médio de partícula menores, 1,05 nm, do que naqueles com tamanho médio ao redor de 2,2 nm. Esta mudança foi atribuída a uma localização preferencial daqueles átomos de Sn que são introduzidos primeiro na superfície bimetalica. Os autores concluíram que ocorre a segregação topológica do Sn, e em menor extensão do Pb, na superfície do catalisador com estes átomos ocupando sítios de menor coordenação, isto é, cantos e arestas, e deslocando o Ru para as faces planas. O Ge mostrou uma distribuição aleatória na superfície do catalisador. Estes modificadores diminuem a atividade do rutênio para reações sensíveis à estrutura, tal como a hidrogenólise de alcanos. Os autores observaram ainda que ocorrem mudanças na seletividade dos produtos, refletindo alterações

na maneira como a molécula reagente é quimissorvida na superfície do metal (COQ *et al.*, 1994a).

Conclui-se, destes estudos, que o estado de oxidação do Sn e sua quantidade (%) na superfície do catalisador, depende principalmente do tipo de suporte usado, método de preparação do catalisador, carga metálica e razão metal/Sn.

2.2.3.2 - Efeito de Outros Aditivos

BHATIA *et al.* (1992) estudaram a reação de hidrogenação do eteno em catalisadores de Ru-Cu suportados em sílica. Os autores observaram que a adição de cobre reduz significativamente a capacidade de hidrogenação do Ru. Isto foi atribuído à ocupação preferencial pelo cobre dos cantos e arestas do Ru, o qual subsequentemente reduz a concentração do hidrogênio fracamente adsorvido na superfície do metal. Com efeito, estudos de Ressonância Magnética Nuclear mostram que estes sítios de Ru tendem a acomodar o hidrogênio fracamente adsorvido, o qual é termodinamicamente mais acessível para a hidrogenação do eteno, do que o H₂ ligado fortemente. Do mesmo modo, estudos com Ressonância Magnética Nuclear de Prótons realizados à pressão atmosférica também indicam que a capacidade de adsorção do hidrogênio fracamente ligado na superfície de Ru é suprimida com a adição de Cu. Estas observações são consistentes com o decréscimo observado na capacidade de hidrogenação do Ru com a adição de Cu, indicando que os sítios de Ru, existentes nos cantos e arestas, representam um importante papel em facilitar a transferência de hidrogênio atômico necessário para a hidrogenação do eteno.

BOND e SLAA (1996) verificaram que a adição de germânio em catalisadores de Ru/Al₂O₃, depois da redução a altas temperaturas (485°C), conduz a um decréscimo na capacidade de quimissorção de H₂ e uma queda na atividade da reação de hidrogenólise do propano e n-butano. Os autores atribuem esta queda na atividade à encapsulação das partículas de Ru⁰ pelas espécies amorfas GeO_x.

O efeito da adição de ferro nos catalisadores monometálicos foi também estudado nas reações de hidrogenação e de isomerização da dupla ligação olefínica. DURR e PHILLIPS (1990) estudaram a reação de hidrogenação/isomerização do 1-buteno, em fase gasosa, na

presença de catalisadores de Fe-Rh suportados em grafite depois de dois tratamentos térmicos diferentes, oxidação (250°C) seguida de redução com H₂ a baixas temperaturas (100°C), e oxidação (250°C) seguida de redução com H₂ a altas temperaturas (400°C). Os autores observaram que a superfície química destes catalisadores é fortemente influenciada pela seqüência do tratamento térmico de oxidação-redução. Os autores concluem que a oxidação do catalisador em temperaturas iguais ou superiores a 200°C leva a segregação do metal, de modo que zonas de óxido de ferro e óxido de ródio existem dentro de cada partícula. O ferro e o ródio nas partículas são segregados e formam fases óxidas separadas mas adjacentes. A redução destes catalisadores oxidados a baixa temperatura (100°C) leva a uma superfície que consiste de “zonas” de ferro de valência zero e “zonas” de ródio de valência zero, chamada de estado metálico “segregado” sem a formação de liga (agregados dos dois metais Rh e Fe reduzidos); e a oxidação seguida pela redução a altas temperaturas (400°C) leva à formação de liga Fe-Rh na superfície. Os catalisadores reduzidos a baixas temperaturas mostraram atividade total (conversão do 1-buteno) menor do que os catalisadores reduzidos a altas temperaturas. Com relação à seletividade, o catalisador “segregado” foi seletivo à formação de butano, para qualquer nível de conversão, produto da reação de hidrogenação e o catalisador no estado de liga foi mais seletivo à reação de isomerização do que à reação de hidrogenação, para conversões de até 80%. No equilíbrio, obviamente, todo buteno-1 será convertido para butano. Portanto, os catalisadores reduzidos a altas temperaturas, com formação de liga, apresentam um comportamento químico que é uma combinação do comportamento dos dois catalisadores monometálicos isoladamente, isto é, o catalisador é seletivo para a reação de isomerização (comportamento do Fe) e exibe uma alta atividade, comportamento do ródio monometálico. Resultados similares foram obtidos, através de análises com Espectroscopia Mössbauer, Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão, por GATE e PHILLIPS (1987 e 1988) e por PHILLIPS *et al.* (1993), nos sistemas Rh-Fe suportados em grafite.

GATE e PHILLIPS (1988) propõem um modelo que mostra os tipos possíveis de espécies de partículas na superfície do catalisador em função do tratamento oxidação/redução. A **Figura 2.7** mostra o modelo proposto. Como pode ser visto nesta

figura, três ou quatro estados distintos do catalisador podem ser obtidos através de diferentes tratamentos temperatura-gás. Em particular, dois tipos distintos de partículas metálicas completamente reduzidas são possíveis: FeRh-liga (redução com H_2 a $400^\circ C$) e metais α -Fe e τ -Rh (oxidação a $200^\circ C$ e redução com H_2 a $100^\circ C$).

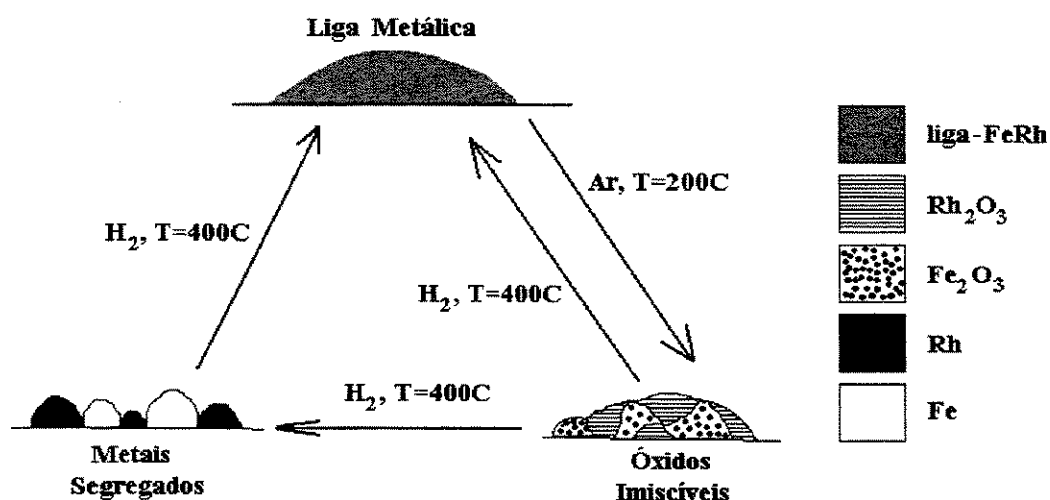


Figura 2.7 - Modelo para a Dinâmica Estrutural das Partículas de FeRh/Grafite em Função da Oxidação/Redução (GATE e PHILLIPS, 1988).

SCHAY *et al.* (1989) caracterizaram catalisadores de Fe, Re e Re-Fe, preparados pelo método da impregnação, através de Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X e redução a temperatura programada (TPR). Nos catalisadores não reduzidos foi observada somente a presença de Fe^{III} . A redução do catalisador de Fe/SiO₂ a $450^\circ C$ (Fe^{III}) produz principalmente íons de Fe^{II} localizados em diferentes tipos de coordenação. Os íons de Fe^{II} interagem com o meio óxido (íons óxidos ou hidróxidos presentes na superfície) ou ainda com o suporte, com formação de uma fase Fe^{II} -silicato. Uma pequena porção do ferro é reduzida para o estado metálico com altas dispersões. Quando a redução é realizada a $600^\circ C$, observa-se a formação de uma significativa quantidade de Fe^0 com baixa dispersão, devido à fácil migração e coalescência na superfície do catalisador. Os autores observaram que no sistema Fe-Re/SiO₂ ocorreu uma interação entre os dois metais que não foi completamente esclarecida, formação de partículas

bimetálicas ou um efeito de dispersão. Os resultados obtidos com TPR para o sistema Re-Fe/SiO₂ não mostrou a superposição dos perfis obtidos para os catalisadores Fe/SiO₂ e Re/SiO₂ separadamente, indicando que realmente ocorre interação entre o Fe e o Re na superfície do catalisador. Foi observado ainda que no sistema Re-Fe ocorre um deslocamento dos picos TPR para temperaturas mais altas, indicando que a redução do Fe é mais difícil nestes catalisadores. Resultados similares foram obtidos com sistemas Ru-Fe e Pt-Fe suportados em sílica, em que o ferro puro é reduzido em maior extensão e mais facilmente do que na presença de Ru e Pt (SCHAY *et al.*, 1989).

2.2.4 - Efeito do Suporte

Os suportes desempenham um papel de vital importância nas propriedades de um catalisador metálico ou bimetálico disperso. Eles aumentam a atividade do metal aumentando a sua dispersão e a área metálica ativa. A dispersão do metal é influenciada pela estrutura dos poros, área superficial e tamanho médio dos poros do suporte e também pela natureza da interação metal-suporte. O suporte pode também influenciar a seletividade dos produtos da reação. A influência do suporte na atividade intrínseca e na seletividade do catalisador é claramente observada nas reações que têm considerável transição de elétrons entre o metal e a molécula reagente adsorvida.

Catalisadores metálicos suportados em óxidos com alta área específica têm-se mostrado muito mais interessantes do que os catalisadores mássicos. Existem várias razões para o interesse e importância prática destes catalisadores suportados. Entre elas pode-se destacar (CAGNOLI *et al.*, 1990): i) O suporte pode interagir com o metal mudando suas propriedades eletrônicas e consequentemente sua atividade e seletividade (efeito “SMSI”- interação forte metal-suporte); ii) A sinterização do metal é menor quando ele é suportado.

Das razões apresentadas acima, a que despertou maior interesse foi a interação forte metal-suporte. Desde a descoberta de TAUSTER *et al.* (1978) do comportamento “SMSI”, um grande esforço foi devotado à compreensão deste fenômeno. Este interesse foi estimulado pela descoberta que óxidos redutíveis, como os dos metais nióbio, manganês e lantânio, a zircônia e principalmente TiO₂, quando usados como suportes para os metais do

Grupo VIII e tratados à altas temperaturas (500°C), geram espécies metálicas óxidas na interface metal-suporte ou geram espécies óxidas metálicas que migram do suporte para a superfície do metal (efeito “SMSI”) mudando drasticamente a atividade e seletividade destes catalisadores. Este efeito é mais pronunciado nas reações de hidrogenólise e hidrogenação do CO (síntese do CO/H₂) do que nas reações de hidrogenação e desidrogenação de hidrocarbonetos (HALLER e RESASCO, 1989). Outra característica do efeito “SMSI” é a redução da capacidade dos metais nobres em quimissorver moléculas de CO e de H₂, quando reduzidos a altas temperaturas, sem que seja observado qualquer grau de sinterização do metal. Contudo, quando o metal suportado é reduzido a 200°C a sua capacidade em quimissorver estas moléculas permanece inalterada (TAUSTER *et al.*, 1987).

HOLGADO e RIVES (1993) estudaram a hidrogenação do eteno na presença de catalisadores de Rh/TiO₂. Os resultados obtidos fornecem informações com relação à interação metal-suporte (efeito “SMSI”) e às condições de redução do ródio. Os catalisadores foram reduzidos a 200°C e 500°C. Os resultados obtidos com Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X e Redução a Temperatura Programada (TPR) demonstram que a 200°C todo o ródio foi reduzido para o estado metálico (Rh⁰) e a dispersão das partículas metálicas, determinada pela quimissorção de H₂ à temperatura ambiente, foi de 33%, valor este considerado normal e que não é afetado por interações fortes metal-suporte devido à baixa temperatura de redução (200°C). Este catalisador mostrou um grau de conversão de 100% na hidrogenação do eteno, mesmo quando a temperatura de reação foi menor do que a temperatura ambiente. Para o catalisador reduzido a alta temperatura (500°C) a atividade para a hidrogenação do eteno diminui e uma maior temperatura de reação é requerida para atingir 100% de conversão. Conclui-se então que fortes interações metal-suporte ocorrem nos catalisadores de Rh/TiO₂ afetando a atividade da reação de hidrogenação do eteno. Este efeito é observado para temperaturas de redução superiores a 227°C, mas torna-se mais evidente quando a redução é realizada a 500°C. Os autores concluem que a diminuição da atividade não é uma mera consequência do processo de sinterização, o qual pode ser eliminado após ciclos de reoxidação e redução, e sim um comportamento típico do efeito “SMSI”, em que se verifica que um aumento na temperatura de redução dos catalisadores conduz a um decréscimo na atividade do catalisador para a hidrogenação da dupla olefínica

C=C. O decréscimo na atividade e na capacidade do catalisador em quimissorver moléculas sondas (H_2 e CO) com o aumento da temperatura de redução do catalisador foi também observado pelos autores na reação de hidrogenólise de alcanos.

RESASCO e HALLER (1983) observaram que a redução do Rh/TiO₂ a altas temperaturas com H_2 (500°C/3h) provocou a interação das partículas de ródio com o TiO₂ reduzido e que a energia de interação foi suficiente para causar a migração das espécies reduzidas do suporte para partícula de ródio. Esta interação desativou fortemente a reação de hidrogenólise. Os autores propõem que a desativação dos sítios responsáveis pela hidrogenólise é uma combinação do efeito geométrico e do efeito eletrônico. O efeito geométrico ocorre pela migração das espécies reduzidas do suporte para o metal bloqueando fisicamente os sítios ativos constituídos de grandes “ensembles” necessários para a reação. O efeito eletrônico é observado pela interação eletrônica localizada (essencialmente uma ligação química) entre as espécies migrantes e o metal. Os autores propõem que, de modo geral, as interações que ocorrem entre os suportes reduzidos a altas temperaturas e os metais do grupo VIII são análogas às interações metal-metal (formação de ligas), observadas por exemplo entre os metais do grupo VIII e os do grupo Ib (sistemas como: Os-Cu, Ru-Cu, Pt-Au, etc.), de modo que pequenos pacotes de TiO₂ ou de espécies de titânia desativam preferencialmente um grande conjunto, “ensemble”, de átomos do metal ativo, os quais são responsáveis pela hidrogenólise (RESASCO e HALLER, 1984). As espécies de titânia em interação com as partículas do metal são subóxidos de titânia (TiO_x), cátions de menor estado de oxidação, Ti^{3+} ou Ti^{2+} (HALLER e RESASCO, 1989). As conclusões obtidas com catalisadores de ródio suportados em titânia podem ser estendidas para outros metais do grupo VIII e também para outros suportes constituídos de óxidos redutíveis, como por exemplo o V₂O₅, CeO₂, Nb₂O₅ (HALLER e RESASCO, 1989).

MASTHAN (1996) observou a interação metal-suporte nos catalisadores de Ru/TiO₂ e Ru/ZrO₂. Contudo, a interação metal-suporte observada nos catalisadores preparados com ZrO₂ foi menor do que com os preparados com TiO₂. Uma intensa interação metal-suporte foi observada nos catalisadores Ru/TiO₂ depois da redução a 400°C em corrente de H_2 .

BOND *et al.* (1991) prepararam catalisadores de Ru/TiO₂ a partir de precursores clorados. Os catalisadores foram reduzidos a 160°C (baixa temperatura) e 485°C (alta

temperatura). Os autores observaram a interação metal-suporte nos catalisadores reduzidos a alta temperatura, com redução na taxa da reação de hidrogenólise do n-butano.

KOMAYA *et al.* (1994) observaram que durante a preparação e redução do catalisadores de Ru/TiO₂ as partículas do metal são cobertas com as espécies de titânia derivadas do suporte podendo sofrer encapsulação parcial pela titânia amorfa. Quando a temperatura de redução aumenta as partículas de rutênio são encapsuladas em maior grau por uma camada de titânia amorfa, sendo que as partículas menores sofrem encapsulação mais facilmente do que as grandes. Os autores observaram que, mesmo depois da redução a baixas temperaturas (250°C), a superfície do catalisador é coberta pela titânia em um grau substancial. A atividade específica e seletividade destes catalisadores são dominadas pela interações que ocorrem entre as partículas de rutênio e a sobrecamada de titânia.

SANTOS *et al.* (1983) prepararam catalisadores de Fe/TiO₂ pelo método da impregnação. Depois de seco em ar a 117°C/12 h os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de H₂ a várias temperaturas (427, 497 e 527°C). Os autores observaram através de Espectroscopia Mössbauer que durante o tratamento com H₂ a 427°C as espécies Fe^{II}, presentes na superfície do catalisador, são reduzidas para Fe metálico. A interação forte metal-suporte iniciou quando a temperatura de redução aumentou de 427 para 497°C, sendo este comportamento observado através da supressão da quimissorção de CO. Os autores sugerem que sítios especiais são criados em toda a superfície metálica e não somente na área geométrica de contato entre a partícula metálica e o suporte.

LAIYUAN *et al.* (1994) prepararam catalisadores de Pt, Re e Pt-Re suportados em alumina, contendo 0,14% em peso de titânia, pelo método da impregnação a partir de precursores clorados. Os catalisadores foram caracterizados através de técnicas como Redução a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopia de Reflectância Difusa de UV (DRS) e medidas de adsorção de H₂ e de CO. Os resultados TPR mostram um pico relativo à redução das espécies PtO₂ ao redor de 300°C e outro a 435°C atribuído à redução das espécies de platina que interagem fortemente com o suporte ou à redução de complexos do tipo [PtO_xCl_y]. Os autores observaram que o pico a 435°C é deslocado para temperaturas mais altas quando o conteúdo de Pt diminui de 0,5 para 0,15% em peso. Este resultado sugere que para menores conteúdos de Pt a interação metal-suporte é mais forte. Nos

catalisadores de Pt suportados em alumina-titânia reduzidos a 500°C (H₂), os autores observaram a presença de liga do tipo Pt-Ti resultante da interação forte entre a Pt e a titânia. A presença de liga Pt-Ti indica que a interação Pt-titânia é mais forte do que a interação Pt-alumina.

BERRY *et al.* (1989) prepararam catalisadores Ru-Fe/TiO₂ pelo método da impregnação a partir de precursores clorados. Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de H₂ a várias temperaturas (130°C/1h, 400°C/4h, 500°C/4h, 600°C/4h e 700°C/4h). Os autores observaram, através de Análise EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy") e Espectroscopia Mössbauer, que o tratamento a 130°C/1h resulta na redução parcial do dióxido de rutênio a rutênio metálico e que as espécies de ferro Fe^{II} (espécie predominante) e Fe^{III} (≈ 4%) coexistem na superfície do Ru-Fe/TiO₂ na forma de α-Fe₂O₃ e de Fe₃O₄. O tratamento com H₂ a 500°C/4h conduz a completa redução do óxido de rutênio a rutênio metálico ao mesmo tempo que 27% do Fe^{II} é oxidado para Fe^{III} enquanto 14% é reduzido a Fe⁰. O ferro re-oxidado não é diretamente incorporado em um meio similar àquele do Fe^{III} na forma de α-Fe₂O₃, mas é segregado para a interface com o suporte titânia, sendo estabilizado como Fe^{III}. Os resultados obtidos com Espectroscopia Mössbauer para o catalisador reduzido a 700°C indicou que 33% do ferro está presente como Fe^{III} e 67% é reduzido para Fe⁰ na forma de uma liga RuFe. Análises com Espectroscopia Mössbauer para os sistemas Ru-Fe/TiO₂, mostra que o pré tratamento do catalisador em atmosfera de H₂ a temperaturas superiores a 450°C induz à redução do Fe^{III} para Fe^{II} e Fe⁰, com formação de liga Ru-Fe (BERRY *et al.*, 1989).

Por outro lado, catalisadores compostos de metais de transição suportados em óxidos metálicos inertes como a sílica e alumina, ou ainda em compostos como o AlPO₄, também sofrem interação metal-suporte (CAMPELLO *et al.*, 1993). Nos catalisadores de Ru/Al₂O₃ preparados com precursores clorados, os íons cloro ainda estavam presentes na superfície depois da redução em H₂ a 400°C/4h. A presença de íons cloro indica redução incompleta do Ru⁴⁺ ou do Ru³⁺ para Ru⁰. Nos catalisadores de Ru/Al₂O₃ reduzidos a 500°C somente 55% do rutênio foi reduzido para rutênio metálico na presença de íons cloro. Contudo, estes resultados não foram observados para os catalisadores de Ru/SiO₂, indicando uma interação

metal-suporte mais forte entre o rutênio e a alumina do que com a sílica (VLAIC *et al.*, 1987). ORELLANA *et al.* (1998) também observaram que nos catalisadores de Ru/SiO₂ a interação metal-suporte é mais fraca que nos suportados em alumina. Portanto, pode-se esperar uma redução incompleta do rutênio quando suportado em alumina. Análise dos catalisadores com Redução a Temperatura Programada (TPR) mostra que os catalisadores Ru/SiO₂ são reduzidos em temperaturas menores do que os catalisadores de Ru/Al₂O₃. Os perfis TPR mostraram, para o catalisador de Ru/SiO₂, dois picos de redução ao redor de 250°C e ao redor de 400°C e para os catalisadores suportados em alumina três picos de redução (160°C, 274°C e 463°C). Resultados obtidos com quimissorção estática de H₂ mostram que a quantidade de átomos superficiais de rutênio é inferior a quantidade total de átomos de rutênio no catalisador, indicando que parte do rutênio está ocluído no suporte, isto é, foi incorporado na rede do suporte. Por outro lado, ARCOYA e SEOANE (1998) observaram somente dois picos de redução no perfil TPR para os catalisadores de Ru/Al₂O₃, um a 215°C e outro a 230°C.

JINXIANG *et al.* (1988) prepararam catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ru/SiO₂ pelo método da impregnação a partir de precursores clorados. Os catalisadores foram secos em ar a 120°C e calcinados a 480°C/4h e foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA) e por Análise Termodiferencial (DTA). Os autores observaram que após a calcinação o rutênio está presente na forma de RuO₂ e que a sua interação com a sílica é mais fraca do que com a alumina. Resultados DTA/TGA mostram que a redução e a oxidação do RuO₂ é mais fácil nas amostras não suportadas do que nas suportadas, e obedece a seguinte sequência:

Redução: RuO₂ (160°C) < RuO₂/SiO₂ (177°C) < RuO₂/Al₂O₃ (200°C).

Oxidação: Ru (205°C) < Ru/SiO₂ (275°C) < Ru/Al₂O₃ (297°C).

BERRY *et al.* (1985) prepararam catalisadores de Ru-Fe suportados em sílica e em alumina pelo método da impregnação a partir do cloreto de Ru(III) e do nitrato de Fe(III). As amostras foram secas e calcinadas a 480°C/4h em ar. Os catalisadores foram caracterizados por Espectroscopia Mössbauer e Redução a Temperatura Programada (TPR). A presença de Ru facilita a redução do Fe independente do suporte e a interação

metal-suporte na sílica é mais fraca do que na alumina. Catalisadores com baixa carga de rutênio, 0,1%Ru-5%Fe/Al₂O₃, produziram espectros Mössbauer similares aos obtidos com 5%Fe/Al₂O₃, indicando pouca influência do Ru, sendo característico de espécies de Fe^{III} na forma de α -Fe₂O₃ superparamagnético. O tratamento destas amostras em H₂ a 480°C produziram espectros característicos ao Fe^{III} e ao Fe^{II}. Para os catalisadores com cargas mais altas de Ru, 5%Ru-5%Fe/Al₂O₃, os resultados foram diferentes. Os espectros Mössbauer obtidos para as amostras reduzidas a 480°C mostraram a presença de Fe^{III}, Fe^{II} e Fe⁰ na forma de liga Ru-Fe. Quando o catalisador foi tratado em H₂ a 600°C a maior parte do Fe foi reduzido para Fe⁰ com formação de liga Ru-Fe e outra parte encontrava-se na forma de Fe^{II} não ligado. Os resultados obtidos com TPR para os catalisadores 0,1%Ru-5%Fe/Al₂O₃ mostram dois máximos de redução, a 385 e 620°C e um platô (“ombro”) a 310°C. O pico, 385°C, corresponde a redução do Fe^{III} para Fe^{II}. Para o catalisador monometálico 5%Fe/Al₂O₃, o pico TPR correspondente encontra-se a 454°C, indicando que a presença de rutênio facilita a redução do Fe^{III}. O pico a 620°C foi atribuído à redução para Fe⁰. Para o catalisador 1%Ru-5%Fe/Al₂O₃ obtém-se 4 picos de redução: $\approx$ 200°C, 362°C, 590°C, 810°C. O pico observado na temperatura máxima de 362°C foi atribuído à redução do Fe^{III} para Fe^{II}, e o de 590°C à redução do ferro para Fe⁰. Resultados similares foram obtidos com os catalisadores 5%Ru-5%Fe/Al₂O₃ com correspondente troca do máximo de redução para temperaturas mais baixas: Fe^{III} para Fe^{II} a 360°C e redução para Fe⁰ a 500°C; e o aparecimento de um pico ao redor de 800°C. Os resultados obtidos com TPR são consistentes com os obtidos por Espectroscopia Mössbauer em que se observa que a redução do Fe^{III} é facilitada pela presença de rutênio (cargas metálicas mais altas). Para os catalisadores suportados em sílica a redução do Fe^{III} para Fe⁰ é mais fácil indicando uma interação mais fraca com o suporte. Os autores propõem que na região superficial da alumina pode ocorrer a inclusão parcial do ferro formando uma espécie FeAl₂O₃, na qual a redução do Fe^{II} para Fe⁰ é mais difícil de se obter. Os autores sugerem ainda que o Fe doa elétrons para o Ru através da transferência de elétrons-d das espécies de Fe^{II} para as espécies de rutênio.

CAGNOLI *et al.* (1990) também observaram que as espécies presentes na superfície do catalisador dependem da natureza do suporte. Quando os autores analisaram catalisadores de Fe/Al₂O₃, preparados pelo método da impregnação e reduzidos em H₂ 425°C/26 h, através de Espectroscopia Mössbauer as espécies observadas foram: Fe⁰ superparamagnético, FeAlO₃, FeAl₂O₃, enquanto para o suportado em SiO₂, nas mesmas condições, as espécies observadas foram: Fe⁰ superparamagnético, Fe₃O₄, FeO, Fe^{III}. Nos catalisadores de Fe/Al₂O₃, as espécies Fe^{III} foram atribuídas a compostos do tipo FeAlO₃. A presença das espécies FeAlO₃ e FeAl₂O₄ indica que a interação metal-suporte nos catalisadores de Fe/Al₂O₃ é mais forte do que no Fe/SiO₂. RAMESWARAN e BARTHOLOMEW (1989) também prepararam e caracterizaram (Espectroscopia Mössbauer) catalisadores de Fe/Al₂O₃. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação e reduzidos a 300°C em atmosfera de H₂. Os autores observaram que as principais espécies presentes na superfície reduzida eram o Fe^{II}, pequenas quantidades de Fe^{III} e Fe⁰ (superparamagnético).

2.3 - HIDROGENAÇÃO DA LIGAÇÃO C=O

2.3.1 - Catalisadores Monometálicos

A reatividade intrínseca comparativa dos catalisadores metálicos do grupo VIII para a hidrogenação do grupo C=O é a oposta da observada para a hidrogenação da ligação C=C. Enquanto o paládio é um bom catalisador para a hidrogenação da dupla C=C, como já mencionado, ele não o é para a hidrogenação do grupo carbonila, C=O. O níquel e o cobalto, por sua vez, em fase gasosa, conduzem a reações laterais. Desta forma, os catalisadores mais usados para a hidrogenação do grupo C=O são os metais do grupo platínico (Os, Ir, Pt, Ru, Rh). De modo geral, a atividade dos catalisadores metálicos do grupo platínico para a hidrogenação do grupo C=O pode ser assim apresentada: Os ≈ Ir > Pt > Ru > Rh (PONEC, 1997). O rutênio é um catalisador muito ativo para a hidrogenação de compostos carbonílicos alifáticos (KLUSON e CERVENY, 1995). Contudo, nos catalisadores metálicos não promovidos a seletividade é geralmente baixa e a ordem no

“ranking” de atividade e seletividades pode ser influenciada por mudanças no tipo de suportes usados e a adição de compostos tais como o Sn e o Fe.

2.3.2 - Mecanismo da Reação

A hidrogenação de aldeídos e cetonas, catalisada por metais de transição, para formar os álcoois correspondentes pode ser considerada semelhante à hidrogenação de compostos olefinicos para formar alcanos, uma vez que em ambas as reações é necessário a adição de dois átomos de hidrogênio nas respectivas duplas ligações, $C=O$ e $C=C$, a serem hidrogenadas. Contudo, a hidrogenação de compostos carbonílicos pode envolver complicações adicionais como: i) possível participação da forma enol; ii) importância da reversibilidade da reação; iii) a existência de dois “estados parcialmente hidrogenados” (espécies C-metal e O-metal); iv) a natureza polar da ligação dupla carbonila ($C=O$); v) a existência do par de elétrons no oxigênio da ligação $C=O$ (TANAKA, 1986). Dependendo das condições de reação, a hidrogenação de compostos carbonílicos pode ser acompanhada pela hidrogenólise para formar hidrocarbonetos. Esta reação lateral é, geralmente, promovida por ácidos e inibida por bases e acontece em grande extensão na presença de catalisadores de platina.

Os estados de adsorção e o mecanismo da hidrogenação de cetonas e aldeídos em metais de transição dependem das condições experimentais [T, P, fase (gasosa ou líquida) e presença ou não de solventes] e do tipo de catalisador usado. Em geral, a adsorção molecular e a hidrogenação para o correspondente álcool é favorecida nas reações em fase líquida, baixas temperaturas e altas pressões de reação, enquanto que a desidrogenação e a decarbonilação ocorrem em fase gasosa, altas temperaturas e baixas pressões (TANAKA, 1986).

TANAKA (1986) propõe que a hidrogenação do grupo carbonila (cetonas e aldeídos) pode acontecer através de um mecanismo similar ao proposto por Horiuti-Polanyi (**Figura 2.8**). As etapas que envolvem o H_2 e o hidrogênio adsorvido $[H(a)]$ foram omitidas com o objetivo de simplificar o esquema mostrado.

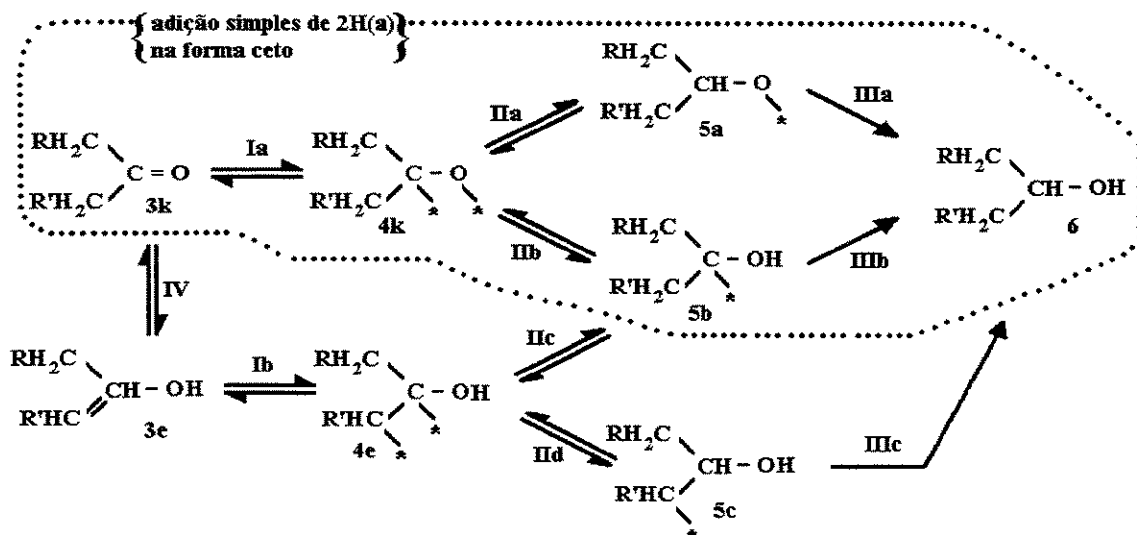


Figura 2.8 - Mecanismo Horiuti-Polanyi-Hidrogenação da Cetona (TANAKA, 1986).

Neste mecanismo, a etapa III é considerada a etapa determinante da reação, que pode ter caminhos diferentes dependendo das condições de reação e do tipo de catalisador. A espécie **4 k**, mostrada na Figura 2.8, corresponde à adsorção associativa das olefinas (espécie di- $\sigma_{C=C}$) (Figura 2.2, etapa 2), e é a única forma de adsorção, das cetonas, do tipo ceto dentro da estrutura do mecanismo Horiuti-Polanyi. Contudo, de acordo com o item v) acima, a hidrogenação dos compostos carbonílicos poderia também acontecer através de outras espécies adsorvidas tais como π -ligada (1), coordenada através do par de elétrons de oxigênio (2) ou através de um intermediário π -oxaalílico (3) (Figura 2.9).

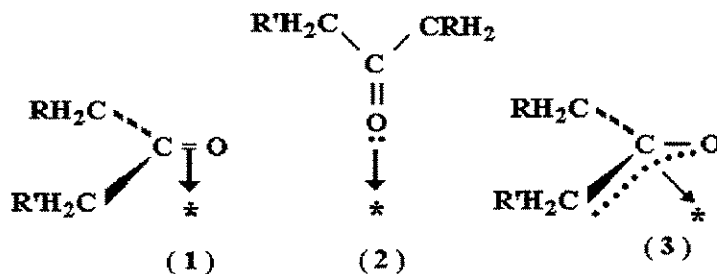


Figura 2.9 - Outros possíveis Modos de Adsorção da Ligação C=O (TANAKA, 1986).

De acordo com estudos envolvendo a adição de deutério, na presença de Ru, Os, Ir e Pt, a hidrogenação da cetona para formar álcoois acontece com a adição de hidrogênio na espécie (cetona) adsorvida molecularmente favorecendo, desta forma, a aplicação do mecanismo Horiuti-Polanyi (TANAKA, 1986). Contudo, evidências experimentais obtidas com Espectroscopia Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (SZILAGYI *et al.*, 1980; TANAKA, 1986) mostram que as espécies ativas são do tipo π -ligadas (espécie 1, **Figura 2.9**) ou coordenadas através do par de elétrons existente no oxigênio do CO (espécie 2, **Figura 2.9**) em vez das espécies adsorvidas associativamente, como proposto por Horiuti-Polanyi (para as olefinas) e estendido para a ligação C=O da cetona (espécies 4k, **Figura 2.8**. GENESTE *et al.*(1979) estudaram a hidrogenação das cicloalcanonas (C₄-C₉) em fase líquida, ciclohexano como solvente, e na presença de catalisadores de Pt/SiO₂ e de Ru/SiO₂. Os autores sugerem que nestes sistemas a reação ocorre através da espécie π -adsorvida, sendo que a adição do primeiro hidrogênio é a etapa determinante da reação (**Figura 2.10**).

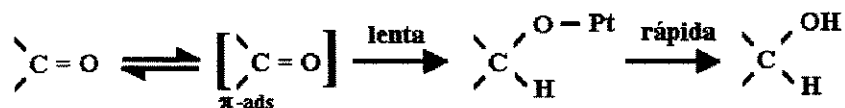


Figura 2.10 - Mecanismo para a Hidrogenação da Ligação C=O (GENESTE *et al.*(1979).

Efeitos estéricos também causam mudanças na seletividade e atividade dos catalisadores compostos por metais de transição nas reações de hidrogenação de compostos carbonílicos (C=O). JENCK e GERMAIN (1980) mediram as reatividades relativas de 19 cetonas alifáticas e alicíclicas saturadas na hidrogenação em fase vapor de misturas binárias e terciárias e na presença de cobre-cromita como catalisador. As condições de reação foram temperatura entre 185-240°C e pressão total entre 20-100 atm com excesso de hidrogênio. Os autores observaram uma correlação linear entre o logaritmo das reatividades relativas e a constante de Taft (E_s) indicando a predominância de efeitos estéricos. Estudos com dessorção térmica, na presença de Pt/SiO₂, além de quantificar os dois estados de adsorção

das cetonas, adsorção associativa (espécies, 4k da **Figura 2.8**) e adsorção coordenativa (espécies 1, da **Figura 2.9**), mostram que quanto maior a molécula da cetona, maior é a quantidade das espécies coordenativas (π -ligada) adsorvidas na superfície do metal, indicando que quanto maior o grupo alquila menor é a atração da molécula com a superfície (efeito estérico) (TANAKA, 1986). A **Tabela 2.2** mostra os resultados obtidos.

Tabela 2.2 - Modos de Adsorção das Cetonas na Superfície da Pt/SiO₂ (TANAKA, 1986)

Cetona	Espécies de Superfície (%)	
	Associativa (diadsorvida)	Coordenativa (π -ligada)
acetona	79	21
metil-etil-cetona	59	41
2-pentanona	36	64
metil-isopropionil-cetona	34	66

Cetonas substituídas nas várias posições com relação ao grupo C=O, como por exemplo 2-metilciclohexanona e a 3-metilciclohexanona, mostram diferentes reatividades relativas para a reação de hidrogenação. Na presença de rutênio e ósmio ocorreu a hidrogenação preferencial da 3-metilciclohexanona para o correspondente álcool. Todas as cetonas substituídas com o grupo metila são, contudo, menos reativas do que a ciclohexanona. Como o grupo carbonila das cetonas substituídas e não substituídas apresentam distribuição de cargas eletrônicas semelhantes, o efeito foi atribuído ao impedimento estérico da adsorção da molécula na superfície do metal (KLUSON e CERVENY, 1995).

2.3.3 - Efeito de Aditivos

A adição de Fe e Sn nos metais do grupo VIII, quando usados na reação de hidrogenação de aldeídos e cetonas, tem um efeito oposto daquele obtido nas reações de

hidrogenação de substratos olefínicos. Estes efeitos são conhecidos desde há mais de 70 anos, quando CAROTHERS e ADAMS (1923, 1925) mostraram que a adição de sais de ferro (II ou III) à solução acelerava a hidrogenação dos aldeídos a álcoois pelo óxido de platina/negro de platina. Por sua vez, KERN *et al.* (1925) mostraram que a maioria das substâncias que atuavam como promotores na redução dos aldeídos com o óxido de platina/negro de platina, atuavam como venenos na redução das olefinas pelo mesmo catalisador.

BURCH e PETCH (1992) observaram que os catalisadores Rh-Fe/SiO₂ foram mais ativos e seletivos na hidrogenação do acetaldeído a etanol, mesmo a baixas temperaturas (< 100°C), do que os respectivos catalisadores monometálicos. Como o catalisador 1%Fe/SiO₂ não apresenta nenhuma atividade para a reação de hidrogenação do acetaldeído, nas condições estudadas (20 atm de pressão e várias temperaturas), as propriedades dos catalisadores promovidos com ferro não são simplesmente aditivas. A explicação dada para este fato foi a formação de novos sítios catalíticos capazes de hidrogenar o acetaldeído.

A hidrogenação da ligação C=O é também promovida com a adição de compostos tais como estanho, gálio, germânio a metais do grupo VIII, enquanto estes aditivos envenenam a superfície do catalisador para a reação de hidrogenação da dupla olefínica C=C, como descrito anteriormente. Como já visto, o estanho encontra-se em vários estados de oxidação na superfície do catalisador reduzido. Em sistemas Ru-Sn/suporte, o estanho é encontrado em três estados de oxidação: Sn^{II} e Sn^{IV} (em maior quantidade) e Sn⁰ (em menor quantidade). O estanho presente na forma iônica ativa o grupo C=O e polariza o grupo carbonila, facilitando desta forma a transferência do hidrogênio adsorvido nos átomos de rutênio adjacentes (KLUSON e CERVENY, 1995). Portanto, o papel dos aditivos como o estanho depende da natureza do substrato; no caso de grupos não polares como a dupla olefínica C=C o principal efeito do aditivo (Sn) é diminuir o número de átomos do metal ativo (Ru) na superfície do catalisador (efeito geométrico), enquanto no caso da hidrogenação do grupo carbonila é o de ativar a ligação C=O pela criação de novos sítios catalíticos.

GALVAGNO *et al.* (1986b) estudaram o efeito promotor da adição de estanho no comportamento catalítico da platina na reação de hidrogenação do hidrocinaldeído

(C=O). Os resultados obtidos mostram um aumento na taxa da reação de hidrogenação do grupo C=O para baixos conteúdos de Sn com subsequente decréscimo para razões Sn/Pt mais altas. Os autores concluíram que os íons de Sn que envenenam a platina na hidrogenação da ligação C=C atuam como promotores na redução catalítica de aldeídos e cetonas. Desta forma, os resultados obtidos mostram que o efeito da adição de Sn nos catalisadores usados para a hidrogenação catalítica é fortemente dependente do substrato.

2.3.4 - Efeito do Suporte

O uso de óxidos redutíveis como suportes, em particular o TiO_2 , não produz nenhum aumento na taxa da reação de hidrogenação da dupla ligação C=C e diminui significativamente a taxa da reação de hidrogenólise, como visto anteriormente. Contudo, o uso destes suportes leva a um notável aumento na taxa de hidrogenação do CO na presença de metais do grupo VIII (VANNICE e SEN, 1989). O papel do TiO_2 na alteração da taxa das reações, como por exemplo a síntese de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) não é ainda completamente compreendido, mas evidências experimentais indicam a ocorrência da ativação da molécula de CO (TAUSTER, 1987). Vários modelos foram propostos para explicar como suportes do tipo TiO_2 podem ativar a molécula de CO e aumentar a sua taxa de hidrogenação. O modelo preferido é aquele em que sítios especiais existentes na interface metal-suporte permitem o enfraquecimento da ligação C=O (256 kcal/mol). A titânia é o suporte que mais se adequa a este modelo. Existem duas razões aparentes para isto: a titânia perde facilmente oxigênio e torna-se não estequiométrica; e as espécies TiO_x podem migrar sobre a superfície das partículas metálicas dispersas no suporte, nas condições de redução. Como a maioria dos metais podem dissociar o hidrogênio a baixas temperaturas, o processo pode ser catalisado na região interfacial metal-suporte para produzir sítios deficientes, tais como cátions intersticiais do tipo Ti^{+3} (ou Ti^{+2}) ou vacâncias de oxigênio ("oxygen vacancies"), o que permite a interação entre o CO quimissorvido no metal e o óxido na superfície (TAUSTER, 1987). Com o objetivo de verificar se o fenômeno observado para a reação de hidrogenação do CO é extensivo para as ligações carbonílicas de um modo geral VANNICE (1990) estudou a hidrogenação da acetona como reação modelo

na presença de catalisadores Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃ e Pt/TiO₂ reduzidos a 200°C-500°C. Esta reação, dependendo das condições, leva à formação do álcool isopropílico ou de propano (favorecido pela termodinâmica) e água. Resultados cinéticos mostram que não existe efeito do tamanho de partículas (reação insensível à estrutura). Porém, quando o TiO₂ é usado como suporte, após tratamento térmico a altas temperaturas (HTR-500°C), observa-se um notável aumento (500 vezes) no valor da TOF para a formação do álcool isopropílico, mostrando a forte influência do suporte na atividade e seletividade do catalisador. A Tabela 2.3 mostra os resultados obtidos.

Tabela 2.3 - Hidrogenação da Acetona na Presença de Pt Suportada (VANNICE, 1990)

Catalisador	TOF (s ⁻¹ x 10 ²)	E _{ativação} (kcal . mol ⁻¹)	D _{médio} (nm)
Pt/SiO ₂	1,1	16,0 ± 0,6	2,0 - 3,7
Pt/η-Al ₂ O ₃	2,4	18,6	3,9
Pt/TiO ₂ (LTR)	2,8	14,1 ± 0,7	1,5
Pt/TiO ₂ (HTR)	565	16,3 ± 2,0	(~ 1,5)

VANNICE (1990) propõe que as espécies di-σ-adsorvidas na superfície do catalisador são as mais reativas na reação de hidrogenação da acetona para formar o álcool isopropílico. O autor explica esta reatividade através de uma interação com o suporte, onde o átomo de carbono e o átomo de oxigênio adsorvidos na platina interagem com os cátions da titânia, por exemplo, com os cátions Ti³⁺ (ou cátions Ti²⁺), existentes na superfície do suporte, tornando-se mais reativo. Este modelo está representado na Figura 2.11. O autor comparou este efeito, aumento na taxa de hidrogenação do C=O, com o obtido quando solventes polares são usados na hidrogenação da acetona em fase líquida.

A parte superior, da Figura 2.11, representa os diferentes tipos de possíveis espécies adsorvidas na Pt, tal como proposto na literatura, e a inferior mostra o modelo proposto para a hidrogenação da ligação C=O da acetona para formar o álcool isopropílico. Segundo

este modelo ocorre a ativação do oxigênio na ligação através da sua interação com os sítios da titânia (sítios do tipo Ti^{3+}) na região interfacial metal-suporte.

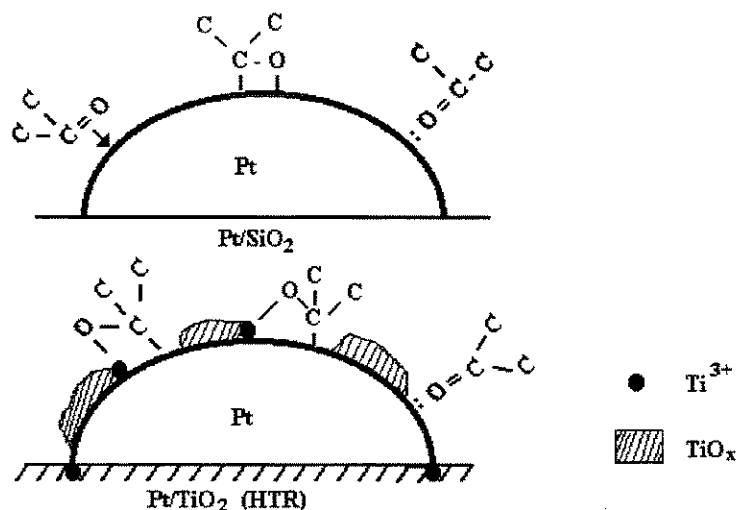


Figura 2.11 - Modelo Proposto para a Hidrogenação do Grupo Carbonila da Acetona em Metais Suportados em TiO_2 (VANNICE, 1990).

Posteriormente VANNICE (1992) ampliou o seu modelo para a ativação do grupo carbonila incluindo além das espécies reduzidas (Ti^{3+}) vacâncias de oxigênio no suporte adjacente ao sítio metálico (Figura 2.12).

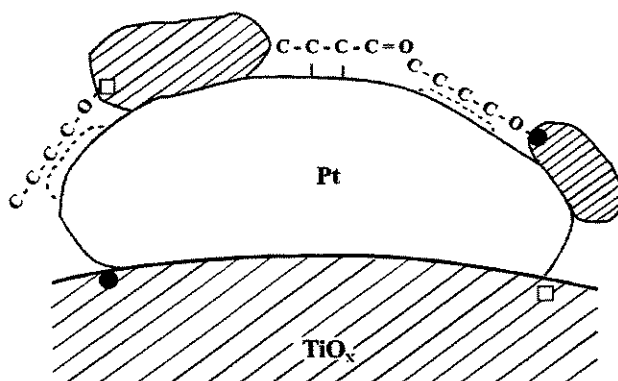


Figura 2.12 - Modelo de Sítio Interfacial para a Ativação das Ligações Carbonílicas em Catalisadores de Pt/Titânia Usando como Exemplo o Crotonaldeído: (●) Cátions Ti^{3+} ; (□) Vacância de Oxigênio (VANNICE, 1992).

Estudos realizados com catalisadores de Ru/SiO₂ e Ru/TiO₂ mostram que os catalisadores suportados em titânia exibem maior atividade e seletividade para a hidrogenação da ligação C=O do que os suportados em sílica (KLUSON e CERVENY, 1995). WISMEIJER *et al.* (1985) hidrogenaram vários substratos orgânicos na presença de catalisadores de 5%Ru/SiO₂ (reduzido a 600°C/H₂, 2h) e 1%Ru/TiO₂ (reduzido 200°C/H₂, 2h e a 500°C/H₂, 2h) preparados pelo método da impregnação. A reação de hidrogenação foi realizada em fase líquida na presença de ciclohexano com o solvente. O catalisador de Ru/TiO₂ foi o que apresentou o melhor desempenho. A Tabela 2.4 mostra alguns dos resultados obtidos.

Tabela 2.4 - Influência do Suporte TiO₂-Hidrogenação em Fase Líquida na Presença de Ru^a.

Substrato	Atividade Inicial [10 ⁻³ mol H ₂ (mol Ru s) ⁻¹]	
	5%Ru/SiO ₂ ^b	1%Ru/TiO ₂ ^c
Acetona	2,4	150
Ciclohexanona	1,0	75
4-t-Butilciclohexanona	0,12	175
2-Butenal	1,4	10,8
Acetofenona	1,1	3,7
D-Fructose ^d	0,6	48,2
Ciclohexeno	142	249

^aSubstrato (5.0x10⁻² mol.L⁻¹) em ciclohexano; 30°C; 1 atm de H₂; ^b5%Ru/SiO₂ ativado a 600°C; ^c1%Ru/TiO₂ ativado a 500°C; ^d0,67 mol.L⁻¹ em água; 60°C; 20 atm de H₂ (WISMEIJER *et al.*, 1985).

Os autores concluíram que o aumento observado na atividade destes catalisadores nas várias reações de hidrogenação testadas não deve ser atribuído à dispersão do metal como determinado pela Quimissorção com H₂. Os autores observaram que o catalisador Ru/SiO₂ hidrogena seletivamente o ciclohexeno presente em uma mistura equimolar de ciclohexeno e ciclohexanona enquanto que o Ru/TiO₂ hidrogena ambos os compostos em igual taxa. Eles

concluíram que a força de adsorção da ciclohexanona no Ru é independente do suporte. A mudança da seletividade foi atribuída a um aumento na atividade do Ru/TiO₂ para a hidrogenação da dupla C=O. Os autores sugerem que os componentes ativos que constituem o catalisador precursor suportado em titânia, não necessariamente possuem os sítios adequados para hidrogenar o grupo C=O, e que, em certa extensão, a formação destes sítios depende da temperatura na qual estes catalisadores são reduzidos, ou seja, redução a baixas temperaturas (LTR-200°C) ou a altas temperaturas (HTR-500°C).

BELL (1995) observou que a atividade e seletividade dos catalisadores compostos de Rh, Pt, Ru são fortemente influenciadas pela presença de suportes óxidos como a TiO₂. Para reagentes polares, como por exemplo o CO, NO e o (CH₃)₂CO, o autor observou um significativo aumento na taxa da reação. Este aumento foi atribuído à interação ácido-base de Lewis entre um dos átomos do dipolo, o oxigênio da ligação C=O, e os cátions metálicos expostos do suporte (TiO_x). Quanto maior for a acidez de Lewis maior será a eficiência do suporte em ativar a ligação C=O.

2.4 - HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS POLIFUNCIONAIS (ALDEÍDOS α,β -INSATURADOS).

A hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados é um exemplo de uma reação onde se coloca o problema da hidrogenação competitiva de grupos C=C e C=O presentes na mesma molécula.

Como mostra a **Figura 2.13**, a hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados pode acontecer através de diferentes caminhos de reação.

Observa-se, pela figura, que a adição de H₂ na posição 1,2 produz álcool insaturado enquanto que a adição na posição 3,4 produz aldeído saturado e a adição 1,4 forma a espécie enólica que isomeriza para aldeído saturado. Subsequentes adições de H₂ na ligação C=C e na C=O leva à formação do álcool saturado. Os caminhos, mostrados no esquema, determinam a quimioseletividade ou regioseletividade da reação.

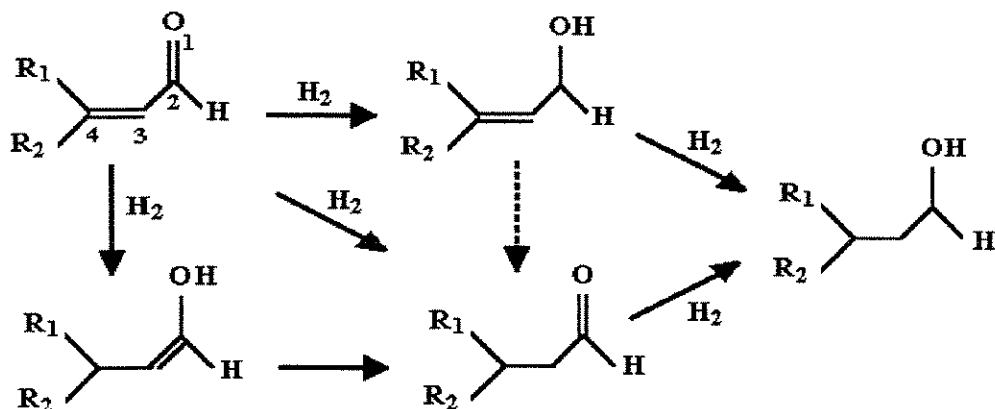


Figura 2.13 - Esquema da Reação da Hidrogenação de Aldeídos α,β -Insaturados (GALLEZOT e RICHARD, 1998).

O esquema mostrado na Figura 2.13 pode ser complicado por reações laterais nos metais ou no suporte. Assim, nas reações de hidrogenação de compostos polinsaturados em fase líquida foi observada pouca formação de hidrocarbonetos, produto da hidrogenólise. Contudo, esta reação foi observada, por exemplo na hidrogenação da acroleína em fase vapor, mesmo para baixas conversões (MARINELLI e PONEC, 1995).

2.4.1 - Catalisadores Monometálicos

Vários catalisadores monometálicos, constituídos de metais do grupo VIII, têm sido usados para estudar a hidrogenação seletiva de compostos polifuncionais, principalmente de aldeídos α,β -insaturados. Os estudos de RYLANDER (1979), KASPAR *et al.* (1992) e de GALLEZOT e RICHARD (1998) mostram que os metais não promovidos têm seletividades específicas para formar o álcool insaturado. O irídio e o ósmio são os mais seletivos; o paládio, ródio e níquel são poucos seletivos ou não seletivos; a platina, rutênio e cobalto são moderadamente seletivos. Esta tendência foi confirmada na reação de hidrogenação do crotonaldeído em que a seletividade à álcool insaturado obedeceu a ordem $Os > Ir > Ru > Rh \approx Pt \approx Pd$, e na hidrogenação do cinamaldeído na ordem $Os > Ir > Pt > Ru > Rh > Pd$ (GALLEZOT e RICHARD, 1998). A seletividade para álcool cinâmico foi comparada por

GIROIR-FENDLER *et al.* (1988) na presença de catalisadores de Ir, Pt, Ru, Rh e Pd suportados em carvão ativo e em grafite. Os autores observaram que a seletividade para álcool insaturado seguiu a seguinte ordem Ir > Pt > Ru > Rh > Pd para os catalisadores suportados em carvão e em grafite (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 - Hidrogenação do Cinamaldeído na Presença de Metais do Grupo Platínico Suportados em Carvão (C) e em Grafite (G).

Catalisador	Conversão (%)	1 ^a (%)	2 ^b (%)	3 ^c (%)	TOF (s ⁻¹)
2,9%Ir/C	0	60	36	4	0,04
	25	81	13	6	
3,8%Pt/C	0	0	95	5	0,02
	25	33	60	7	
4,6%Ru/C	0	0	95	5	0,05
	25	5	88	7	
2,7%Rh/C	0	0	95	5	0,50
	25	0	97	3	
4,0%Pd/C	0	0	60	40	6,7
	25	0	55	45	
4,4%Ir/G	0	61	36	3	0,09
	25	72	25	3	
3,6%Pt/G	0	72	28	0	0,02
	25	78	20	2	
3,6%Ru/G	0	12	83	5	0,09
	25	39	57	4	
1,6%Rh/G	0	0	94	6	0,61
	25	7	90	3	
2,5%Pd/G	0	0	70	30	4,4
	25	0	83	17	

^a Álcool Cinâmico (3-fenil propenol)

^b Hidrocinamaldeído (3-fenil propanal)

^c Álcool hidrocinâmico (3-fenil propanol)

Condições de Reação: T = 60°C, P = 40 atm, 0,1 mol de cinamaldeído em 37,5 mL de isopropanol e 10 mL de H₂O, 400 mg de catalisador (GIROIR-FENDLER *et al.*, 1988).

É evidente que a ordem $\text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Rh}$, estabelecida para a seletividade a álcool insaturado (hidrogenação preferencial da ligação $\text{C}=\text{O}$) na hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados corresponde à ordem de atividade dos catalisadores do grupo da platina para a hidrogenação do grupo $\text{C}=\text{O}$ (ver item 2.3.1).

Estas observações mostram que, de um modo geral, a seletividade da reação de hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados é determinada pela adsorção competitiva dos grupos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$ na superfície do catalisador. É possível concluir ainda que, de um modo geral, o mecanismo da hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados - grupo $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, pode ser discutido em termos dos mecanismos de hidrogenação dos grupos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$ isolados. Na realidade, a hidrogenação seletiva da função carbonila mostrou ser sensível a vários fatores, tais como a dispersão do catalisador metálico, a presença de aditivos, tanto no catalisador como no solvente (caso da hidrogenação em fase líquida) e a natureza do suporte. A influência do suporte e de aditivos (Sn , Fe) na seletividade de formação do álcool insaturado é discutida a seguir.

2.4.2 - Efeito de Aditivos

A maioria dos trabalhos relativos à hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados mostram que a seletividade dos metais pertencentes ao grupo VIII pode ser modificada com a adição de um segundo metal mais eletropositivo (GALLEZOT e RICHARD, 1998). Contudo, a natureza da associação entre os dois metais e o estado de valência do segundo metal não está totalmente esclarecida (ver itens 2.2.3 e 2.3.3).

Resumidamente, dois mecanismos podem explicar o efeito promotor dos aditivos:

1) O metal eletropositivo atua como um doador de elétrons aumentando a densidade eletrônica do metal ativo, diminuindo a ativação da ligação $\text{C}=\text{C}$ através de sua energia de ligação e favorecendo, deste modo, a hidrogenação da ligação $\text{C}=\text{O}$.

2) O metal eletropositivo, na superfície do metal ativo, atua como um sítio eletrofílico ou sítio ácido de Lewis promovendo a adsorção e ativação da ligação $\text{C}=\text{O}$ através do par de elétrons do átomo de oxigênio como mostrado esquematicamente na **Figura 2.14**.

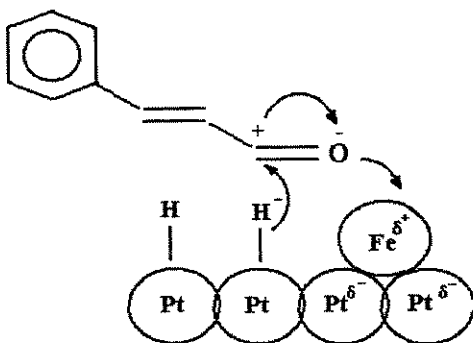


Figura 2.14 - Esquema Representativo da Ativação da Ligação C=O por Átomos de Ferro na Superfície da Platina (RICHARD *et al.*, 1989).

Os mecanismos 1 e 2 favorecem o aumento de seletividade observado nos metais do grupo VIII promovidos por metais eletropositivos, o primeiro diminuindo a ativação da ligação C=C e o segundo aumentando a ativação da ligação C=O. Contudo, o mecanismo 2 parece ser predominante, uma vez que foi observado um aumento considerável na taxa da hidrogenação da ligação C=O em quase todos os sistemas catalíticos estudados (GALLEZOT e RICHARD, 1998).

GOUPIL *et al.* (1987) estudaram a reação de hidrogenação em fase líquida do cinnamaldeído na presença de catalisadores de Pt-Fe/C. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação e reduzidos em corrente de H₂ a 400°C. As condições de reação foram: temperatura de 60°C e pressão de H₂ de 40 atm. O solvente utilizado foi uma mistura de 50 mL de isopropanol, 10 mL de água e 2,5 mL de solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaOAc. Os autores observaram que a adição de ferro nos catalisadores monometálicos aumenta a seletividade para a formação do álcool insaturado de 30 para 90%, para o catalisador contendo 50 (atom)% de ferro. Os autores concluíram que a platina forma uma liga com o ferro e que existe uma transferência eletrônica do ferro para a platina. Além disso, o ferro melhora a dispersão da fase metálica. Posteriormente, GOUPIL *et al.* (1992) caracterizaram em detalhes catalisadores contendo 5% Pt-Fe/C reduzidos a 400°C, que se apresentaram ativos e seletivos na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico. Análise com Emissão de Raios-X mostrou que tanto as partículas pequenas como as grandes apresentaram a mesma composição em Pt e Fe, indicando que o tamanho das partículas não

exerce influência sobre a composição do catalisador. Com base nos resultados de Análise Elementar, STEM, Difração de Raios-X e Susceptibilidade Magnética, os autores concluíram que os catalisadores são compostos de partículas de liga Pt-Fe, monocristalinas, de estrutura c.f.c. e composição uniforme. Análises EDGE e EXAFS indicaram que houve transferência de elétrons do Fe para a Pt. A seletividade de todos os catalisadores para a produção de álcool cinâmico foi razoavelmente boa, tornando-se excelente, > 90%, para um teor em ferro de 50% em peso, em que este foi 100 vezes mais ativo do que o catalisador monometálico Pt/C.

COLOMA *et al.* (1996a) estudaram catalisadores de Pt-Sn/C na hidrogenação do crotonaldeído em fase gasosa. Os autores usaram o carvão por ser um suporte relativamente inerte, permitindo deste modo observar as interações que ocorrem entre o metal e o aditivo (Sn). O catalisador foi preparado pela impregnação do suporte com uma solução aquosa de H_2PtCl_6 , e então depois de seco a 120°C, o suporte e a platina foram impregnados com uma solução ácida de $SnCl_2$. O catalisador assim preparado foi reduzido em atmosfera de hidrogênio a 350°C. Um estudo detalhado com XPS mostrou que o estanho metálico e o óxido de estanho estavam presentes na superfície do catalisador. Tanto a atividade do catalisador quanto a seletividade à álcool crotilico foram melhoradas pela presença do estanho. Os resultados foram explicados com base no efeito promotor das espécies óxidas de Sn na hidrogenação da ligação C=O, e foi também sugerido que a formação de liga Pt-Sn, formada pela presença de Sn metálico, pode impedir a hidrogenação da ligação C=C. Em um estudo subsequente COLOMA *et al.* (1996b) relacionaram a seletividade à álcool insaturado com a presença e com a quantidade de espécies de Sn na forma óxida.

GALVAGNO *et al.* (1986b) e POLTARZEWSKI *et al.* (1986) estudaram a hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados (cinamaldeído e acroleína), na presença de catalisador Pt-Sn-Nylon. Os autores constataram que, tanto no caso do cinamaldeído como no caso da acroleína, a adição de estanho no catalisador Pt/Nylon causa um aumento (3 vezes maior) na velocidade da reação de hidrogenação, bem como uma alta seletividade à álcool insaturado, de 0% para 75% no caso do cinamaldeído e de 30% para 60% no caso da acroleína, para uma carga de Sn de 15% em peso. O aumento observado foi atribuído a um

decréscimo na ativação da ligação C=C devido a um efeito doador de elétrons do Sn para a Pt e um aumento da ativação da ligação C=O pelos átomos eletrofílicos do Sn, aumentando a polarização da ligação C=O e assim sua reatividade para o ataque de um fraco agente nucleofílico (H_2 quimissorvido).

MARINELLI e PONEC (1995) e MARINELLI *et al.* (1995) estudaram a hidrogenação em fase gasosa da acroleína, crotonaldeído e metilcrotonaldeído na presença de catalisadores bimetalícos Pt-Sn. O aumento observado na seletividade de formação do álcool insaturado foi também atribuído à ativação da ligação C=O pelas espécies óxidas presentes na superfície do catalisador. Os autores sugeriram que estas espécies são do tipo SnO_x .

NERI *et al.* (1994). estudaram a hidrogenação do citral na presença de catalisadores Pt-Sn. Os catalisadores foram preparados pelo método clássico da co-impregnação do suporte (carvão) com uma solução aquosa de H_2PtCl_6 e $SnCl_2$. O catalisador foi reduzido sob fluxo de hidrogênio a 300°C. Quando a percentagem de Sn aumentou de 0% para 20% nos catalisadores bimetalícos, a atividade passou por um máximo correspondendo a um aumento de 5 vezes na atividade. A seletividade para formação do álcool insaturado (geraniol e nerol, as formas E e Z do 3,7-dimetil-2,6-octadienol, respectivamente) aumentou de 65% para 90%. Os autores explicaram que este aumento foi obtido através da ativação eletrofílica da ligação C=O pelo Sn catiônico existente na superfície da platina, quando se usou baixas razões Sn/Pt. Para altas razões de Sn/Pt o efeito do Sn é o de envenenar os sítios do metal onde as moléculas de H_2 são ativadas. NERI *et al.* (1994) sugerem ainda que o envenenamento dos átomos de platina pode ocorrer através da formação de liga Pt-Sn, que só foram detectadas para altos conteúdos de Sn. Resultados similares foram obtidos na hidrogenação de substratos orgânicos contendo -C=O (cinamaldeído e hidrocinalaldeído), - NO_2 (nitrobenzeno) e - $C\equiv N$ (benzonitrilo) em catalisadores de Pt-Sn suportados em Nylon ou carvão {GALVAGNO *et al.* (1986a,b; 1987 e 1990) e POLTARZEWSKI (1986)}.

GALVAGNO *et al.* (1993a,b,c) conduziram um número de investigações na hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados na presença de catalisadores de rutênio promovidos com estanho. A seletividade à álcool insaturado melhorou quando o rutênio foi

promovido com Sn. No caso do cinamaldeído (GALVAGNO *et al.* 1993a), o catalisador foi preparado pela impregnação do carvão ativo com uma solução aquosa de RuCl_3 e SnCl_2 e reduzido a 300°C sob fluxo de hidrogênio. A frequência de turnover calculada pela titulação da superfície de rutênio com CO e a seletividade à álcool cinâmico aumentaram continuamente até que a carga de Sn atingiu 30% em peso. Para uma conversão de 90% a seletividade à álcool insaturado foi superior a 90%. Na hidrogenação do citral (GALVAGNO *et al.*, 1993b), a seletividade para geraniol e nerol, para uma conversão de 30%, aumentou de 35%, quando a reação foi realizada na presença de Ru, para 80% quando realizada na presença do catalisador bimetálico Ru-Sn. Em todos os casos, o aumento obtido para a seletividade foi atribuído a presença de óxido de estanho na superfície do rutênio que atua como uma espécie eletrofílica e ativa a ligação $\text{C}=\text{O}$. COQ *et al.* (1993b) estudaram a reação de hidrogenação seletiva do cinamaldeído na presença de catalisadores de $\text{Ru-Sn/Al}_2\text{O}_3$, com uma razão atômica $\text{Ru/Sn} = 1/0,25$, preparados com precursores não clorados pelo método da reação de superfície controlada. Os catalisadores foram reduzidos a 350°C em atmosfera de H_2 diluído. Os autores observaram que a adição de Sn no $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ melhora a atividade do catalisador e a seletividade de formação do álcool cinâmico. Os autores sugeriram que o aumento observado na seletividade foi devido a presença de sítios do tipo $\text{Ru-Sn}^{+\delta}$ e/ou devido a transferência de elétrons do Sn para o Ru e, que a adição do Sn causa a diluição dos átomos de Ru na superfície tornando a ativação da dupla ligação $\text{C}=\text{C}$ mais difícil.

NERI *et al.* (1996) também estudaram sistemas catalíticos de $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com Sn preparados pela técnica da reação de superfície controlada (RSC). Os autores observaram que a adição de Sn leva a um aumento na seletividade de formação do álcool insaturado tanto para a reação do citral quanto para a reação do cinamaldeído. No caso do citral, a seletividade obtida foi cerca de 75% e no caso do cinamaldeído cerca de 53%. NERI *et al.* (1994 e 1996) concluem que a adição de Sn em metais nobres tais como Rh, Ru e Pt suportados muda a hidrogenação do citral para a formação preferencial de álcoois insaturados que pode atingir um rendimento superior a 90%. A ausência de Sn^0 , como verificado através da Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HREM), e a presença de

pequenas quantidades de Sn-metal na forma de liga metálica confirmam a hipótese de que o Sn está presente principalmente na forma de íons associados com o metal reduzido ao estado de valência zero. DESHPANDE *et al.* (1990a) também constataram que, após a redução do Ru-Sn/Al₂O₃ a 270°C, obtém-se o Ru no estado metálico, enquanto que o Sn está presente em seu estado oxidado (Sn^{II} ou Sn^{IV}) e, atribuíram o aumento na reatividade do grupo carbonila C=O a uma maior polarização desse grupo induzida pelos íons do Sn.

DIDILLON *et al.* (1991 e 1992) observaram que os catalisadores Rh-Sn(n-C₄H₉)₂/SiO₂ são também mais ativos e seletivos para a produção de álcool insaturado (geraniol/nerol) a partir do citral (96% de seletividade e 100% de conversão). DIDILLON *et al.* (1991) também atribuíram o efeito promotor do estanho, observado nos catalisadores de ródio, à polarização da ligação C=O pelo Sn de baixa valência atuando como sítio de Lewis. DIDILLON *et al.* (1992), observaram em estudos de caracterização de catalisadores de Rh-Sn, que a maioria dos átomos de Sn apresenta um estado de oxidação $\geq$ II, provavelmente IV. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) indica que há cerca de 75% de Sn^{II} e/ou Sn^{IV} e 25% de Sn⁰.

Outros aditivos, como por exemplo o germânio, podem também influenciar na seletividade das reações de hidrogenação de compostos polifuncionais (GALVAGNO *et al.*, 1986c).

Todas estas observações sobre o efeito de aditivos (Sn, Fe) na hidrogenação dos aldeídos α,β -insaturados são compatíveis com a ação discutida atrás, destes aditivos na hidrogenação dos grupos C=C e C=O isolados (itens 2.2.3 e 2.3.3).

2.4.3 - Efeito do Suporte

VANNICE e SEN (1989) realizaram um extensivo estudo da hidrogenação em fase gasosa do crotonaldeído na presença de catalisadores de platina suportados em sílica, alumina e titânia preparados pelo método da impregnação a partir de precursores clorados. O catalisador de Pt/SiO₂ e o de Pt/Al₂O₃ produziu butiraldeído (BUTALD) com 100% de seletividade, como já esperado, devido a alta atividade da platina na hidrogenação da ligação

C=C enquanto que o catalisador de Pt/TiO₂ apresentou aumentos significativos na atividade e seletividade com a temperatura de redução. A Tabela 2.6 mostra os resultados obtidos.

Tabela 2.6 - Atividade e Seletividade na Reação de Hidrogenação em Fase Gasosa do Crotonaldeído com Catalisadores de Pt.

Catalisador	Conversão (%)	T (K)	Atividade Inicial ^a	TOF (s ⁻¹)	Seletividade (mol%)		
					BUTALD	CROALC	BUTNOL
5%Pt/SiO ₂	20	319	63,4	0,044	100	0	0
2,1%Pt/Al ₂ O ₃	10	317	70,3	0,047	100	0	0
1,9%Pt/TiO ₂ ^b	19	317	112,4	0,029	79,0	12,6	8,4
1,9%Pt/TiO ₂ ^c	12	318	70,5	1,68	62,8	37,2	0

Nota: Condições de Reação: P = 1 atm; H₂/crotonaldeído = 23,7.

^aAtividade dada em $\mu\text{mol}_{\text{crotonaldeído}}/\text{s gPt}$.

^bCatalisador reduzido a 200°C.

^cCatalisador reduzido a 500°C. (VANNICE e SEN, 1989).

A seletividade à álcool crofílico (CROALC) foi de 37,2% nos catalisadores de Pt/TiO₂ reduzidos à altas temperaturas (500°C) e 12,6% nos catalisadores reduzidos à temperaturas mais baixas (200°C) e um aumento de 60 vezes foi obtido na atividade da reação de hidrogenação do álcool crofílico para formar butanol (BUTNOL) (TOF), no caso dos catalisadores suportados em titânia reduzidos a altas temperaturas. O aumento na seletividade e na atividade para a hidrogenação da ligação C=O foi atribuído ao efeito “SMSI”, em que a ligação C=O é ativada pelos sítios envolvendo subóxidos TiO_x (espécies Ti³⁺ ou Ti²⁺), criados na interface metal-suporte quando o catalisador é reduzido à altas temperaturas ou ainda pela adsorção e ativação da ligação C=O em sítios criados através da eliminação de átomos de oxigênio do suporte, devido a altas temperaturas de redução, deixando desta forma a superfície com vagas de oxigênio (“oxygen vacancies”). Contudo, o uso da titânia, mesmo com tratamento a baixas temperaturas (LTR) muda o caminho de reação produzindo álcool crofílico com 14% de seletividade. Deste modo, VANNICE (1990) usa novamente o modelo representado na Figura 2.11 para explicar o aumento na

seletividade de formação do álcool crofílico. A molécula de crotonaldeído adsorve na Pt através da ligação olefínica C=C, provavelmente como a espécie di- σ -adsorvida, na interface metal-suporte. Isto permite ao oxigênio da ligação carbonila um amplo movimento para poder interagir com os sítios TiO_x da superfície. Esta interação ativa a ligação C=O que é mais facilmente hidrogenada com o hidrogênio também presente na superfície da Pt.

WISMEIJER *et al.* (1986) também verificaram em seus estudos que os catalisadores Ru/TiO₂ quando aquecidos a altas temperaturas sob fluxo de hidrogênio (efeito “SMSI”) são mais seletivos à citrônolol do que os reduzidos a baixas temperaturas e também são mais seletivos do que os catalisadores Ru/SiO₂, quando a reação de hidrogenação do citrônolol é realizada em fase líquida. Os autores explicaram o aumento observado através do fenômeno do “spillover” de hidrogênio, devido a um melhor contato do rutênio com o suporte. Um estudo similar foi conduzido por KASPAR *et al.* (1992) em catalisadores de Os, Ir, Rh e Ru suportados em TiO₂, reduzidos a 200°C e a 500°C, na reação de hidrogenação do crotonaldeído em fase gasosa. Os autores observaram que a seletividade à álcool insaturado foi mais alta quando os catalisadores de rutênio e de irídio se encontravam no estado “SMSI”. Este aumento na seletividade foi atribuído ao recobrimento das partículas metálicas por sub-óxidos de titânia (TiO_x), induzidos pela redução a temperaturas elevadas, e favorecendo deste modo a ativação e a hidrogenação da ligação C=O. O ródio se mostrou totalmente não seletivo e nenhum aumento foi observado na seletividade, mesmo no estado “SMSI”.

Segundo TAUSTER *et al.* (1978), as propriedades de adsorção dos metais nobres são drasticamente alteradas por interações com a TiO₂ superficial e a seletividade a álcool insaturado é afetada pela temperatura de redução. A seletividade da reação de hidrogenação do citrônolol a citrônolol foi drasticamente afetada quando o catalisador de Ru/TiO₂ foi reduzido a 500°C. Observou-se que estes catalisadores foram mais ativos e mais seletivos do que os catalisadores reduzidos a 200°C e do que os suportados em carvão e em sílica. A Tabela 2.7 mostra os resultados obtidos.

COQ *et al.* (1994a,b) observaram que a seletividade a álcool cinâmico obtida com catalisadores de rutênio foi muito mais alta no suporte zircônia do que no de alumina. O

catalisador de Ru/ZrO₂ foi reduzido em H₂ em temperaturas entre 300-700°C. Os autores sugeriram que as espécies óxidas Zrⁿ⁺ existentes na superfície do metal ou na interface metal-suporte, interagem com os átomos de oxigênio da ligação C=O favorecendo, assim, a sua hidrogenação. NITTA *et al.* (1990) e COQ *et al.* (1993b) ao estudar a influência de vários suportes, como o: TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ e C, na hidrogenação do crotonaldeído e do aldeído cinâmico com catalisadores de cobalto e de rutênio, também verificaram altas seletividades à álcool cinâmico devido ao efeito “SMSI” quando os catalisadores são reduzidos à altas temperaturas (ao redor de 550°C). Este aumento na seletividade foi atribuído à polarização da ligação C=O, na interface metal-suporte, pelas espécies TiO_x (x < 2) migrantes do suporte.

Tabela 2.7 - Hidrogenação do Citronelal na Presença de Diferentes Suportes.

Catalisador	T, °C (ativação)	Atividade Inicial [10 ⁻³ mol H ₂ (mol Ru s) ⁻¹]	Concentração _{máx} citronelol
5% Ru/C	200	2,8	extensiva isomerização
	400	3,3	63
5% Ru/SiO ₂	200		extensiva isomerização
	600	3,5	53
5% Ru/TiO ₂	200	2,4	42
	500	33,3	90

Condições de Reação: Pressão de H₂ = 1 atm; T = 35°C (TAUSTER *et al.*, 1978).

SILVA *et al.* (1997) estudaram a reação de hidrogenação do aldeído cinâmico na presença de catalisadores de Pt/TiO₂ e Pt/C. O catalisador de Pt/TiO₂ foi mais seletivo à álcool cinâmico (87%) do que o catalisador Pt/C (32%). Apesar da temperatura de redução destes catalisadores (190°C) ser inferior àquelas na quais se observou o efeito “SMSI”, os autores sugeriram que espécies subestequiométricas de titânia (TiO_x) são formadas durante a redução do catalisador e que estas espécies, presentes na superfície do catalisador, interagem com os átomos de oxigênio dos grupos C=O.

Mudanças na seletividade e na atividade são também observadas na presença de catalisadores que não são constituídos de óxidos redutíveis (TiO_2). GIROIR-FENDLER *et al.* (1988) observaram um aumento na seletividade para a formação do álcool cinâmico durante a hidrogenação do cinamaldeído na presença de catalisadores Pt/Grafite quando comparada com a obtida com catalisadores de Pt/Carvão. Os autores sugeriram que nos sistemas Pt/Grafite ocorre uma transferência de elétrons do grafite para o metal, conduzindo a um menor grau de interação entre a ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ e a platina, favorecendo desta forma a hidrogenação do grupo $\text{C}=\text{O}$.

2.5 - HIDROGENAÇÃO DE ÉSTERES E ÁCIDOS GRAXOS.

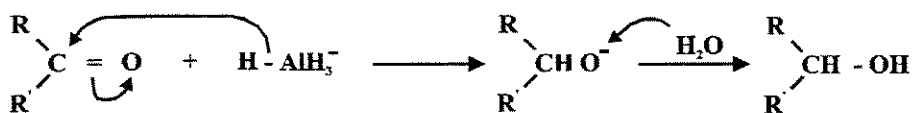
A hidrogenação seletiva de moléculas orgânicas como ácidos graxos e/ou seus ésteres metílicos é mais complexa do que a hidrogenação de aldeídos e cetonas uma vez que o grupo carbonila do éster é menos reativo do que o das cetonas ou dos aldeídos. Esta diferença de reatividade é devido ao caráter fracamente polarizável da ligação $\text{C}=\text{O}$ do éster e da própria obstrução desta função (impedimento estérico) (PICCIRILLI *et al.*, 1995). Consequentemente, a hidrogenação de ésteres e de ácidos graxos para formação de álcoois é normalmente realizada em condições severas de temperatura e pressão (POUILLOUX *et al.*, 1996). Na catálise heterogênea, dependendo da natureza do substituinte do éster e dependendo do catalisador, o produto pode ser um álcool, um ácido, ou um hidrocarboneto (FERRETTI *et al.*, 1991 e TUREK *et al.*, 1994). Da mesma forma que observado para a hidrogenação de aldeídos e cetonas, o caminho da reação para a hidrogenação de ácidos carboxílicos e/ou de seus ésteres metílicos pode ser drasticamente alterado com o método de preparação de catalisador, condições de reação (T, P) e principalmente com a adição de um segundo metal (catalisadores bimetálicos) ou um promotor (pseudo metal) nos sistemas catalíticos, bem como, o tipo de suporte usado com o objetivo de aumentar a hidrogenação da ligação dupla do grupo funcional do ácido e/ou do éster. Desta forma, a seguir veremos os principais fatores que afetam a hidrogenação catalítica dos ácidos carboxílicos e/ou seus ésteres metílicos.

2.5.1 - A Hidrogenação dos Ácidos Carboxílicos e dos seus Ésteres pelo Hidreto de Alumínio Lítio.

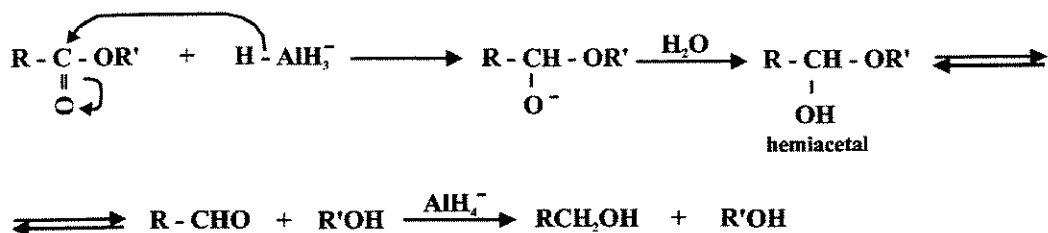
Os álcoois primários e secundários podem ser obtidos por redução de uma grande variedade de compostos que contêm o grupo carbonila, C=O. A redução dos ácidos carboxílicos a álcoois é a mais difícil, e até 1946 a redução direta dos ácidos era impossível. A descoberta em 1946 do agente redutor hidreto de alumínio lítio (LiAlH_4) forneceu um método para a redução dos ácidos carboxílicos a álcoois primários com excelentes rendimentos.

O mecanismo da redução do grupo carbonila pelo hidreto de alumínio lítio, ilustrado a seguir na **Figura 2.15**, envolve como etapa básica a transferência de um íon hidreto que atua como um agente nucleofílico (HUDLICKY, 1984).

a. Aldeídos/Cetonas



b. Ésteres



c. Ácidos

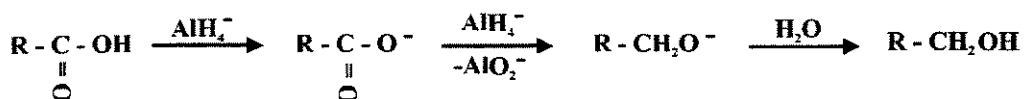


Figura 2.15 - Mecanismo da Hidrogenação do Grupo Carbonila pelo Hidreto de Alumínio Lítio.

A redução dos ácidos carboxílicos e dos ésteres pelo hidreto de alumínio lítio é um processo cujo uso é restrito ao laboratório, sem equivalente à escala industrial. Contudo, como se verá seguir, os mecanismos propostos para a reação de hidrogenação dos ácidos carboxílicos e dos ésteres em catalisadores metálicos são freqüentemente derivados dos mecanismos expostos na **Figura 2.15**. Por outro lado, como mostra a **Figura 2.15**, o mecanismo da reação de hidrogenação pelo hidreto de alumínio e lítio dos ácidos carboxílicos difere do da hidrogenação dos ésteres na etapa de ruptura da ligação C-O (hidrogenólise).

2.5.2 - Hidrogenação dos Ácidos Carboxílicos e dos seus Ésteres em Presença de Óxidos Metálicos.

O uso dos ácidos carboxílicos e dos seus ésteres como fontes naturais dos respectivos aldeídos tem sido objeto de numerosos trabalhos e patentes. A literatura disponível diz respeito sobretudo a hidrogenação de ácidos carboxílicos cujas moléculas não contêm átomos de hidrogênio na posição α , como a hidrogenação de ácidos aromáticos sobre os óxidos de ítrio, de zircônio, de ferro, de vanádio e de manganês, e a hidrogenação do ácido trimetilacético sobre os óxidos de ferro, manganês e zircônio (PESTMAN *et al.*, 1997).

KING e STROJNY (1982) estudaram a redução do ácido benzóico e do benzoato de metila sobre um catalisador Y_2O_3 , monitorando a formação e redução das espécies benzoato à superfície por espectroscopia IR. A evidência experimental indica que o ácido benzóico e o benzoato de metila são reduzidos a benzaldeído através do benzoato quimissorvido, sendo o hidrogênio transferido da fase gasosa para o produto final pelos grupo hidroxila superficiais.

YOKOYAMA *et al.* (1992) e KONDO *et al.* (1993) estudaram a hidrogenação seletiva do ácido benzóico a benzaldeído sobre ZrO_2 e $Cr_2O_3-ZrO_2$ a 523K. Os autores observaram que o Cr_2O_3 funciona como promotor da reação de hidrogenação. Uma espécie intermediária foi observada no IR, durante a transformação do benzaldeído adsorvido em espécies benzoato. A formação desta espécie envolveria vacâncias aniônicas presentes na superfície do óxido.

Por sua vez, HAFFAD *et al.* (1995) compararam a evolução da atividade e seletividade do ZrO_2 e do ZnO em função do tempo para a redução do benzoato de metila. Segundo os autores, os resultados experimentais podem ser interpretados considerando que os sítios ativos são sítios reduzidos.

Os resultados obtidos pelos autores citados podem ser interpretados em termos de um mecanismo do tipo MARS e VAN KREVELEN, como mostra a Figura 2.16

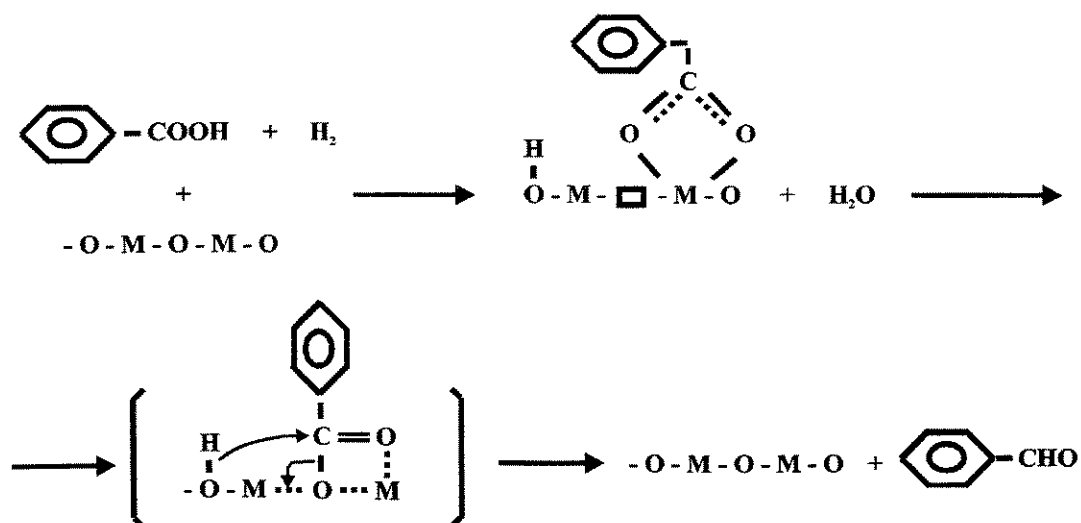


Figura 2.16 - Mecanismo de MARS e VAN KREVELEN para a Hidrogenação do Ácido Benzóico a Benzaldeído sobre Óxidos Metálicos.

O mecanismo de hidrogenação do ácido benzóico (ou dos ácidos carboxílicos aromáticos) sobre óxidos metálicos, embora diferente do mecanismo da hidrogenação pelo hidreto de alumínio lítio, envolveria ainda a adição nucleofílica de um “hidreto” ao carbono.

PESTMAN *et al.* (1997) usaram a hidrogenação seletiva do ácido acético em fase gasosa para mostrar a viabilidade da hidrogenação de ácidos carboxílicos que contêm átomos de hidrogênio α sobre óxidos metálicos. A Figura 2.17 mostra a seletividade máxima da hidrogenação a acetaldeído para os diferentes óxidos, dispostos segundo valor crescente da força da ligação metal-oxigênio. Durante a hidrogenação a temperatura de reação foi elevada da temperatura ambiente até 450°C a uma taxa de aquecimento de

7°C/min e após, foi resfriada para 200°C a uma taxa de 10°C/min (reação realizada em regime de temperatura programada). Deste modo, a estrela (Figura 2.17) indica que a seletividade máxima foi obtida quando a temperatura de reação se encontrava na rampa de resfriamento. Por outro lado, acima de cada barra está indicado o valor da temperatura de reação em °C, na qual aquela seletividade foi atingida.

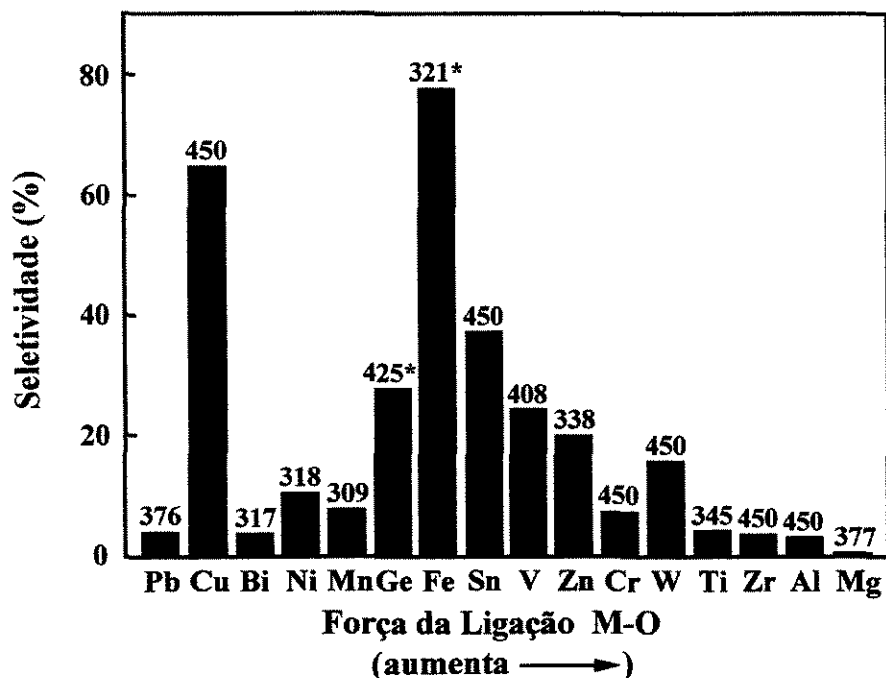


Figura 2.17 - Seletividade Máxima a Aldeído em Função da Força de Ligação Óxido-Metal na Hidrogenação do Ácido Acético (PESTMAN *et al.*, 1997).

Para os sistemas representados na Figura 2.17 em todos os casos o produto secundário mais importante é acetona. Alguns dos óxidos estavam completamente reduzidos aos metais zero-valentes ao fim da reação, que foi realizada em regime de temperatura programada. É interessante observar que os óxidos metálicos se mostraram ativos na hidrogenação do ácido acético a acetaldeído na faixa de temperatura em que ocorre redução parcial do catalisador.

Os resultados obtidos foram explicados pelos autores em termos do mecanismo de MARS e VAN KREVELEN representado na Figura 2.18.

Os mecanismos representados nas Figuras 2.16 e 2.18 são praticamente idênticos, e evidenciam a importância das características redox do óxido para o seu uso como catalisadores de hidrogenação dos ácidos carboxílicos.

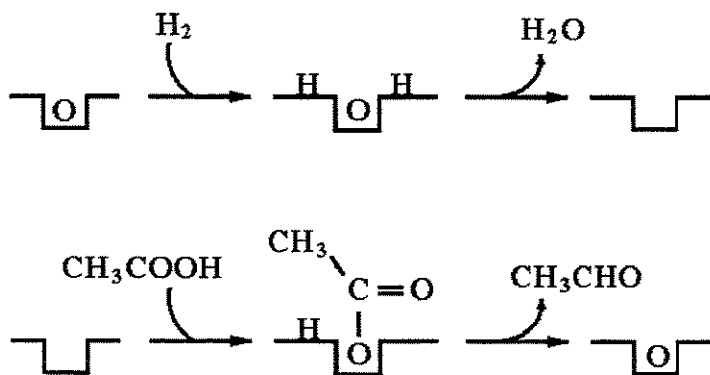


Figura 2.18 - Mecanismo de MARS e VAN KREVELEN Proposto por PESTMAN *et al.* (1997) para a Hidrogenação do Ácido Acético sobre Óxidos Metálicos.

2.5.3 - Hidrogenação dos Ácidos Graxos e dos seus Ésteres por Catalisadores Metálicos.

O uso de óxidos como catalisadores industriais na hidrogenação dos ácidos carboxílicos e seus ésteres não é muito conveniente, ou porque as seletividades obtidas são baixas ou porque os catalisadores são desativados por redução no decorrer do processo.

Por mais de 60 anos os álcoois graxos saturados vêm sendo produzidos em escala industrial por hidrogenação dos ésteres de ácidos graxos em presença de catalisadores especiais e a altas pressões e temperaturas (VÖESTE e BUCHOLD, 1984; KREUTZER, 1984). A tecnologia mais usada recorre a catalisadores de cobre-cromita (ADKINS e CONNOR, 1931), com ou sem modificações, ou catalisadores à base de cromato de zinco. Os catalisadores de cobre-cromita, uma mistura aproximadamente equimolar de óxido cúprico (CuO) e de cromita cúprica (CuCr₂O₄) (TUREK *et al.*, 1994), além de requererem o uso de altas pressões (200-300 atm) e de altas temperaturas (250-300°C), são muito sensíveis a venenos e não permitem a hidrogenação a álcoois graxos insaturados. Os

catalisadores contendo zinco não são suficientemente estáveis para serem usados na hidrogenação direta dos ácidos graxos.

Por estas razões, a procura por catalisadores alternativos para a hidrogenação seletiva de ácidos graxos a álcoois graxos insaturados, em condições moderadas de temperatura e pressão, tem sido objeto de numerosos trabalhos.

Os catalisadores formados por metais de transição suportados, de uma maneira geral, são muito ativos mas pouco seletivos para a hidrogenação do grupo carboxílico. À semelhança do que aconteceu com a hidrogenação dos aldeídos e cetonas, os catalisadores propostos para a hidrogenação seletiva do grupo carboxílico a álcool são normalmente catalisadores à base de metais de transição com aditivos como estanho, germânio, etc.

PESTMAN *et al.* (1997) verificaram, no seu estudo sobre a hidrogenação do ácido acético, que a adição de platina ao catalisador óxido aumenta a atividade e seletividade da hidrogenação (em detrimento da reação de cetonização). Os catalisadores de platina suportados nos óxidos foram preparados por impregnação com $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ dissolvido em ácido nítrico diluído, com uma razão atômica da platina para o cátion do óxido de 0,05. Antes da reação os catalisadores foram calcinados sob fluxo de oxigênio a 400°C durante 5 horas e reduzidos sob fluxo de hidrogênio a 400°C durante 4 horas. Na presença da platina suportada sobre os óxidos os únicos produtos observados da reação (à exceção do óxido de manganês) foram acetaldeído, etanol e etano. A **Figura 2.19** mostra as seletividades máximas a acetaldeído de vários sistemas Pt/óxido. Do mesmo modo que mencionado para a figura 2.17, a estrela (**Figura 2.19**) indica que a seletividade máxima foi obtida quando a temperatura de reação se encontrava na rampa de resfriamento. Por outro lado, acima de cada barra está indicado o valor da temperatura de reação em °C, na qual aquela seletividade foi atingida.

Partindo da observação feita para a catálise pelos óxidos puros de que a maior seletividade a acetaldeído estava associada aqueles sistemas, como cobre e ferro, em que nas condições de reação o metal coexistia com o óxido respectivo, os autores explicam a ação da platina por um efeito combinado do óxido (suporte) e do metal (platina). Segundo os autores, a reação de hidrogenação continuaria ocorrendo na superfície do óxido, tal como

mostra a **Figura 2.20**, por um mecanismo de MARS e VAN KREVELEN, sendo a função da platina a de ativar o hidrogênio, que subsequente migraria para a superfície do óxido por um mecanismo de “spill-over”.

A **Figura 2.20** resume a proposta de mecanismo para a hidrogenação do ácido acético a acetaldeído sobre sistemas Pt/óxido metálico apresentada pelos autores.

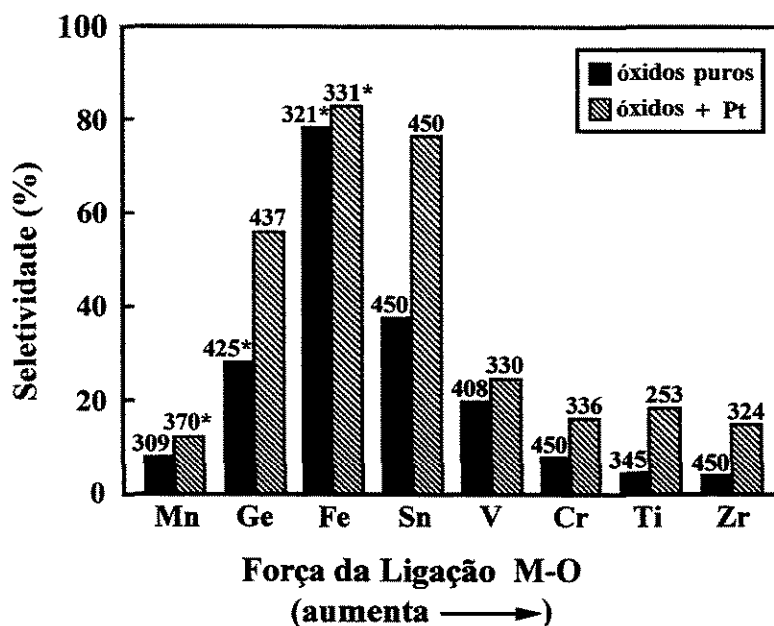


Figura 2.19 - Seletividade Máxima a Acetaldeído em Função da Força de Ligação do Óxido (PESTMAN *et al.*, 1997).

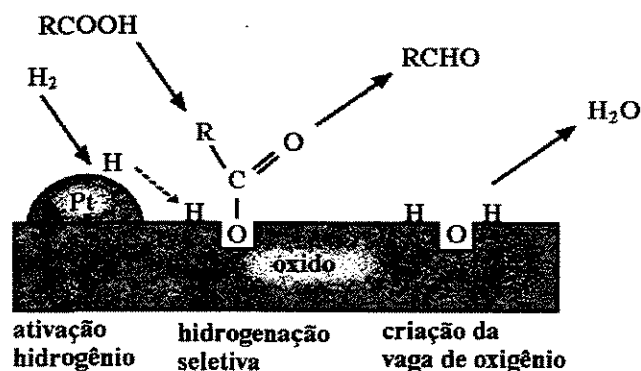


Figura 2.20 - Mecanismo da Hidrogenação do Ácido Acético a Acetaldeído sobre Sistemas Pt/óxido (PESTMAN *et al.*, 1997).

CANDY *et al.* (1988) e FERRETTI *et al.* (1991) estudaram a atividade e seletividade de catalisadores Rh/SiO₂ e Rh-Sn/SiO₂ na hidrogenação do acetato de etila. O catalisador de Rh/SiO₂ foi preparado por troca iônica a partir do complexo [RhCl(NH₃)₅]⁺, seguida de secagem a 60°C, calcinação em ar a 300°C e de redução por hidrogênio a 500°C. Este catalisador mostrou-se ativo na hidrogenação do acetato de etila em fase gasosa (200-300°C, 50 atm), sendo os produtos da reação álcool etílico (seletividade 57%), etano, metano, CO e H₂O. O catalisador Rh-Sn/SiO₂ foi preparado a partir do catalisador Rh/SiO₂ no estado reduzido, por reação com Sn(n-C₄H₉)₄. De acordo com testes XPS, no catalisador Rh-Sn/SiO₂ reduzido tanto o ródio como o estanho encontram-se no estado metálico. Este catalisador mostrou-se bastante eficiente para a redução do acetato de etila a álcool etílico (seletividade de até 98%). Contudo, quando usado na hidrogenação do oleato de metila (270°C, 50 atm) o catalisador mostrou não ser seletivo, levando exclusivamente à formação do álcool estearílico.

DESHPANDE *et al.* (1990a,b) usaram catalisadores de Ru e Ru-Sn sobre alumina, preparados por co-impregnação e redução com borohidreto de sódio (catalisadores Ru-Sn-B/γ-Al₂O₃). Os sólidos obtidos por secagem ao ar foram sujeitos a um tratamento com fluxo de hidrogênio a 270°C por 2 horas. Testes de XPS mostraram que no catalisador o rutênio se encontrava praticamente todo na forma reduzida, enquanto que o estanho estava presente como Sn^{II} ou Sn^{IV} (óxido) e também em menores quantidades como Sn⁰. Os resultados dos testes por XPS e SIMS revelam ainda que no catalisador Ru-Sn-B/γ-Al₂O₃ existia uma interação entre o Ru⁰ e o SnO. A análise por XRD evidencia ainda a presença de possível liga Ru₃Sn₇. Os catalisadores assim preparados apresentaram um bom desempenho na hidrogenação em fase líquida do cinamaldeído ao álcool cinâmico e do metil-9-hexadecenoato a 9-octadeceno-1-ol. O rendimento máximo a 9-octadeceno-1-ol foi obtido com uma proporção atômica Ru:Sn = 1:2.

De acordo com os autores a seletividade aos álcoois insaturados seria devida à presença dos sítios Ru...O = Sn, em que o Ru interage com o óxido de estanho, enquanto que a liga Ru-Sn teria essencialmente um papel inibidor da hidrogenação da dupla C=C.

Nos sítios $\text{Ru}\dots\text{O} = \text{Sn}$ o Sn^{II} ou Sn^{IV} agiriam como ácidos de Lewis, polarizando o grupo carbonila do éster e facilitando a transferência de hidrogênio de um sítio Ru-H adjacente.

PICCIRILLI *et al.* (1995) e POUILLOUX *et al.* (1996 e 1998) em seus estudos com catalisadores de Ru-B/ Al_2O_3 , reduzidos com H_2 a $400^\circ\text{C}/12\text{h}$, observaram que a adição de Sn diminui a atividade do catalisador na reação de hidrogenação seletiva do oleato de metila à álcool oleílico e aumenta a seletividade de formação de álcool. A seletividade aumenta com o conteúdo de Sn para razões Sn/Ru variando de 0 a 2; passando por um máximo quando a razão $\text{Sn}/\text{Ru} = 2$. Por outro lado, os autores observaram que o rendimento em estearato de metila bem como a reação lateral de hidrogenólise diminuíram com a adição de Sn. Os autores constataram que estas propriedades específicas observadas para o Sn demonstram que as espécies de estanho, principalmente SnO_x cobrem parcialmente as partículas de Ru (dados XPS e Quimissorção de H_2 e CO) e favorecem a adsorção da ligação C=O inibindo a adsorção da ligação C=C. A queda da capacidade hidrogenante, observada com moléculas sondas (H_2 e CO), se explica por uma diminuição da capacidade de adsorção do hidrogênio pelo catalisador. Este fenômeno está ligado a um envenenamento parcial dos átomos de Ru, na superfície, pelo Sn (PICCIRILLI *et al.*, 1995). Os autores observaram ainda, através dos resultados com Quimissorção, que a quantidade de CO quimissorvida diminui quando o teor de Sn aumenta. Estes resultados indicam que a acessibilidade ou que as propriedades eletrônicas do rutênio são fortemente modificadas pelo Sn. O Sn não quimissorve H_2 ou CO na temperatura ambiente. Análise ESCA dos catalisadores mostram que o rutênio se encontra no estado metálico e o estanho se encontra, em quantidade maiores na forma óxida e menores na forma metálica, confirmando os resultados obtidos por DESHPANDE *et al.* (1990a,b). O estanho metálico pode interagir com o rutênio e formar compostos intermetálicos, do tipo Ru_xSn_y , pois o rutênio e o estanho são praticamente insolúveis um com o outro e podem formar compostos precisos de tipo: RuSn_3 , RuSn_2 , Ru_3Sn_7 , HANSEN e ANDERKO, 1958. O rutênio está melhor disperso nos sistemas Ru-B do que nos sistemas Ru-Sn-B, onde neste caso, o metal de transição está provavelmente recoberto pelo Sn. Dos resultados obtidos, os autores concluem que o centro ativo responsável pela hidrogenação da função éster em álcool é constituída de óxido de

estanho (ativação da carbonila) e rutênio metálico (ativação do hidrogênio) (PICCIRILLI *et al.*, 1995 e POUILLOUX *et al.*, 1996 e 1998). A **Figura 2.21** mostra o mecanismo da hidrogenação do oleato de metila a álcool oleílico no catalisador Ru-Sn-B/Al₂O₃, tal como proposto por POUILLOUX *et al.* (1998).

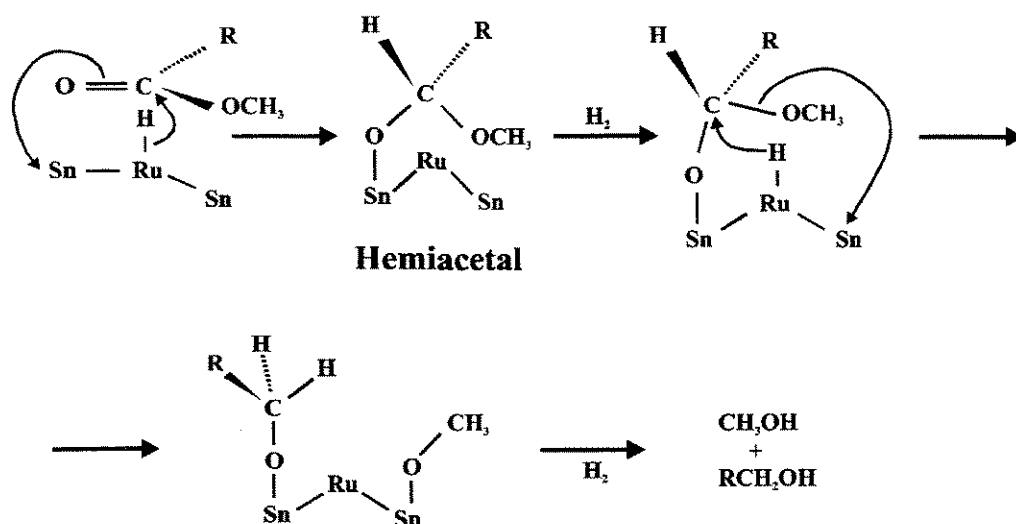


Figura 2.21 - Mecanismo da Hidrogenação do Oleato de Metila a Álcool Insaturado sobre Ru-Sn-B/Al₂O₃ (POUILLOUX *et al.*, 1998).

Os autores observaram ainda que no decorrer da hidrogenação do ácido oléico ocorre a formação de ésteres pesados, oleiloleato (C₁₇H₃₃CO₂C₁₈H₃₅), por reação de transesterificação.

2.5.3.1 - Efeito do Suporte

DESHPANDE *et al.* (1990b) verificaram a influência de vários suportes de sistemas RuSnB nas reações de hidrogenação do oleato de metila e outros substratos orgânicos, como por exemplo o hexadecanoato de metila. Entre os suportes estudados (γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, TiO₂ e SiO₂) a γ -Al₂O₃ foi o que mostrou maior atividade. A seletividade à álcool

insaturado não foi muito dependente do suporte. A atividade variou na seguinte ordem: γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$.

PICCIRILLI *et al.* (1995) também observaram em seus estudos com catalisadores de RuSnB que a natureza do suporte tem influência na hidrogenação seletiva do oleato de metila. Os suportes por eles estudados foram: alumina, sílica, carvão ativo e óxido de zinco. A Tabela 2.8 mostra os resultados obtidos. Os suportes que se mostraram mais ativos e seletivos à formação do álcool insaturado foram a alumina e o óxido de zinco. Os catalisadores suportados em sílica mostraram elevada seletividade a ésteres pesados (alto peso molecular) e os suportados em carvão ativo foram pouco seletivos a álcoois insaturados.

Tabela 2.8 - Hidrogenação do Oleato de Metila. Influência do Suporte em Sistemas RuSnB.

Suporte	alumina	sílica	carvão ativo	óxido de zinco
Atividade mol/g Ru x h	1,1	0,3	0,7	0,6
Seletividade (%) (1)				
álcool insaturado	40	31,5	28,5	55
álcool saturado	4	5	12	8,5
éster saturado	-	1,5	6	-
ésteres pesados	55	61,5	53	36,5
hidrogenólise	-	-	0,5	-
ácidos	1	0,5	-	-

Condições: Pressão de $\text{H}_2 = 80$ atm, $T = 270^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat.}} = 2,2$ g, razão molar $\text{H}_2/\text{éster} = 1,5$. 2% Ru em pó, razão atômica Sn/Ru = 2. (1) conversão = 70%. Os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de hidrogênio a 400°C (PICCIRILLI *et al.*, 1995).

TAHARA *et al.* (1996) verificaram a influência do suporte na reação de hidrogenação do éster dimetílico do ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico para produzir o respectivo álcool 1,4-ciclohexano-dimetanol (CHDM) usando catalisadores de Ru-Sn suportados em diferentes compostos e preparados pelo método da impregnação. A Tabela 2.9 mostra os

resultados obtidos. Os autores observaram que os suportes mais adequados para a formação do álcool insaturado foram a alumina e a titânia.

Tabela 2.9 - Efeito do Suporte no catalisador Ru-Sn no rendimento do CHDM^a

Corrida n ^o	Suportes	Rendimento CDHM ^c (%)
1	alumina	78
2	silica-alumina	46
3	zircônia	25
4	magnésia (micromag)	22
5	magnésia (kyowamag)	31
6 ^b	titânia	85

^aOs catalisadores foram preparados a partir do SnCl₂ com lavagem e calcinação; ^bO catalisador foi preparado a partir do (Bu₃Sn)₂O sem calcinação; ^cCDHM: álcool 1,4-ciclohexano-dimetanol (TAHARA *et al.*, 1996).

Observa-se destes estudos que pouca ou nenhuma importância foi dada com relação a influência da interação forte metal-suporte na hidrogenação do grupo carboxílico ou do grupo funcional do éster, principalmente quando se trata de óxido redutíveis como a titânia. Na hidrogenação do ácido oléico ou seu éster metílico, pode-se observar que os resultados obtidos nos trabalhos que usaram a titânia como suporte foram conflitantes e o estudo não foi conclusivo.

2.6 - CATALISADORES SOL-GEL

Como visto anteriormente, as propriedades dos catalisadores são fortemente dependentes do método de preparação dos mesmos. Mudanças na atividade e na seletividade são observadas quando os catalisadores são preparados por diferentes métodos. Catalisadores altamente dispersos e com composição controlada são desejáveis para catalisar as reações heterogêneas. Contudo, devido à dificuldade em se obter catalisadores sólidos, com composição uniforme e estrutura controlada, através de métodos tradicionais tais como

a impregnação e precipitação, têm sido procurados métodos e procedimentos para se preparar catalisadores com composição altamente homogênea e com tamanhos de poros e área superficial controlados.

Em busca de catalisadores mais ativos e seletivos e que operem em condições moderadas de reação, alguns autores desenvolveram sistemas catalíticos que reduzem seletivamente o benzeno a ciclohexeno. Estes catalisadores foram preparados através de um novo método denominado Método da Mistura Química ou Método Sol-Gel do Agente Complexante (NIWA *et al.*, 1986a,b). Tais catalisadores mostraram um comportamento diferente dos preparados por métodos tradicionais, como por exemplo, o método da impregnação (WONG *et al.*, 1984 e PEARSON *et al.*, 1983).

Devido ao seu sucesso na hidrogenação seletiva do benzeno, sua homogeneidade e alta dispersão, os catalisadores sol-gel foram aplicados nas reações de hidrogenação de compostos polinsaturados a álcoois insaturados em que a obtenção do produto desejado não é favorecida termodinamicamente, principalmente nas reações envolvendo ácidos graxos ou seus ésteres metílicos. Por isso, a seguir, serão mostradas as principais características do método Sol-Gel, e após, a sua aplicação nas reações de hidrogenação.

2.6.1 - O Método Sol-Gel

UENO *et al.* (1983), TAKASAKI *et al.* (1984), PEARSON *et al.* (1983), e WONG *et al.* (1984) desenvolveram uma técnica de preparação de catalisadores, envolvendo intermediários organometálicos destiláveis e reações químicas, com potencial para produzir catalisadores com componentes intimamente misturados. Os autores ressaltam que a solidificação por resfriamento natural (“natural gelation”) é eficiente na produção de catalisadores óxidos intimamente misturados, com composição uniforme. Contudo, a solidificação natural ocorre somente em casos muito limitados, pelo fato que esta operação requer que os precursores óxidos, formados na solução, tenham natureza liofílica.

MIZUKAMI *et al.* (1987), com o objetivo de obter um catalisador uniforme, combinaram o método descrito por UENO *et al.* (1983) e PEARSON *et al.* (1983) com a formação uniforme de um gel, sem a formação de precipitado na solução, através da

complexação do precursor catalítico com solventes polares contendo dois ou três grupos funcionais. Neste método, chamado de mistura química ou sol-gel, uma certa quantidade de materiais orgânicos parece estar envolvida com polímeros coloidais durante a solidificação por resfriamento natural. Estes materiais podem ser os responsáveis pela formação da estrutura superficial do catalisador sólido, como o tamanho dos poros e a área superficial.

O método da mistura química, tal como proposto por MIZUKAMI *et al.* (1987) consiste das seguintes etapas (Figura 2.22):

- Complexação;
- Solidificação por Resfriamento (“gelation”);
- Secagem;
- Ativação.

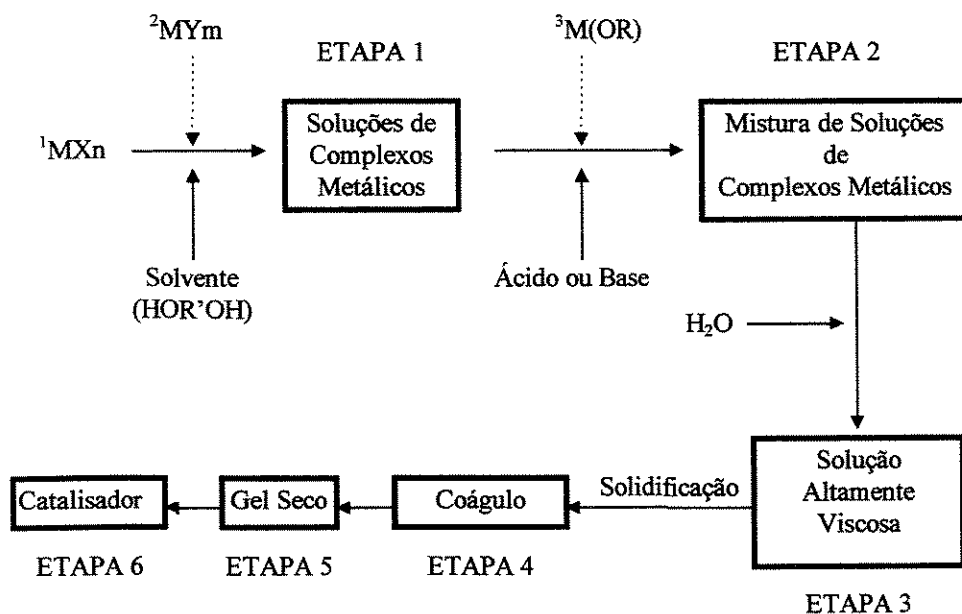


Figura 2.22 - Procedimento de Preparação dos Catalisadores pelo Método da Mistura Química (MIZUKAMI *et al.*, 1987)

O objetivo básico do método da mistura química é transferir a uniformidade das soluções homogêneas, contendo vários componentes, para o estado sólido. Dessa forma, neste método é essencial preparar uma solução homogênea contendo os precursores

catalíticos e coagular uniformemente a solução. Para satisfazer estes requisitos é necessário buscar precursores catalíticos e solventes apropriados. Quando os precursores catalíticos são extremamente diferentes uns dos outros com relação a sua taxa de hidrólise, deve-se testá-los com relação aos seus níveis de reatividade pela complexação com solventes polares ou aumentar sua taxa de troca ligante com a adição de um ácido ou uma base.

Geralmente dióis, cetoálcoois e aminoálcoois são adequados como solventes na preparação dos catalisadores. Sais de metais solúveis tais como, nitratos, cloretos, acetatos e alcóxidos podem ser usados como precursores, estando estes componentes em menores quantidades. Componentes, tais como alcóxidos metálicos e alguns complexos de β -dicetonas, os quais podem facilmente gelatinizar pela hidrólise, podem ser usados como precursores, e estes componentes podem estar presentes em quantidades maiores. Contudo, alcóxidos de alumínio, titânio e zircônio formam, geralmente, precipitados insolúveis com certos solventes polares, imediatamente após a adição do alcóxido metálico ao solvente. Consequentemente, a combinação alcóxido metálico e solvente deve ser cuidadosamente analisada. A **Tabela 2.10** mostra as várias combinações entre os solventes e os alcóxidos metálicos. Pela tabela pode-se observar quais combinações formam ou não, precipitados insolúveis. A tabela mostra ainda que cetoálcoois, aminoálcoois e dióis multi ramificados são solventes adequados quando alcóxidos de alumínio, titânio e zircônia são usados como precursores catalíticos.

NIWA *et al.* (1986a) observaram que, quando o catalisador misturado é suportado em sílica, todos os solventes utilizados, tais como monoálcoois, dióis, aminoálcoois e cetoálcoois podem ser usados na preparação de soluções homogêneas contendo cloreto de rutênio, cobre e tetraalquilsilano. Contudo, para catalisadores suportados em alumina, titânia ou zircônia, somente os aminoálcoois, cetoálcoois e dióis tais como hexileno glicol (2-metil-2,4-pentanodiol) e pinacol são adequados para a preparação de catalisadores intimamente misturados; isto se deve ao fato que os solventes, tais como etileno glicol, propanodiol e butanodiol formam materiais insolúveis quando se adicionam os alcóxidos metálicos. Por outro lado, levando-se em consideração as etapas posteriores - coagulação da solução e tratamento térmico do gel seco - na preparação do catalisador, os dióis mostraram-se melhores solventes entre todos os investigados.

Tabela 2.10 - Combinações de Alcóxidos Metálicos com os Solventes.

Solvente	Si(OEt) ₄	Al(Oi-Pr) ₃	Al(Osec-Bu) ₃	Ti(Oi-Pr) ₄	Zr(On-Pr) ₄
Etileno Glicol	nenhum ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
1,2-Propanodiol ^a	nenhum ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
1,2-Butanodiol ^a	nenhum ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
2,3-Butanodiol ^a	nenhum ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
Pinacol	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt
1,2-Ciclohexanodiol ^b	nenhum ppt	ppt	ppt	nenhum ppt	nenhum ppt
1,3-Ciclohexanodiol ^b	nenhum ppt	ppt	ppt	nenhum ppt	nenhum ppt
1,4-Ciclohexanodiol ^b	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt
1,3-Propanodiol	nenhum ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
1,3-Butanodiol ^a	nenhum ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
2,4-Pentanodiol ^b	nenhum ppt	ppt	ppt	nenhum ppt	ppt
3-Me-1,3-Butanodiol	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	ppt	ppt
Hexileno Glicol	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt
1,4-Butanodiol	nenhum ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
Glicerina	nenhum ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
Álcool Diacetona	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt
Etanolamina	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt
Propanolamina	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt	nenhum ppt

ppt: combinação na qual ocorreu a formação de precipitado, quando um alcóxido foi adicionado em um solvente a temperatura ambiente; ^a: isômeros racêmicos; ^b: mistura de isômeros racêmicos e geométricos (MIZUKAMI *et al.*, 1987).

a. Homogeneidade do Catalisador

Em princípio, se todos os componentes num composto sólido estão intimamente misturados uns com os outros, será difícil para um componente específico agregar ou cristalizar, porque este componente estará circundado por outros. Consequentemente, deve ser possível determinar se o composto sólido é homogêneo ou não através da inspeção da cristalinidade de um determinado componente no composto. Deste modo, MIZUKAMI *et al.* (1987) analisaram através de Difração de Raios-X vários óxidos

metálicos preparados por diferentes métodos. Os autores prepararam pelo método sol-gel os seguintes óxidos: 3,3%Al₂O₃-SiO₂, 30%ZrO₂-SiO₂, 30%TiO₂-SiO₂ e 50%TiO₂-Al₂O₃; pelos métodos da co-precipitação e da mistura física ("kneading") o composto contendo 50%TiO₂-Al₂O₃; e pelo método da precipitação com amônia o TiO₂. Os catalisadores foram calcinados a 550°C por 12h (método sol-gel) e por 5 h (outros métodos). Os resultados mostraram padrões de difração típicos do TiO₂ (anatase), e portanto partículas cristalinas, para os catalisadores preparados pelos métodos da co-precipitação, mistura e precipitação com amônia. Contudo, nas amostras preparadas pelo método sol-gel não foi observada, pela difração de raios-x, qualquer partícula cristalina de TiO₂ e ZrO₂, embora estas amostras tenham sido calcinadas a temperaturas suficientemente altas para cristalizar facilmente o TiO₂ e o ZrO₂. Os fatos acima sugerem que as amostras preparadas pelo método sol-gel são mais homogêneas do que aquelas preparadas pelos métodos tradicionais (MIZUKAMI *et al.*, 1987). PECCHI *et al.* (1997) também analisaram através de Difração de Raios-X catalisadores de Pt/SiO₂ e SiO₂ preparados pelo método sol-gel. Os autores também observaram que não houve formação de picos característicos de fase cristalina, indicando que todos os sólidos preparados pelo método sol-gel são amorfos.

A razão pela qual o método sol-gel produz compostos sólidos relativamente homogêneos pode ser explicada como segue:

Nas etapas de complexação e de solidificação por resfriamento (gelificação), diferentes componentes estão uniformemente incorporados uns com os outros em um polímero coloidal contendo o solvente; finalmente um coágulo com estrutura tri-dimensional, **Figura 2.23**, é produzido através deste polímero bidimensional. Em tais polimerizações, a homogeneidade da composição do estado líquido parece ser mantida no gel e, finalmente refletida no catalisador sólido (MIZUKAMI *et al.*, 1987). O coágulo obtido parece ter uma pequena quantidade de água não reagida, grandes quantidades de diol e monoálcool fisicamente adsorvidos e absorvidos na estrutura tridimensional e alguma quantidade de resíduo orgânico não hidrolisado quimicamente ligado na estrutura. A maioria dos materiais fisicamente adsorvidos e absorvidos podem ser eliminados facilmente pela secagem a 100°C em pressão reduzida, ao contrário a maioria dos resíduos orgânicos ligados quimicamente

permanecem inalterados nestas condições. A quantidade e forma dos resíduos orgânicos afetam a superfície e estrutura de poros dos catalisador final (NIWA *et al.*, 1986a).

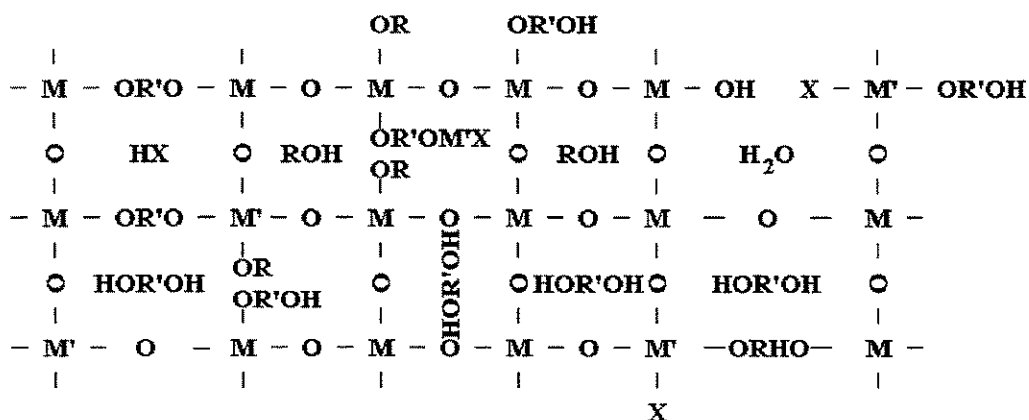


Figura 2.23 - Provável Estrutura do Coágulo

No trabalho de NIWA *et al.* (1986a) todos os catalisadores preparados (Ru-Cu/SiO₂, Ru-Cu/Al₂O₃, Ru-Cu/ZrO₂ e Ru-Cu/TiO₂) foram analisados por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica. Nos experimentos com Difração de Raios-X não se observou nenhuma linha de difração correspondente às partículas de Ru ou Cu, bem como não se observaram linhas de difração correspondentes aos óxidos RuO, Ru₂O e CuO. O mesmo resultado foi obtido com a análise de Microscopia Eletrônica. Os autores sugerem que, além do fato do cobre e do rutênio estarem dispersos no catalisador devido aos seus baixos conteúdos (% do metal), os resíduos orgânicos presentes no gel seco podem também serem os responsáveis pela alta dispersão, onde os dióis residuais atuam como pontes ligantes que unem o Ru e Cu com outros metais, tais como Si, Al, Ti, Zr. Estes resíduos orgânicos, que podem impedir a agregação do Ru ou Cu, são posteriormente eliminados, não prejudicando o desempenho do catalisador.

b. Estrutura do Catalisador

O gel seco, antes da ativação (etapa 5 da Figura 2.22), contém os solventes usados na preparação do catalisador e os resíduos orgânicos derivados destes solventes e de grupos

alcóxidos dos materiais iniciais. Estes solventes e resíduos orgânicos, especialmente os resíduos orgânicos, afetam a área superficial do catalisador final e também contribuem para a formação de poros (MIZUKAMI *et al.*, 1987).

A Tabela 2.11 mostra as áreas superficiais dos catalisadores de Ru-Cu-SiO₂, (NIWA *et al.*, 1986a), preparados com vários álcoois como solventes. Observa-se pela tabela que nas duas séries de catalisadores preparados com α -e β -dióis a área superficial do catalisador aumenta conforme os respectivos dióis mudam de terciário para primário. Conclui-se que esta mudança deve-se ao aumento da força de ligação dos dióis residuais no gel seco. Contudo, esta relação não foi verificada para o caso dos γ - dióis. Mesmo assim, baseados na tabela, pode-se considerar que os resíduos orgânicos química e firmemente ligados no gel seco afetam a área superficial do catalisador. NIWA *et al.* (1986a) observaram que nos catalisadores de Ru-Cu/SiO₂ o tamanho de poros encontra-se abaixo de 2 nm.

Tabela 2.11 - Área Superficial dos Catalisadores de 2%Ru-0,2%Cu-SiO₂, Preparados pelo Método da Mistura Química, usando Diferentes Álcoois como Solvente.

Álcool	Tipo de Diol	Estrutura do C(OH)	Área Superficial (m ² /g)
Pinacol	α	3C , 3C	177
2,3-Butanodiol	α	2C , 2C	504
1,2-Ciclohexanodiol	α	2C , 2C	500
1,2-Butanodiol	α	2C , 1C	621
Etileno Glicol	α	1C , 1C	794
Hexileno Glicol	β	3C , 2C	441
3-Metil-1,3-Butanodiol	β	3C , 1C	455
2,4-Pentanodiol	β	2C , 2C	509
1,3-Butanodiol	β	2C , 1C	712
1,3-Propanodiol	β	1C , 1C	825
1,4-Ciclohexanodiol	α	2C , 2C	850
1,4-Butanodiol	α	1C , 1C	592
Etanol	-	1C	104

3C, terciário; 2C, secundário, 1C, primário (NIWA *et al.*, 1986a).

Através da análise termogravimétrica realizada nos géis secos, preparados com diferentes álcoois, tais como pinacol; 2,3-butanodiol; 1,2-ciclohexanodiol; 1,2-butanodiol, etileno glicol; 3-metil-1,3-butanodiol; 2,4-pentanodiol, e outros, os autores observaram, exceto para os catalisadores preparados com pinacol e etanol, perda de peso principalmente em duas regiões de temperaturas, abaixo de 217°C e acima de 347°C. A perda de peso na região de baixa temperatura foi atribuída à dessorção dos dióis, monoálcoois e água adsorvidos na matriz gelatinosa. De outro lado, a perda de peso à temperatura mais alta foi atribuída à liberação de resíduos orgânicos ligados quimicamente na estrutura do gel, principalmente resíduos de dióis, estes usados na preparação do catalisador. Conclui-se, portanto, que a perda de peso atribuída à eliminação de dióis residuais usados na preparação dos catalisadores ocorre em temperaturas mais altas conforme as ligações químicas entre estes dióis e a sílica são mais fortes. Os géis secos que perderam peso em regiões de alta temperatura produziram catalisadores muitos porosos, como verificado através da absorção de hexanos isoméricos (método do pulso de absorção). Por outro lado, os catalisadores preparados com etanol e pinacol absorveram pequenas quantidades de hexano e, como visto acima, os géis secos destes catalisadores não apresentaram perda de peso na região de alta temperatura. Portanto, conclui-se que os resíduos orgânicos presentes no gel seco afetam a área superficial do catalisador final e contribuem na formação de poros dos mesmos.

A **Tabela 2.12** mostra a área superficial específica, volume e diâmetros médio dos poros obtidos para os catalisadores de Pt/SiO₂ e para o suporte SiO₂. Os catalisadores foram preparados em duas séries distintas para diferentes pH (3, 5, 7, e 9), uma pelo método sol-gel e outra através da impregnação da Pt(acac)₂ no suporte SiO₂ sol-gel (PECCHI *et al.*, 1997). Os autores observaram que para pH ácido (3 e 5) os sólidos são essencialmente microporosos e para pH mais alto (7 e 9) o volume de microporos diminui e é observada a presença de mesoporos, independente do método de preparação. Conforme mostra a tabela, a área superficial específica o volume e o diâmetro médio dos poros dos catalisadores SiO₂(SG) e Pt(I)SiO₂(SG) são maiores para pH menor 7, diminuindo drasticamente quando a solidificação (“gelation”) é realizada em meio básico. Um comportamento similar foi observado para a série sol-gel, Pt/SiO₂(SG), contudo, os valores obtidos para área superficial e volume dos poros são mais altos. Este comportamento foi atribuído a presença

do precursor organometálico que se decompõe com os tratamentos térmicos de calcinação e redução (500°C/2h em H₂) contribuindo para a estrutura porosa do sólido (PECCHI *et al.*, 1997).

Tabela 2.12 - Área Superficial, Volume e Diâmetro Médio dos Poros para os Catalisadores SiO₂ e Pt/SiO₂ (PECCHI *et al.*, 1997).

Catalisador	pH	S _{BET} (m ² /g)	V _{mp} (cm ³ /g)	r _p (nm)
SiO ₂ (SG)	3	496	0,235	0,95
SiO ₂ (SG)	5	573	0,285	0,99
SiO ₂ (SG)	7	544	0,290	1,07
SiO ₂ (SG)	9	210	0,310	2,95
Pt(I)/SiO ₂ (SG)	3	457	0,229	1,00
Pt(I)/SiO ₂ (SG)	5	527	0,273	1,04
Pt(I)/SiO ₂ (SG)	7	450	0,280	1,24
Pt(I)/SiO ₂ (SG)	9	193	0,284	2,94
Pt/SiO ₂ (SG)	3	475	0,232	0,98
Pt/SiO ₂ (SG)	5	548	0,283	1,03
Pt/SiO ₂ (SG)	7	460	0,682	2,96
Pt/SiO ₂ (SG)	9	264	0,714	5,41

Recentemente, ORELLANA *et al.* (1998) prepararam catalisadores de Ru/SiO₂ e Ru/Al₂O₃ pelo método sol-gel. Os autores obtiveram catalisadores com estrutura porosa estável, com alta área superficial e elevado volume de poros. Os autores observaram que para os catalisadores suportados em sílica a área superficial específica é maior para menor pH. Contudo, este efeito não foi observado para os catalisadores suportados em alumina. A Tabela 2.13 mostra os resultados obtidos.

Os autores também observaram que o método sol-gel permite preparar catalisadores de alta área superficial e de elevado volume de poros e que a distribuição do tamanho de poros depende das condições de preparação utilizadas. Para o catalisador Ru/SiO₂-4, 80% de sua porosidade está centrada entre 10 e 20 Å enquanto que para o catalisador Ru/SiO₂-1, preparado em outras condições, 62% de sua porosidade se encontra entre 50 e 200 Å. A

superfície dos catalisadores corresponde a uma estrutura essencialmente mesoporosa e macroporosa; a superfície devido a microporos, em todos os catalisadores estudados, é inferior a 100 m²/g.

Tabela 2.13 - Área Superficial e Volume de Poros dos Catalisadores Preparados pelo Método Sol-Gel (ORELLANA *et al.*, 1998).

Catalisador	H ₂ O/Precursor	pH	S _{BET} (m ² /g)	V _{mp} (cm ³ /g)
RuSiO ₂ -1	10	5	553	0,889
RuSiO ₂ -2	10	1	627	0,394
RuSiO ₂ -3	15	5	499	1,062
RuSiO ₂ -4	15	1	787	0,446
RuAl ₂ O ₃ -1	3	1	547	1,134
RuAl ₂ O ₃ -2	3	5	508	1,719
RuAl ₂ O ₃ -3	3	10	612	1,433

O tamanho dos poros, área superficial e a homogeneidade dos catalisadores sólidos são fatores de grande importância, os quais governam as reações químicas heterogêneas. Catalisadores preparados pela método da mistura química geralmente oferecem uma oportunidade interessante para a catálise devido a sua morfologia e propriedades químicas únicas.

2.6.2 - Aplicações do Método Sol-Gel

Existem poucos trabalhos na literatura que tratam da hidrogenação seletiva do ácido oléico ou do oleato de metila na presença de sistemas catalíticos preparados pelo método sol-gel. Dentre eles pode-se citar os trabalhos de CHEAH *et al.* (1992) e TANG *et al.* (1993 e 1994), hidrogenação do ácido oléico, e os trabalhos de PICCIRILLI *et al.* (1995) e POUILLOUX *et al.* (1996 e 1998), hidrogenação do oleato de metila.

CHEAH *et al.* (1992) e TANG *et al.* (1994) desenvolveram e estudaram o comportamento dos catalisadores de Ru e Ru-Sn “suportados” em alumina, preparados pelo

método sol-gel, na hidrogenação seletiva do ácido oléico (9-octadecen-1-óico) a álcool oleílico [9-octadecen-1-ol (Z,E)], em condições moderadas de reação (250°C e pressão de H₂ de 56 atm). CHEAH *et al.* (1992) observaram que os catalisadores Ru/Al₂O₃ sol-gel são muito ativos, mostrando 97% de conversão e também possuem a habilidade em converter o ácido oléico em álcool saturado (álcool estearílico) alcançando 53% de seletividade. Contudo, estes catalisadores não são seletivos para a formação do álcool oleílico (Z,E). Os autores observaram que a incorporação de Sn, nestes catalisadores, aumenta a seletividade para a formação do álcool oleílico (9-octadecen-1-ol; Z, E) e álcool total (álcool oleílico (Z,E) e álcool estearílico). Porém, a atividade do catalisador diminui com o aumento do conteúdo de Sn. A razão atômica Ru:Sn = 1:2 parece ser a ótima, alcançando 95,5% de seletividade para álcool total e 79,1% de seletividade a álcool oleílico (Z,E), para uma conversão de 78,8%. Para razões superiores as seletividades de formação dos álcoois diminuem. Os autores observaram que o método de preparação tem influência na atividade e seletividade catalítica, sendo que os catalisadores sol-gel são mais ativos e mais seletivos do que os preparados por outros métodos (impregnação e co-precipitação) (CHEAH *et al.*, 1992 e TANG *et al.*, 1994). A Tabela 2.14 mostra os resultados obtidos.

Tabela 2.14 - Influência do Método de Preparação na Hidrogenação do Ácido Oléico^a

Catalisador	Método de Preparação	Tempo de Reação (h)	Conversão (%)	Seletividade (%)	
				9-octadecen-1-ol (Z,E)	Álcool Total
Ru-Sn-Al ₂ O ₃	Impregnação	16,5	62,4	67,0	84,3
Ru-Sn-Al ₂ O ₃	Co-precipitação	17,0	82,2	52,1	84,2
Ru-Sn-Al ₂ O ₃	Sol-Gel	17,0	78,8	79,1	95,5

^aAs condições experimentais foram: Catalisador foi preparado com RuCl₃.nH₂O, SnCl₄.nH₂O, Al(OC₃H₇)₃ como precursores e hexileno glicol como solvente, pelo método sol-gel. A alumina usada como suportes do catalisador impregnado também foi preparada com os mesmos precursores e de modo similar e com o mesmo solvente usados no método sol-gel. A impregnação do RuCl₃.nH₂O e SnCl₄.nH₂O foi realizada de maneira convencional usando etanol como solvente. A carga de rutênio foi 2% em peso e a razão atômica Ru:Sn foi de 1:2 em todos os casos. O catalisador foi calcinado a 400°C por 2 h antes da ativação em corrente de hidrogênio à 400°C por 4 h. Condições de Reação: 250°C e 56 atm; peso do ácido oléico, 50 g e 6 % em peso de catalisador (3 g), não foi usado solvente no meio reacional (CHEAH *et al.*, 1992).

TANG *et al.* (1993) estudaram o comportamento de catalisadores Re-Sn “suportados” em alumina preparados por diferentes métodos (método sol-gel, co-precipitação e impregnação), na hidrogenação seletiva do ácido oléico a 9-octadecen-1-ol(Z,E), em condições moderadas de reação (250°C e pressão de 56 atm) e com rendimentos apreciáveis. Os catalisadores Re-Sn/alumina preparados pelo método da impregnação e pelo método sol-gel tiveram comportamento semelhante, com cerca de 80% de conversão e rendimento total de álcool (álcool oléilico Z,E + álcool estearílico) de 48% para os catalisadores preparados pelo método da impregnação e 41% para os preparados pelo método sol-gel e de álcool oleílico(Z,E) de 29% para o método de impregnação e 25% para o método sol-gel respectivamente. Os catalisadores preparados pelo método da coprecipitação tiveram um comportamento menos satisfatório do que os preparados pelos outros métodos. Comparativamente, o catalisador de Ru-Sn apresentou resultados melhores do que Re-Sn, ambos suportados em alumina.

PICCIRILLI *et al.* (1995) e POUILLOUX *et al.* (1996) também estudaram o comportamento de catalisadores de Ru-Sn em alumina preparados pelo método sol-gel na reação de hidrogenação do oleato de metila (9-octadecenoato de metila) para formar o álcool insaturado 9-octadecen-1-ol (álcool oleílico). Os resultados foram comparados com os obtidos quando se usou sistemas Ru-Sn/Al₂O₃ preparados por outros métodos, já mencionado no item 2.5.2. A Tabela 2.15 mostra os resultados obtidos. Entre os métodos de preparação utilizados, o método sol-gel pareceu ser o mais promissor uma vez que a seletividade, comparada com o mesmo nível de conversão, é mais significativa devido a menor formação de ésteres pesados (oleato de oleila) observada em seus estudos. A seletividade à álcool oleílico foi de 50%, para os catalisadores de Ru-Sn/Al₂O₃ sol-gel e razão atômica Sn/Ru = 2. Contudo, se a formação de ésteres pesados for, neste caso, novamente desprezada valores da ordem de 80% são obtidos por POUILLOUX *et al.* (1996).

Catalisadores sol-gel foram também aplicados nas reações de desidrociclicização do n-heptano, desidrogenação do ciclohexano, desidratação do isopropanol e desalquilação do tolueno (GÓMEZ *et al.*, 1996) e na desidrogenação do metilciclohexano

(PECCHI *et al.*, 1997). Nestes estudos, os catalisadores sol-gel foram mais seletivos do que os catalisadores preparados pelo método convencional da impregnação.

Tabela 2.15 - Hidrogenação do Oleato de Metila na Presença de Ru-Sn/Al₂O₃-Influência do Método de Preparação.

Método de Preparação	Coimpregnação com Redução com NaBH ₄	Coimpregnação sem Redução com NaBH ₄	Impregnação a Seco	Sol-Gel
Atividade mol/g Ru x h	1,1	0,8	0,4	0,9
Seletividade (%) (1)				
álcool insaturado	40	36	30,5	49,5
álcool saturado	4	5	10	11,5
éster saturado	-	4	3	1
ésteres pesados	55	50	55	34
hidrogenólise	-	5	1,5	4
ácidos	1	-	-	-

*T = 270°C, P = 80 atm, m_{catal} = 2,2 g, razão molar H₂/éster = 1,5. Conteúdo em rutênio = 2% (em pó), razão atômica Sn/Ru = 2. (1) conversão = 70% (PICCIRILLI *et al.*, 1995).

2.7 - CONCLUSÕES PARCIAIS

Conclue-se da literatura apresentada que:

i) Os catalisadores monometálicos dos grupo VIII, em geral, são catalisadores ativos para a hidrogenação da ligação olefinica, mas inadequados para a hidrogenação do grupo carbonila, ou do grupo carboxílico. A hidrogenação de compostos contendo ligações C=C e C=O na presença de catalisadores monometálicos produz seletivamente aldeídos e álcoois saturados, com pouca ou nenhuma formação de álcoois insaturados.

ii) Aditivos, tais como estanho e ferro, nos catalisadores monometálicos do grupo VIII, principalmente Pt, Rh e Ru, promovem a atividade para a formação de álcoois na hidrogenação de aldeídos e cetonas, e a seletividade na hidrogenação de compostos

polifuncionais, produzindo álcoois insaturados. A presença destes aditivos tem dois efeitos principais, envenenar os sítios responsáveis pela ativação do grupo olefínico, $C=C$ e promover a ativação do grupo carbonila, $C=O$ ou do grupo carboxílico $COOH$, favorecendo deste modo a hidrogenação do grupo carbonila ou do grupo carboxílico e preservando a dupla ligação olefínica, produzindo desta forma o álcool insaturado.

iii) Catalisadores metálicos suportados em óxidos redutíveis, em particular a titânia, são adequados para hidrogenar, de um modo geral a ligação CO , presente tanto em moléculas simples, como o monóxido de carbono, como em moléculas orgânicas (aldeídos e cetonas saturados e insaturados-grupo carbonila), principalmente quando reduzidos em temperaturas ao redor de $500^{\circ}C$ (efeito “SMSI”). Contudo, na literatura consultada, este resultado não foi claramente comprovado na hidrogenação do grupo carboxílico;

iv) O método de preparação dos catalisadores de hidrogenação tem grande influência sobre o seu desempenho. Em particular, o método sol-gel ou método da mistura química leva a catalisadores que apresentam uma boa dispersão e homogeneidade química. Catalisadores metálicos com aditivos (Sn), preparados por este método apresentam uma boa atividade e seletividade para hidrogenação de ácidos carboxílicos insaturados a álcoois insaturados. Contudo, o método mais prático e rápido de se preparar catalisadores heterogêneos suportados é sem dúvida alguma o método da impregnação convencional.

v) Outros fatores, tais como precursores usados na preparação do catalisador, pressão e temperatura de reação, tratamento térmico, solventes, afetam a atividade e seletividade da reação de hidrogenação de compostos polifuncionais para produzir álcoois insaturados.

**PREPARAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO
DOS CATALISADORES**

3 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Como se viu, a titânia, quando usada como suporte, pode ter uma influência decisiva sobre o desempenho de catalisadores metálicos na hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados. Por outro lado, CHEAH *et al.* (1992) mostraram que catalisadores de rutênio-estanho/alumina preparados pelo método Sol-Gel, ou Método da Mistura Química são ativos e seletivos para a hidrogenação do ácido oléico.

Deste modo, um dos objetivos deste trabalho é o de comparar o desempenho de catalisadores preparados pelo método Sol-Gel com o de catalisadores suportados preparados pelo método clássico de impregnação, visando não só avaliar a influência do método de preparação mas também a da presença de aditivos e a do suporte em catalisadores à base de rutênio, na hidrogenação seletiva do ácido oléico.

Assim foram preparados catalisadores pelo método sol-gel indicados na **Tabela 3.1** e pelo método da impregnação indicados na **Tabela 3.2**.

Por outro lado, a caracterização de catalisadores sólidos é de grande importância para explicar e prever algumas de suas principais propriedades, tais como atividade, seletividade e estabilidade. A caracterização fornece informações de diferentes naturezas, porém inter-relacionadas, tais como:

- 1) **composição e estrutura química**, engloba informações sobre a composição, estrutura e proporções das fases presentes, tanto na superfície quanto no interior da partícula;
- 2) **propriedades texturais**, como estrutura dos poros, área superficial e volume dos poros, dispersão, etc;
- 3) **propriedades mecânicas**, como resistência térmica, resistência ao atrito e à abrasão;
- 4) **atividade e seletividade catalíticas**, fornecem uma medida da capacidade de um catalisador em promover uma determinada reação química, maximizando a produção de um determinado produto desejado.

Tabela 3.1 - Composição Nominal dos Catalisadores Preparados pelo Método Sol-Gel

Catalisador	% Ru	% Sn	% Fe
Ru/Al₂O₃	2	-	-
	5	-	-
Ru-Sn/Al₂O₃	2	4,7	-
	5	11,7	-
Fe/Al₂O₃	-	-	2
	-	-	5
Ru-Fe/Al₂O₃	2	-	2,2
	2	-	1,1
Sn/Al₂O₃	-	5	-

Nota 1 - A composição mássica nominal indicada na tabela corresponde a uma razão atômica Ru:Sn=1:2 para os catalisadores Ru-Sn/Al₂O₃ e a razões atômicas Ru:Fe=1:2 e 1:1 para os catalisadores Ru-Fe/Al₂O₃.

Nota 2 - Para efeitos de avaliação em branco foi ainda preparado pelo método sol-gel um “suporte” de Al₂O₃.

Tabela 3.2 - Composição Nominal dos Catalisadores Preparados pelo Método da Impregnação.

Catalisador	%Ru	%Sn	%Pt
Ru/TiO₂	2	-	-
Ru-Sn/TiO₂	2	4,7	-
Pt/TiO₂	-	-	5

Nota 1 - A composição mássica nominal indicada na tabela corresponde a uma razão atômica Ru:Sn=1:2.

Neste trabalho, em particular, foram utilizadas as seguintes técnicas para caracterizar os catalisadores preparados:

- 1) Método B.E.T.(área B.E.T.): determinação da área superficial específica dos sólidos obtidos, nas formas hidratada, antes da calcinação, e óxida, após calcinação;
- 2) Análise Termo-Gravimétrica (TGA): estudo das melhores condições de calcinação dos precursores hidratados;
- 3) Redução à Temperatura Programada (T.P.R.): estudo da redutibilidade das fases óxidas dos vários compostos que constituem o catalisador, após tratamento térmico em atmosfera oxidante (precursores calcinados);
- 4) Análise com Microscopia Eletrônica de Varredura: visualização micrográfica da estrutura superficial do suporte.

Esta etapa teve como objetivo o conhecimento das características essenciais dos catalisadores preparados, para posteriormente melhor compreender o seu desempenho nas reações químicas.

Os métodos de caracterização utilizados foram selecionados com base na aplicabilidade da técnica para catalisadores em pó e no acesso aos equipamentos disponíveis.

3.1 - CATALISADORES PREPARADOS PELO MÉTODO SOL-GEL

3.1.1 - Materiais

Os precursores metálicos empregados para preparar os catalisadores sol-gel foram:

- Cloreto de Rutênio (III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), da Aldrich;
- Cloreto de Estanho (II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pureza > 98%, da Aldrich;
- Cloreto de Ferro anidro (FeCl_3), pureza > 98%, da Merck-Schuchardt;
- Isopropóxido de Alumínio [$\text{Al}(\text{O}_{\text{iso}}\text{-C}_3\text{H}_7)_3$], pureza > 98%, da Aldrich.

Os solventes usados na preparação destes catalisadores foram hexileno glicol (2 metil-2,4-pentanodiol) ($C_6H_{14}O_2$), pureza > 99%, da Aldrich e etanol absoluto (C_2H_5OH), pureza > 99%, da Merck.

3.1.2 - Métodos

a. Precursores dos Catalisadores Monometálicos

a1. Ru/Al₂O₃

O cloreto de rutênio hidratado, por ser altamente higroscópico, foi previamente seco sob vácuo (10^{-3} atm) a 120°C durante 8 horas. Após a secagem a vácuo o sal precursor de rutênio foi manipulado, durante a pesagem e preparação de soluções (diluição), em ambiente de atmosfera controlada, neste caso atmosfera inerte de nitrogênio.

Para preparar o catalisador com composição mássica nominal de 2% de Ru (Tabela 3.1) a metodologia usada foi a seguinte:

1,5 g de cloreto de rutênio anidro ($RuCl_3$), comprovado por TGA, foram dissolvidos em 25 mL de etanol absoluto à temperatura ambiente. O etanol foi purificado por destilação após ser mantido sob refluxo por 24 h na presença de óxido de cálcio previamente calcinado em mufla a 900°C por 4 h (PERRIN *et al.*, 1980). A solução etanólica do precursor foi transferida para um balão de três bocas de 250 mL. Um agitador mecânico com pá de teflon foi inserido no balão e este acoplado a um condensador de refluxo e mergulhado em um banho de glicerina com um sistema de aquecimento com temperatura controlada. A solução etanólica foi mantida sob agitação durante aproximadamente 15 min à temperatura ambiente.

A esta solução adicionou-se lentamente (gota a gota), através de funil de adição, 166,5 g de hexileno glicol, com leve aquecimento (45°C); a quantidade de hexileno glicol foi calculada com relação à massa de isopropóxido de alumínio usada, na razão mássica isopropóxido de alumínio/hexileno glicol = 0,86. Após a lenta adição de todo o hexileno

glicol, elevou-se a temperatura do banho para 90-95°C e deixou a mistura sob agitação, nesta temperatura, durante 0,5 hora, obtendo-se uma solução homogênea verde escuro.

Em seguida adicionou-se lentamente, com uma pequena espátula de porcelana ou de vidro de cabo longo, sob agitação e temperatura ao redor de 95°C, 143,5 g de isopropóxido de alumínio.

A solução permaneceu sob agitação à temperatura indicada durante 04 horas, após o que adicionou-se também muito lentamente (gota a gota) através de um funil de adição, uma solução contendo 30 mL de etanol e 10 mL de água deionizada; observa-se que à medida que a água vai sendo adicionada, a solução dentro do balão torna-se viscosa e densa. Deixou-se a mistura à temperatura indicada (95°) e sob agitação durante aproximadamente 0,5 hora, para completa homogeneização, e adicionou-se também sob agitação uma segunda solução contendo também 30 mL de etanol e 10 mL de água deionizada. A solução torna-se bastante viscosa. Finalmente, adicionou-se uma terceira solução contendo 50 mL de etanol e 25 mL de água deionizada com o objetivo de completar a hidrólise. Nesta etapa, a solução solidificou formando um gel. Este gel foi mantido sob agitação durante 3 horas a 95°C para sua completa coagulação, onde após desligou-se o aquecimento e a agitação e o mesmo foi deixado em repouso, dentro do balão de preparação, durante 24 horas a temperatura ambiente. Após, o gel foi submetido à secagem como descrito adiante no item c.

Para preparar o catalisador com composição mássica nominal de 5% de rutênio (Tabela 3.1) também utilizou-se 1,5 g de cloreto de rutênio anidro (RuCl_3) dissolvidos em 25 mL de etanol absoluto à temperatura ambiente. Contudo, as massas de isopropóxido de alumínio e hexileno glicol utilizadas, neste caso, foram 55,6 e 64,5 g respectivamente. As demais etapas se repetiram como descrito acima.

a2. $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$

O sal precursor de estanho, por ser altamente higroscópico, foi manipulado, durante a pesagem e preparação de soluções (diluição), em ambiente de atmosfera controlada, neste caso atmosfera inerte de nitrogênio.

Para preparar o catalisador com composição mássica nominal de 5% de estanho (Tabela 3.1) a metodologia usada foi a seguinte:

1,0 g de cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi dissolvido em 25 mL de etanol à temperatura ambiente. A solução etanólica do precursor foi transferida para o balão de três bocas inserido na unidade experimental, descrita acima, e mantida sob agitação durante aproximadamente 15 min à temperatura ambiente.

A esta solução adicionou-se lentamente (gota a gota), através de funil de adição, 46,4 g de hexileno glicol, com leve aquecimento (45°C). Após a lenta adição de todo o hexileno glicol, elevou-se a temperatura do banho para $90-95^\circ\text{C}$ e deixou a mistura sob agitação, nesta temperatura, durante 0,5 hora.

Em seguida adicionou-se lentamente, sob agitação e temperatura ao redor de 95°C , 40 g de isopropóxido de alumínio, quantidade necessária para preparar o catalisador com a composição desejada (Tabela 3.1). As demais etapas se repetiram como descrito acima para o catalisador com carga nominal de 2% de rutênio.

a3. Fe/ Al_2O_3

O sal precursor de ferro, por apresentar também baixo ponto de fusão e coalescer muito mais facilmente do que o sal de estanho, não foi submetido a nenhum tratamento térmico prévio, nem a pressão atmosférica nem a vácuo. Contudo, por ser altamente higroscópico, o mesmo foi manipulado, durante a pesagem e na preparação de soluções (diluição), em ambiente de atmosfera controlada, neste caso também em atmosfera inerte de nitrogênio.

Para preparar o catalisador com composição mássica nominal de 2% de ferro 1,2 g de cloreto de ferro anidro (FeCl_3) foram dissolvidos em 25 mL de etanol absoluto à temperatura ambiente. A solução etanólica do precursor foi transferida para o balão de três bocas da unidade experimental, descrita acima, e mantida sob agitação durante aproximadamente 15 min à temperatura ambiente.

A esta solução adicionou-se lentamente (gota a gota), através de funil de adição, 94,1 g de hexileno glicol, com leve aquecimento (45°C). Após a lenta adição de todo o hexileno glicol, elevou-se a temperatura do banho para 90-95°C e deixou a mistura sob agitação, nesta temperatura, durante 0,5 hora, obtendo-se uma solução homogênea marrom avermelhada.

Em seguida adicionou-se lentamente, sob agitação e temperatura ao redor de 95°C, 81,1 g de isopropóxido de alumínio, quantidade necessária para preparar o catalisador com a composição desejada (Tabela 3.1).

A solução permaneceu sob agitação à temperatura indicada durante 04 horas. As demais etapas se repetiram como já descrito anteriormente.

Para preparar o catalisador com composição mássica nominal de 5% de ferro (Tabela 3.1) utilizou-se 3 g de cloreto de ferro anidro (FeCl_3) dissolvidos em 25 mL de etanol absoluto à temperatura ambiente. As massas de hexileno glicol e isopropóxido de alumínio utilizadas, neste caso, foram 91,2 g e 78,6 g respectivamente. As demais etapas se repetiram como descrito acima para o catalisador com carga nominal de 2% de rutênio.

b. Precursores dos Catalisadores Bimetálicos

b1. Ru-Sn/ Al_2O_3

A preparação dos precursores sol-gel dos catalisadores bimetalícos seguiu o mesmo procedimento que a dos precursores dos catalisadores monometalícos. Foram preparados dois catalisadores bimetalícos de rutênio-estanho com composições mássicas nominais diferentes, correspondendo a uma razão atômica Ru:Sn = 1:2, um com carga metálica de 2%Ru-4,7%Sn/ Al_2O_3 e outro com carga metálica de 5%Ru-11,7%Sn/ Al_2O_3 . O catalisador bimetalíco Ru-Sn/ Al_2O_3 composto de 2% de rutênio foi preparado baseado no trabalho de CHEAH *et al.* (1992).

Para preparar o catalisador com composição mássica nominal de 2%Ru-4,7%Sn/alumina (Tabela 3.1) 1 g de cloreto de rutênio anidro (RuCl_3), seco como descrito

anteriormente no item a₁, foi dissolvido em 25 mL de etanol absoluto à temperatura ambiente e, em recipiente separado, 2,18 g de cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) também foram dissolvidos em 25 mL de etanol à temperatura ambiente. Após, a solução etanólica de rutênio foi transferida para o balão de três bocas da unidade experimental, já descrita anteriormente, e sobre aquela à temperatura ambiente e com agitação adicionou-se a solução etanólica de estanho. A solução alcoólica resultante dos precursores cloretos foi mantida sob agitação durante aproximadamente 15 min à temperatura ambiente.

A esta solução adicionou-se lentamente (gota a gota), através de funil de adição, 105,7 g de hexileno glicol, com leve aquecimento (45°C). Após a lenta adição de todo o hexileno glicol, elevou-se a temperatura do banho para 90-95°C e deixou a mistura sob agitação, nesta temperatura, durante 0,5 hora, obtendo-se uma solução homogênea verde escuro.

Em seguida adicionou-se lentamente, sob agitação e temperatura ao redor de 95°C, 91,1 g de isopropóxido de alumínio, quantidade necessária para preparar o catalisador com a composição desejada (**Tabela 3.1**).

A solução permaneceu sob agitação à temperatura indicada durante 04 horas. As demais etapas se repetiram como já descrito anteriormente para o catalisador monometálico com carga nominal de 2% de rutênio.

Para preparar o catalisador com composição mássica nominal de 5%Ru-11,7%Sn/alumina (**Tabela 3.1**) seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima porém as massas dos precursores foram 2 g de cloreto de rutênio anidro (RuCl_3), seco como descrito anteriormente no item a₁, e 4,35 g de cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). As massas de hexileno glicol e isopropóxido de alumínio utilizadas, neste caso, foram 75,5 g e 65,1 g respectivamente. As demais etapas se repetiram como já descrito anteriormente.

b2. Ru-Fe/ Al_2O_3

Foram preparados dois catalisadores bimetálicos de rutênio-ferro com a mesma composição mássica nominal de rutênio (2%) porém, com razões atômicas Ru:Fe diferentes;

um com carga metálica de 2%Ru-2,2%Fe/Al₂O₃ correspondendo a uma razão atômica Ru:Fe = 1:2 e outro com carga metálica de 2%Ru-1,1%Fe/Al₂O₃ correspondendo a uma razão atômica Ru:Fe = 1:1 (**Tabela 3.1**).

Para preparar o catalisador com composição mássica nominal de 2%Ru-2,2%Fe/alumina 1,5 g de cloreto de rutênio anidro (RuCl₃), seco como descrito anteriormente no item a₁, foram dissolvidos em 25 mL de etanol absoluto à temperatura ambiente e, em recipiente separado 2,35 g de cloreto de ferro anidro (FeCl₃) também foram dissolvidos em 25 mL de etanol à temperatura ambiente. Após, a solução etanólica de rutênio foi transferida para o balão de três bocas da unidade experimental, já descrita anteriormente, e sobre aquela à temperatura ambiente e com agitação adicionou-se a solução etanólica de ferro. A solução alcoólica resultante dos precursores cloretos foi mantida sob agitação durante aproximadamente 15 min à temperatura ambiente.

A esta solução adicionou-se lentamente (gota a gota), através de funil de adição, 162,4 g de hexileno glicol, com leve aquecimento (45°C). Após a lenta adição de todo o hexileno glicol, elevou-se a temperatura do banho para 90-95°C e deixou a mistura sob agitação, nesta temperatura, durante 0,5 hora, obtendo-se uma solução homogênea.

Em seguida adicionou-se lentamente, sob agitação e temperatura ao redor de 95°C, 140 g de isopropóxido de alumínio, quantidade necessária para preparar o catalisador com a composição desejada (**Tabela 3.1**).

A solução permaneceu sob agitação à temperatura indicada durante 04 horas. As demais etapas se repetiram como já descrito anteriormente para o catalisador monometálico com carga nominal de 2% de rutênio.

Para preparar o catalisador com composição mássica nominal de 2%Ru-1,1%Fe/alumina (**Tabela 3.1**) seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima porém as massas dos precursores cloretos foram 2 g de cloreto de rutênio anidro (RuCl₃), seco como descrito anteriormente no item a₁, e 1,56 g de cloreto de ferro anidro (FeCl₃). As massas de hexileno glicol e isopropóxido de alumínio utilizadas, neste caso, foram 220,5 g e 190 g respectivamente. As demais etapas se repetiram como já descrito anteriormente.

c. Secagem dos Precursores

Primeiramente, o gel foi seco em evaporador rotativo com temperatura variável entre 40 e 80°C durante aproximadamente 6 horas para retirada do excesso de solventes. A elevação de temperatura foi lenta para evitar o arraste do sólido para dentro do corpo do rotaevaporador. Após, o gel foi submetido a uma destilação a vácuo, com elevação lenta da temperatura, para a retirada do excesso de hexileno glicol e o restante dos solventes (água e etanol). A temperatura do processo de destilação variou desde a temperatura ambiente até 170°C. Neste caso a elevação de temperatura também foi lenta, com o objetivo de retirar primeiro os solventes com pontos de ebulição mais baixos e, após, o hexileno glicol, com ponto de ebulição mais alto, evitando assim a formação excessiva de líquido na superfície do sólido, dentro do balão, e o posterior arraste do mesmo para o interior da linha de vácuo. O procedimento adotado foi o seguinte:

- secagem à temperatura ambiente durante 3 horas;
- aquecimento lento até 100°C. O tempo necessário para se atingir a temperatura de 100°C foi de aproximadamente 1,0 hora;
- secagem a 100°C durante 2,0 horas;
- aquecimento lento com elevação da temperatura de 100°C para 170°C, durante aproximadamente 2,0 horas;
- secagem a 170°C durante 2,0 horas.

Após, retirou-se o sólido do sistema de destilação, transferiu-se o mesmo para um balão de parede grossa e continuou-se a secagem em linha de alto vácuo por 24 horas a 170°C. O tempo necessário para se atingir a temperatura de 170°C, nesta segunda etapa, a partir da temperatura ambiente, foi de aproximadamente 3,0 horas.

d. Calcinação

Para obter o precursor óxido, o catalisador seco deve ser submetido a um tratamento térmico (calcinação), em atmosfera de ar sintético. O objetivo da calcinação é a desidratação do sólido e a formação de óxidos metálicos.

Para a calcinação, o catalisador foi colocado em uma célula de calcinação do tipo tubo de vidro pirex ou em uma célula de quartzo quando se utilizavam temperaturas muito elevadas ($> 600^{\circ}\text{C}$). Esta célula foi inserida em um forno cilíndrico vertical equipado com programador-controlador de temperatura, onde se estabeleciam as condições desejadas para a calcinação. O gás usado na calcinação era alimentado na parte inferior do forno.

Os catalisadores foram calcinados a 450°C em atmosfera oxidante de ar sintético durante 4 horas. A temperatura de 450°C foi atingida com uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A vazão de ar sintético utilizada foi de $50 \text{ mL}/\text{min}$. Os catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ru-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram ainda calcinados na temperatura de 800°C , mantendo-se constantes as demais condições. A temperatura de calcinação foi determinada tomando-se como base o perfil termogravimétrico de perda de massa em atmosfera oxidante (ar sintético) ou em atmosfera inerte (N_2) para cada catalisador (Análise Termogravimétrica - TGA).

e. Redução

Sabe-se que a função hidrogenante/desidrogenante é realizada pelo elemento ativo na sua forma metálica. A ativação dos precursores óxidos, através de tratamento térmico sob fluxo de hidrogênio, conduz à formação destas fases ativas. Portanto, os catalisadores calcinados foram submetidos a uma redução com hidrogênio.

Para estudar a redutibilidade das espécies presentes nos catalisadores foram realizados testes de Redução à Temperatura Programada (TPR). Os resultados destes ensaios serão mostrados e comentados adiante, porém o que pode ser dito no momento é que foi observada a redução de espécies desde temperaturas de 80°C até 700°C .

Para a redução dos catalisadores foi usado o mesmo sistema descrito no item anterior onde, por troca da linha de gás o catalisador foi colocado sob fluxo de uma mistura de nitrogênio e hidrogênio (2% H₂-98% N₂). A vazão de gás utilizada foi de 40 mL/min. O sistema foi aquecido com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura desejada. O tempo de redução foi variável e a temperatura de redução dos catalisadores foram identificadas tomando como base os picos de redução nos perfis de TPR de cada catalisador. Os dados referentes às temperaturas e tempo de redução de cada catalisador constam na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Temperatura e Tempo de Redução dos Catalisadores Preparados pelo Método Sol-Gel

Catalisador	Temperatura de Redução (°C)	Tempo de Redução (h)
2% Ru/Al₂O₃	400	4
5% Ru/Al₂O₃	400	4
2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃	400	4
	600	1
5% Ru-11,7% Sn/Al₂O₃	400	4
2% Fe/Al₂O₃	400	4
5% Fe/Al₂O₃	400	4
2% Ru-1,1% Fe/Al₂O₃	250	3
2% Ru-2,2% Fe/Al₂O₃	400	4
	400	1

f. Catalisador Al_2O_3

Para fins de caracterização e comparação do branco foi também preparado pelo método Sol-Gel um catalisador formado apenas por Al_2O_3 . O método de preparação utilizado foi o mesmo desenvolvido por MIZUKAMI *et al.* (1987) e CHEAH *et al.* (1992).

A metodologia usada foi a seguinte:

40 g de isopropóxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{iso})_3$] foram dissolvidos em 93 g de hexileno glicol (2-metil-2,4-pentanodiol) com aquecimento a 110°C durante 4 horas, até se obter uma solução homogênea; a adição de isopropóxido de alumínio foi lenta. A esta solução adicionou-se, lentamente (gota a gota), através de um funil de adição, uma solução contendo 60 g de água deionizada e 40 g de hexileno glicol, com ocorrência da hidrólise formando o gel. Este gel foi mantido sob agitação durante 3 horas a 120°C para sua completa coagulação, após o que o gel foi deixado em repouso durante 24 horas à temperatura ambiente. As etapas de secagem e calcinação do gel foram conduzidas tal como descrito anteriormente

3.2 - CATALISADORES SUPORTADOS PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO

Apesar de comprovadamente eficientes na hidrogenação seletiva do ácido oléico, os catalisadores $\text{Ru-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método Sol-Gel são de preparação difícil, o que pode ser um fator limitante para a sua aplicação. Por outro lado, a análise do seu desempenho, em termos de parâmetros tais como a dispersão metálica, é dificultada pelo fato de se tratar na realidade de catalisadores mássicos. Assim, por exemplo, a alumina nestes catalisadores tem uma função específica de homogeneização, mas não pode ser considerada, no sentido estrito, como um suporte. Por outro lado, como se viu, diversos catalisadores metálicos preparados pelo método clássico da impregnação têm-se também mostrado bastante eficientes na hidrogenação seletiva de compostos bifuncionais. Basta citar, por exemplo, o catalisador $\text{Pt-Fe}/\text{TiO}_2$ usado por SILVA (1995) na hidrogenação do aldeído cinâmico, ou o catalisador $\text{Ru-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ usado por PICCIRILLI *et al.* (1995) para a hidrogenação do oleato de metila.

Por estas razões, neste trabalho foram também preparados pelo método clássico da impregnação os catalisadores à base de rutênio e também a de platina indicados na Tabela 3.2.

3.2.1 - Materiais

Os precursores metálicos empregados para preparar os catalisadores suportados foram:

- ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), grau reagente analítico A.C.S., da Reagen;
- cloreto de rutênio (III) hidratado (contendo 0,5 mol de água de hidratação por mol de cloreto de rutênio anidro) ($\text{RuCl}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), da Sigma;
- cloreto de estanho (II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pureza > 98%, da Aldrich.

O suporte utilizado na preparação dos catalisadores foi o dióxido de titânio, com percentual de anatásio > 99%, adquirido da Fluka.

O solvente usado para preparar as soluções dos sais metálicos nas etapas da impregnação foi o etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), grau de pureza > 99%, da Merck.

3.2.2 - Métodos

a. Tratamento do Suporte

O óxido de titânio, antes de ser usado como suporte, foi triturado em graal de porcelana e classificado de acordo com sua granulometria por peneiração. O material usado foi o retido na peneira de 400 mesh, possuindo um diâmetro médio de partículas da ordem de 0,045 mm.

Antes da impregnação o óxido de titânio foi tratado termicamente em atmosfera de gás inerte (N_2) a 500°C por 4 h, para eliminar contaminantes orgânicos adsorvidos durante o

processo de fabricação (SILVA, 1995). A temperatura de 500°C foi atingida com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

b. Precursores dos Catalisadores Monometálicos

b1. Ru/TiO₂

Para preparar o catalisador de rutênio com carga metálica nominal de 2% em peso (Tabela 3.2), 10 g do óxido de titânio previamente tratado, como descrito anteriormente, foram transferidos para um balão com capacidade de 1000 mL, que se ajusta ao sistema esmerilhado de um evaporador rotatório. Os 10 g de óxido de titânio foram umedecidos com 9,5 mL de água deionizada, quantidade suficiente para formar uma pasta e, a esta, com leve agitação, foram adicionados 0,44 g de cloreto de rutênio (III) hidratado (RuCl₃.0,5H₂O) previamente dissolvidos em 7 mL de etanol absoluto, ou 7 mL de uma solução etanólica de cloreto de rutênio, cuja concentração foi de 0,06286 g/mL. O volume do solvente e a massa do sal precursor de rutênio foram calculados conhecendo-se a carga metálica desejada e o volume de poros do suporte óxido de titânio (0,7001 mL/g) obtido por Porosimetria de Mercúrio e confirmado pelo Método do Ponto Úmido. Após a adição da solução etanólica de rutênio, o balão do evaporador rotatório foi mantido em rotação constante por 20 h, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte, na temperatura ambiente. O longo tempo de contato entre a solução precursora e o suporte destina-se a obter uma melhor distribuição do metal. O solvente foi eliminado por evaporação a vácuo, no evaporador rotatório, com ligeiro aquecimento ($\approx$ 60°C). O balão contendo o precursor do catalisador foi retirado da haste do rotaevaporador e transferido para uma estufa a 120°C, por 15 horas, para secagem em ar, obtendo-se assim o precursor hidratado.

b2. Pt/TiO₂

Para preparar o catalisador de platina, com carga metálica nominal de 5% em peso (Tabela 3.2), 7,1 g de óxido de titânio previamente tratado, como descrito anteriormente, foram transferidos para o balão do evaporador rotatório e umedecidos com 7 mL de água deionizada, quantidade também suficiente para formar uma pasta e, a esta com leve agitação, foram adicionados 0,993 g do ácido hexacloroplatínico previamente dissolvidos em 5 mL de água deionizada, ou 5 mL de uma solução aquosa do ácido hexacloroplatínico, cuja concentração foi de 0,1986 g/mL. O volume do solvente e a massa do sal precursor de platina foram calculados conhecendo-se a carga metálica desejada e o volume de poros do suporte óxido de titânio, tal como descrito anteriormente. Após a adição da solução aquosa de platina, o balão do evaporador rotatório foi mantido em rotação constante por 20 h à temperatura ambiente. As demais etapas se repetiram tal como descrito para o catalisador monometálico de rutênio.

c. Precursor do Catalisador Bimetálico

Para preparar o catalisador bimetalúco Ru-Sn suportado com cargas metálicas nominais de 2%Ru e 4,7%Sn (Tabela 3.2), 10 g de óxido de titânio foram transferidos para um balão com capacidade de 1000 mL, que se ajusta ao sistema esmerilhado de um evaporador rotatório, e foram umedecidos com 9,5 mL de água deionizada, quantidade suficiente para formar uma pasta, tal como descrito anteriormente. Para impregnar esta pasta, soluções alcoólicas contendo os precursores metálicos de rutênio (III) e de estanho (II) foram preparadas separadamente. A solução alcoólica contendo o cloreto de rutênio (III) hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) foi preparada dissolvendo 0,459 g do sal precursor em 4 mL de etanol de modo a se obter uma concentração de 0,1148 g/mL. A massa do sal precursor de rutênio foi calculada para se obter um catalisador com uma carga metálica de rutênio de 2% em peso. Da mesma forma, foi preparada uma solução alcoólica contendo 0,997 g de cloreto de estanho (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 3 mL etanol, cuja concentração foi de

0,3323 g/mL. A massa do sal precursor de estanho foi calculada para se obter um catalisador com carga metálica de Sn de 4,7% em peso. A carga metálica de Sn foi calculada conhecendo-se a carga metálica de rutênio e a razão molar Ru:Sn de 1:2, ou seja a partir da prévia definição da carga metálica de rutênio e da razão molar entre os dois metais.

A solução etanólica contendo o estanho foi misturada com a solução etanólica contendo o rutênio, com leve agitação para se obter uma mistura homogênea. O volume de solvente (etanol) usado para diluir separadamente os sais precursores de rutênio e de estanho foi calculado de modo a se obter um volume total final, mistura das duas soluções, de 7 mL, volume este necessário para ocupar teoricamente todos os poros da titânia, de acordo com o seu volume de poros (0,7001 mL/g). A solução alcoólica resultante dos precursores cloretos foi adicionada ao balão onde se encontrava o suporte previamente umedecido com água deionizada. As demais etapas se repetiram tal como descritas no item anterior.

d. Pré-Tratamento dos Catalisadores Suportados

GOUPIL (1986) e SILVA (1995) observaram que o pré-tratamento (ativação) dos catalisadores à base de platina sob fluxo de hélio influenciam a atividade dos mesmos nas reações de hidrogenação. Mostrou-se que quando esta ativação se dá em temperaturas muito altas (300°C), ocorre a sinterização do catalisador, provocando um efeito devastador sobre a atividade do mesmo. A condição que proporcionou maior atividade foi a ativação em temperatura de 120°C durante 15 horas. Sendo assim, o catalisador de platina, após secagem em estufa a 120°C por 15 horas, foi ativado em fluxo de hélio nas condições sugeridas por SILVA (1995), ou seja temperatura de 120°C durante aproximadamente 15 horas, evitando desta forma o aquecimento excessivo. O mesmo procedimento foi adotado para os catalisadores à base de rutênio, embora o efeito tenha sido observado para os catalisadores à base de platina. A temperatura de 120°C foi atingida com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min e a vazão de hélio utilizada foi de 20 mL/min.

e. Calcinação dos Precursores

Para a calcinação dos precursores foi usado o mesmo equipamento descrito no item 3.1.2.d.

Os catalisadores de Ru/TiO₂ e Ru-Sn/TiO₂ foram calcinados a 400°C em atmosfera oxidante de ar sintético durante 4 horas. A temperatura de 400°C foi atingida com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. A vazão de ar sintético utilizada foi de 50 mL/min. A temperatura de calcinação foi determinada tomando-se como base o perfil termogravimétrica de perda de massa obtido para cada catalisador (Análise Termogravimétrica - TGA), tal como mencionado anteriormente. O catalisador de Pt/TiO₂ não foi calcinado devido ao exposto no item anterior (3.2.2.d).

f. Ativação dos Catalisadores Suportados

Da mesma forma que para os catalisadores sol-gel, para estudar a redutibilidade das espécies presentes nos catalisadores suportados foram realizados testes de Redução a Temperatura Programada (TPR). Nestes ensaios foi igualmente observada a redução de espécies desde temperaturas de 80°C até 700°C.

Para a redução dos catalisadores foi usado o mesmo sistema descrito anteriormente (seção 3.1.2.d), onde por troca da linha de gás o catalisador foi colocado em contato com o gás redutor. Para os catalisadores de rutênio o gás redutor foi uma mistura de hidrogênio-nitrogênio (2% H₂-98% N₂). Para o catalisador de platina utilizavam-se dois tipos de gás redutor: na rampa de aquecimento o gás redutor utilizado foi a mistura gasosa hidrogênio e nitrogênio (H₂/N₂) enquanto que na redução à temperatura constante, utilizou-se hidrogênio puro (H₂). A vazão de gás utilizada foi de 40 mL/min. O sistema foi aquecido a uma taxa de aquecimento de 10°C/min para os catalisadores de rutênio e de 5°C/min para o catalisador de platina até a temperatura desejada. O tempo de redução foi variável e as temperaturas de redução foram identificadas tomando-se como base os picos de redução nos perfis de TPR

de cada catalisador. Os dados referentes às temperaturas e tempo de redução de cada catalisador constam na **Tabela 3.4**, a seguir.

Tabela 3.4 - Temperatura e Tempo de Redução dos Catalisadores Suportados em TiO_2 .

Catalisador	Temperatura de Redução (°C)	Tempo de Redução (h)
Ru/ TiO_2	250	4
Ru-Sn/ TiO_2	600	1
	400	4
Pt/ TiO_2	180	1

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Para compreender melhor o comportamento dos catalisadores durante a reação química, é necessário caracterizar a suas fases ativas.

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

A determinação da área superficial específica de catalisadores é importante, uma vez que está relacionada com a acessibilidade dos reagentes à superfície cataliticamente ativa. A área superficial específica, ou área B.E.T., nos fornece informações a respeito da área superficial total, incluindo metal e suporte, e, eventualmente uma indicação da distribuição do tamanho dos poros.

Neste trabalho, o método B.E. T. (Brunauer, Emmett e Teller, 1938) foi empregado, com as medidas de adsorção física realizadas à temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) em dois equipamentos distintos; um o *modelo FlowSorb II 2300* da *MICROMERITICS* e o outro o *Medidor de Área Superficial C. G. 2000*, desenvolvido pela *C.G. Instrumentos Científicos Ltda.* Na determinação da área superficial com o equipamento da

MICROMERITICS as amostras dos precursores óxidos foram previamente tratadas a 150°C por 30 min, sob atmosfera de mistura gasosa composta de hélio e nitrogênio na proporção de 13% de hélio e 87% de nitrogênio e no equipamento da *C.G. Instrumentos Científicos Ltda* as amostras dos precursores óxidos foram tratadas na mesma temperatura e mesmo tempo de tratamento, porém sob atmosfera de nitrogênio puro. O objetivo deste tratamento é eliminar possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Os valores da área superficial específica para os catalisadores preparados pelo método sol-gel, bem como para a alumina também preparada pelo mesmo método, calcinados em atmosfera oxidante de ar sintético a 450°C por 4 horas e também para aqueles somente secos à pressão reduzida por 24 horas a 170°C (referidos como não calcinados), são mostrados na **Tabela 3.5**.

A **Tabela 3.6** mostra os resultados obtidos para o suporte, TiO_2 , e para os catalisadores suportados em óxido de titânio, preparados pelo método da impregnação. A determinação da área superficial específica do catalisador de Pt/TiO_2 foi realizada somente no material seco em fluxo de hélio a 120°C por aproximadamente 15 horas; no suporte titânia, somente no material calcinado e nos catalisadores de $2\%\text{Ru/TiO}_2$ e $2\%\text{Ru-4,7\%Sn/TiO}_2$ foi realizada nos sólidos tratados em hélio (referidos como não calcinados) bem como nos calcinados a 400°C em atmosfera oxidante de ar sintético por 4 horas.

Os valores obtidos para as áreas superficiais específicas dos vários sólidos analisados foram similares independente do equipamento usado, indicando a boa reprodutibilidade dos resultados.

A **Tabela 3.5** mostra que os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentam elevados valores para a área superficial específica, tanto para os catalisadores calcinados quanto para os não calcinados. Contudo, observa-se pela tabela que os catalisadores sol-gel não calcinados apresentam uma área superficial específica maior do que a da alumina também não calcinada, o que leva a crer que o tamanho das partículas dos materiais não calcinados são menores do que os da alumina. Porém, quando estes materiais sofrem tratamentos térmicos à temperaturas elevadas através da calcinação, os valores obtidos para suas áreas superficiais são da mesma ordem de grandeza, com diminuição da área superficial para todos os materiais analisados. Isto deve-se certamente ao fato de que, com o

aquecimento, houve uma aglomeração das partículas, em menor proporção para a alumina, diminuindo desta forma a área superficial dos catalisadores.

Tabela 3.5 - Área Superficial Específica da Alumina e dos Catalisadores Sol-Gel ($\pm 10\%$).

Área Superficial (B.E.T.) ¹ m ² /g		
Material	Não Calcinado ²	Calcinado ³
Suporte (Al ₂ O ₃)	455	375
2% Ru/ Al ₂ O ₃	745	442
5% Ru/ Al ₂ O ₃	764	369
2% Ru-4,7% Sn/Al ₂ O ₃	663	447
5% Ru-11,7% Sn/Al ₂ O ₃	673	390
2% Fe/Al ₂ O ₃	494	414
2% Ru-2,2% Fe/Al ₂ O ₃	410	344
2% Ru-1,1% Fe/Al ₂ O ₃	580	425
5% Sn/Al ₂ O ₃	687	441

¹ Os valores constantes da tabela são a média aritmética simples de pelo menos três medidas experimentais;

² A determinação da área superficial específica foi realizada com amostras após a etapa de secagem à pressão reduzida por 24 h a 170°C;

³ A área superficial específica foi determinada com amostras calcinadas em atmosfera oxidante (ar sintético) a 450°C por 4 h.

Tabela 3.6 - Área Superficial Específica do Suporte e Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio ($\pm 10\%$)

Área Superficial (B.E.T.) ¹ m ² /g		
Material	Não Calcinado ²	Calcinado ³
Suporte (TiO ₂)	-	12
2% Ru/TiO ₂	16	16
2% Ru-4,7% Sn/TiO ₂	14	18
5% Pt/TiO ₂	13	-

¹ Os valores constantes da tabela são a média aritmética simples de pelo menos três medidas experimentais;

² A medida para a área superficial específica foi realizada nas amostras após a etapa de secagem e antes da calcinação;

³ A área superficial específica foi determinada após a calcinação das amostras em atmosfera oxidante (ar sintético) a 400°C por 4 h.

Por outro lado, os altos valores obtidos para a área superficial específica com os catalisadores preparados pelo método sol-gel e para a alumina estão de acordo com os valores citados na literatura ,como visto anteriormente nos trabalhos de NIWA *et al.* (1986a), PECCHI *et al.* (1997) e ORELLANA *et al.* (1998). Portanto, os resultados obtidos mostram e confirmam que o método sol-gel permite preparar catalisadores com alta área superficial específica e elevado volume de poros, micropartículas (porosas) aglomeradas em macropartículas com dimensões da ordem de 30 μm (ver item 3.3.4) e com estrutura macroporosa.

Com relação ao suporte óxido de titânio e catalisadores suportados preparados pelo método da impregnação, **Tabela 3.6**, pode-se verificar que os valores obtidos para as áreas superficiais são muito baixos e da mesma ordem de grandeza. Valores igualmente baixos foram obtidos por SILVA (1995) para os catalisadores de Pt-Fe/TiO₂, Pt-Sn/TiO₂, e para o suporte TiO₂ preparados pelo mesmo método da co-impregnação do suporte.

Comparando-se os resultados obtidos com os sólidos preparados pelo método sol-gel com os preparados pelo método da impregnação, observa-se que os catalisadores sol-gel apresentam áreas superficiais específicas bem mais elevadas, cerca de 25 a 30 vezes maior, do que os catalisadores suportados. Estes resultados mostram que os catalisadores sol-gel apresentam uma estrutura porosa enquanto que os catalisadores suportados e o suporte titânio são praticamente não porosos, ou seja apresentam uma estrutura praticamente não porosa. Assim, dependendo do método de preparação, pode-se produzir materiais sólidos com área superficial específica e estrutura porosa controláveis, com alta área superficial específica e elevada porosidade pelo método sol-gel e materiais praticamente não porosos e com baixa área superficial específica pelo método da impregnação em suportes com baixa porosidade.

3.3.2 - Análise Termogravimétrica-TGA

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de caracterização onde a variação da massa de uma dada amostra é acompanhada em função da temperatura à qual está submetida, em condição de atmosfera controlada. Uma das aplicações desta técnica é determinar, através da obtenção dos perfis TGA, as condições e a atmosfera (oxidante ou inerte) do processo de calcinação, que é a decomposição térmica dos sais metálicos presentes nos catalisadores preparados, acompanhada da retirada de contaminantes orgânicos e compostos não redutíveis. Portanto, o presente estudo teve como objetivo verificar a influência da atmosfera de calcinação (oxidante ou inerte) bem como as melhores condições (temperatura) da etapa de calcinação dos precursores hidratados, após a etapa de secagem.

O equipamento empregado para realizar as análises termogravimétricas neste trabalho foi uma microbalança *PERKIN-ELMER modelo TGA7*, e os resultados foram obtidos na forma de um termograma. A massa de sólido utilizada nos ensaios foi de 10 mg, sendo empregada uma taxa de aquecimento de 10°C/min para todos os experimentos. Tais condições foram estabelecidas com base em testes preliminares realizados com o aparelho.

Para estudar a influência da atmosfera de calcinação (oxidante ou inerte) dos precursores hidratados a vazão do gás de tratamento foi mantida em 25 mL/min. A faixa de temperatura das análises se encontrou entre 50°C e 900°C. Em todos os ensaios tomou-se o cuidado de distribuir uniformemente o catalisador sólido no recipiente porta amostra.

As **Figuras 3.1 e 3.2** mostram os perfis de TGA do precursor 2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃ hidratado, preparado pelo método sol-gel, em atmosfera de nitrogênio e ar sintético respectivamente. As **Figuras 3.3 e 3.4** mostram os perfis TGA do precursor 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ hidratado preparado pelo método da impregnação, em atmosfera de nitrogênio e ar sintético, respectivamente.

Comparando-se inicialmente os perfis TGA obtidos com os catalisadores 2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃, para os dois tipos de gás de tratamento, ar sintético (oxidante) e nitrogênio (inerte), observa-se claramente pelas **Figuras 3.1 e 3.2** que praticamente não houve alteração nos termogramas obtidos. O mesmo se pode dizer dos catalisadores 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂, como pode ser observado pelas **Figuras 3.3 e 3.4**. Este comportamento mostra que o tipo de gás, oxidante ou inerte, tem pouca ou nenhuma influência no tratamento dos catalisadores na etapa de calcinação. Estes resultados se repetiram para todos os catalisadores estudados neste trabalho, tanto para os preparados pelo método sol-gel, quanto para os preparados pelo método da impregnação. Contudo, por precaução, todos os catalisadores testados na reação de hidrogenação do ácido oléico foram calcinados em atmosfera oxidante, conforme descrito anteriormente.

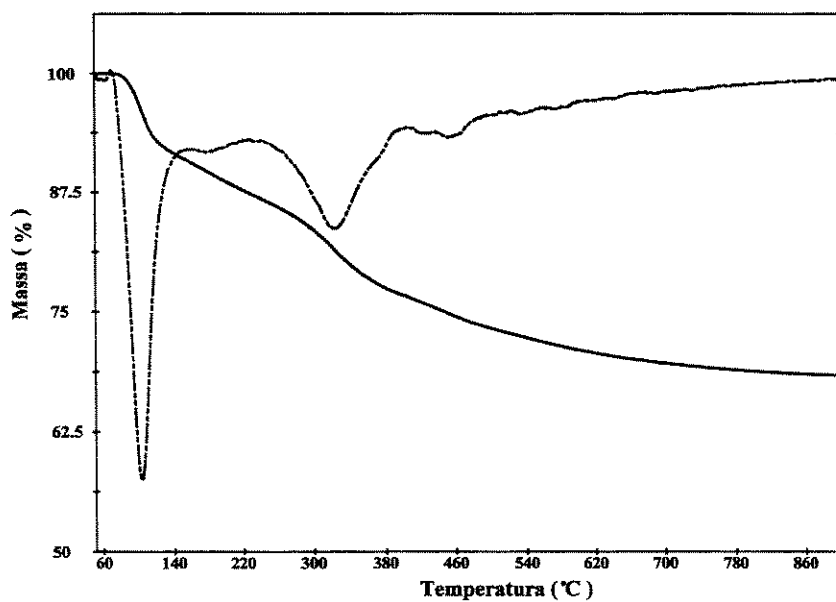


Figura 3.1 - Perfil de TGA/DTGA do Precursor Hidratado 2% Ru-4,7% Sn/ Al_2O_3 em Atmosfera de Nitrogênio.

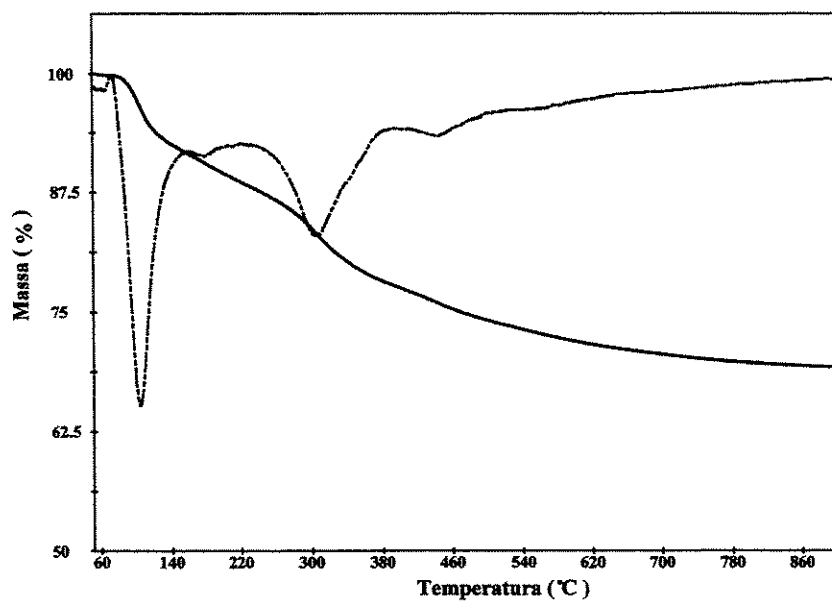


Figura 3.2 - Perfil de TGA/DTGA do Precursor Hidratado 2% Ru-4,7% Sn/ Al_2O_3 em Atmosfera de Ar Sintético.

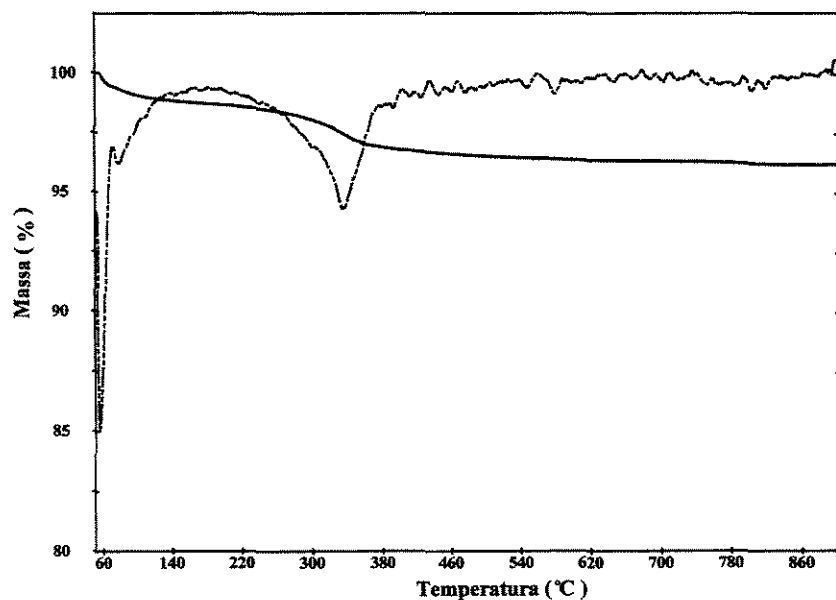


Figura 3.3 - Perfil de TGA/DTGA do Precursor Hidratado 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ em Atmosfera de Nitrogênio.

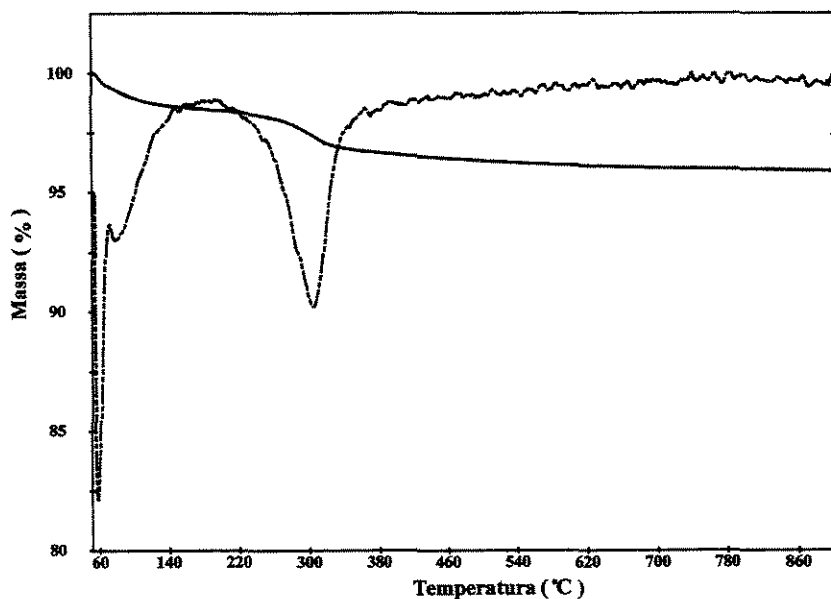


Figura 3.4 - Perfil de TGA/DTGA do Precursor Hidratado 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ em Atmosfera de Ar Sintético.

A análise dos perfis TGA de calcinação do catalisador 2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃ preparado pelo método sol-gel, apresentados nas Figuras 3.1 e 3.2, mostra a presença de vários picos, indicando que ocorreu perda de massa em diferentes regiões de temperatura. Estes perfis evidenciam a existência de quatro picos: a 100°C, a 175°C, a 310°C e a 440°C. As perdas percentuais (%) de massa relativas a estas regiões de temperatura foram as seguintes: na região de 100°C a perda de massa foi cerca de 8,3%; na região de 175°C foi cerca de 3,5%; na região de 310°C a perda de massa foi cerca de 10,5% e na região de 440°C a perda de massa correspondeu a aproximadamente 5,5%. Contudo, com o aquecimento programado, à temperaturas superiores a 440°C, o catalisador continua perdendo massa, embora muito lentamente e de uma maneira contínua. Este comportamento é observado ao longo de todo o processo de aquecimento, desde 440°C até 900°C e, nesta região a perda total de massa observada foi de aproximadamente 2,7%. Portanto, o aquecimento da amostra desde 50°C até 900°C levou a uma perda total de massa, com relação ao valor inicial, de 30,5%. Como já mencionado anteriormente, o gel seco, antes da etapa de calcinação e ativação (etapa 5 da Figura 2.22), contém os solventes usados na preparação do catalisador e os resíduos orgânicos derivados destes solventes e de grupos alcóxidos dos materiais iniciais. Estes solventes e resíduos orgânicos são eliminados com tratamentos térmicos. Portanto, os picos que aparecem na região entre 100°C e 175°C, região de baixa temperatura, correspondem à perda de água adsorvida na superfície dos catalisadores, à perda de água das intercâmbios e à dessorção dos dióis (hexileno glicol) e etanol adsorvidos na matriz gelatinosa. Por outro lado, os picos que aparecem na região entre 310°C e 440°C, regiões de alta temperatura, podem ser atribuídos à eliminação de H₂O hidroxílica e cloro, proveniente do sal precursor, conduzindo à formação de óxidos mistos e à liberação de resíduos orgânicos ligados quimicamente na estrutura do gel, principalmente resíduos de dióis, usados na preparação do catalisador. A lenta perda de massa observada para temperatura superiores a 440°C pode ser atribuída à eliminação gradual dos dióis residuais usados na preparação dos catalisadores que estão ligados mais fortemente com a alumina. Portanto, os resultados sugerem que fortes interações (ligações químicas) ocorrem entre os dióis residuais e o “suporte” alumina. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por NIWA *et al.* (1986a), nos quais observou-se, como já

mencionado anteriormente, perda de massa em duas regiões de temperaturas, abaixo de 217°C e acima de 347°C. A perda de massa na região de baixa temperatura foi atribuída à dessorção dos dióis, monoálcoois e água adsorvidos na matriz gelatinosa e a perda de massa observada à temperatura mais alta foi atribuída à liberação de resíduos orgânicos ligados quimicamente na estrutura do gel, principalmente resíduos de dióis. Os autores também observaram que os géis secos que perderam massa em regiões de alta temperatura, acima de 347°C, produziram catalisadores muito porosos, e concluíram que os resíduos orgânicos presentes no gel seco afetam a área superficial do catalisador final e contribuem na formação de poros dos mesmos (NIWA *et al.*, 1986a e MIZUKAMI *et al.*, 1987).

Portanto, os resultados obtidos com a análise termogravimétrica (TGA) complementam aqueles obtidos na determinação da área superficial específica (B.E.T.), expostos anteriormente, em que a alta área superficial obtida para os catalisadores sol-gel e a formação de catalisadores com elevada estrutura porosa pode ser atribuída à eliminação, com tratamentos térmicos, dos resíduos orgânicos química e firmemente ligados no gel seco.

A análise dos perfis TGA de calcinação do catalisador 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ preparado pelo método da co-impregnação, apresentados nas **Figuras 3.3 e 3.4**, mostra a presença de três picos, sendo que um deles apresenta-se na forma de “ombro”, indicando que ocorreu perda de massa principalmente em duas regiões de temperatura; uma a baixas temperaturas (80°C), atribuída à eliminação de água adsorvida na superfície do sólido e, outra a alta temperatura (300°C), atribuída à eliminação de cloro, provenientes do sal precursor, da H₂O hidroxílica e de resíduos orgânicos, solvente (etanol), usados na preparação do catalisador, conduzindo à formação de óxidos mistos. A perda percentual (%) de massa relativa a estas regiões de temperaturas foram as seguintes: na região de baixa temperatura, < 80°C, a perda de massa foi cerca de 1,5%, e na região de alta temperatura, 300°C, foi de 2,4%, não sendo observada qualquer perda de massa adicional com o aquecimento até 900°C. Portanto, o aquecimento da amostra desde 50°C até 900°C levou a uma perda total de massa, com relação ao valor inicial, de 3,9%. Observa-se que a perda total de massa verificada nos catalisadores suportados foi bem inferior à obtida para os catalisadores sol-gel. As **Figura 3.3 e/ou Figura 3.4** permitem concluir que a partir de 300°C não ocorre mais perda de massa com o aquecimento da amostra, indicando que nesta

temperatura todos os materiais orgânicos residuais adsorvidos na superfície do catalisador foram totalmente decompostos, com possível formação dos óxidos metálicos suportados em titânia. O mesmo comportamento não foi observado para os catalisadores sol-gel, em que ocorreu perda de massa, lenta e continuamente, até o final do tratamento térmico (900°C) (Figura 3.1 e/ou 3.2).

Em função destes resultados, os catalisadores sol-gel usados nos testes catalíticos foram calcinados a duas temperaturas diferentes: a 450°C, região em que se observou o último pico de perda de massa no perfil TGA, e a 800°C, onde a lenta perda de massa observada com aquecimento da amostra a temperaturas superiores a 450°C pode ser considerada como terminada. Os catalisadores suportados foram calcinados a 400°C.

3.3.3 - Redução à Temperatura Programada - TPR

A técnica de Redução à Temperatura Programada (TPR) é de grande importância e amplamente utilizada no estudo de catalisadores, pois permite analisar os efeitos da preparação, do suporte e de promotores na formação das fases ativas dos catalisadores metálicos, suportados ou mássicos.

No uso operacional do TPR, o precursor catalítico, previamente calcinado (ou não), é submetido a um aumento programado de temperatura, enquanto que uma mistura de gás redutor, normalmente o hidrogênio diluído em um gás inerte (nitrogênio ou argônio) passa sobre ele. A velocidade de redução é medida pelo monitoramento da composição do gás na saída do reator. As informações derivadas destes efluentes gasosos nos dão os perfis de redução que são peculiares do material analisado. Logo, o método consiste, essencialmente, na redução dos precursores metálicos do catalisador por um gás redutor simultaneamente ao aumento programado da temperatura do sistema.

Um perfil de redução típico é composto de um ou mais picos de consumo de hidrogênio. Cada pico representa um processo de redução distinto, envolvendo um componente químico específico do catalisador. A posição de cada pico reflete a natureza química e o ambiente do componente do catalisador, enquanto sua área está relacionada com a concentração do componente no catalisador. Desta forma, um deslocamento dos

picos de redução na escala de temperaturas pode ser um indicativo de uma interação metal-metal ou formação de liga, no caso de catalisadores bimetálicos, por exemplo.

A aparelhagem experimental exigida para a realização do teste de TPR é relativamente simples, sendo composta, basicamente de (**Figura 3.5**):

- Reator;
- Forno Elétrico;
- Programador Linear de Temperatura;
- Detetor de Condutividade Térmica;
- Registrador Potenciométrico;

Além destes, são necessários ainda: um cilindro contendo o gás redutor, geralmente uma mistura contendo um pequena teor de hidrogênio diluído em um gás inerte, normalmente hélio ou nitrogênio; um leito de peneira molecular (5A), para remover a água formada durante a redução, para que a mesma não alcance o detetor de condutividade térmica; um fluxímetro de filme para a indicação da vazão gasosa e um par de termopares para medir e controlar a temperatura do leito catalítico.

Nos ensaios TPR realizados neste trabalho cerca de 100 mg do catalisador calcinado (precursor óxido), previamente seco em estufa a 80°C durante 12 horas de modo a remover qualquer umidade existente, foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de U, alimentado com uma mistura de gás redutor, contendo 2% de H₂ e 98% de N₂, a uma vazão de 30 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma taxa de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 900°C. Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, através de medidas de condutividade térmica, e a temperatura.

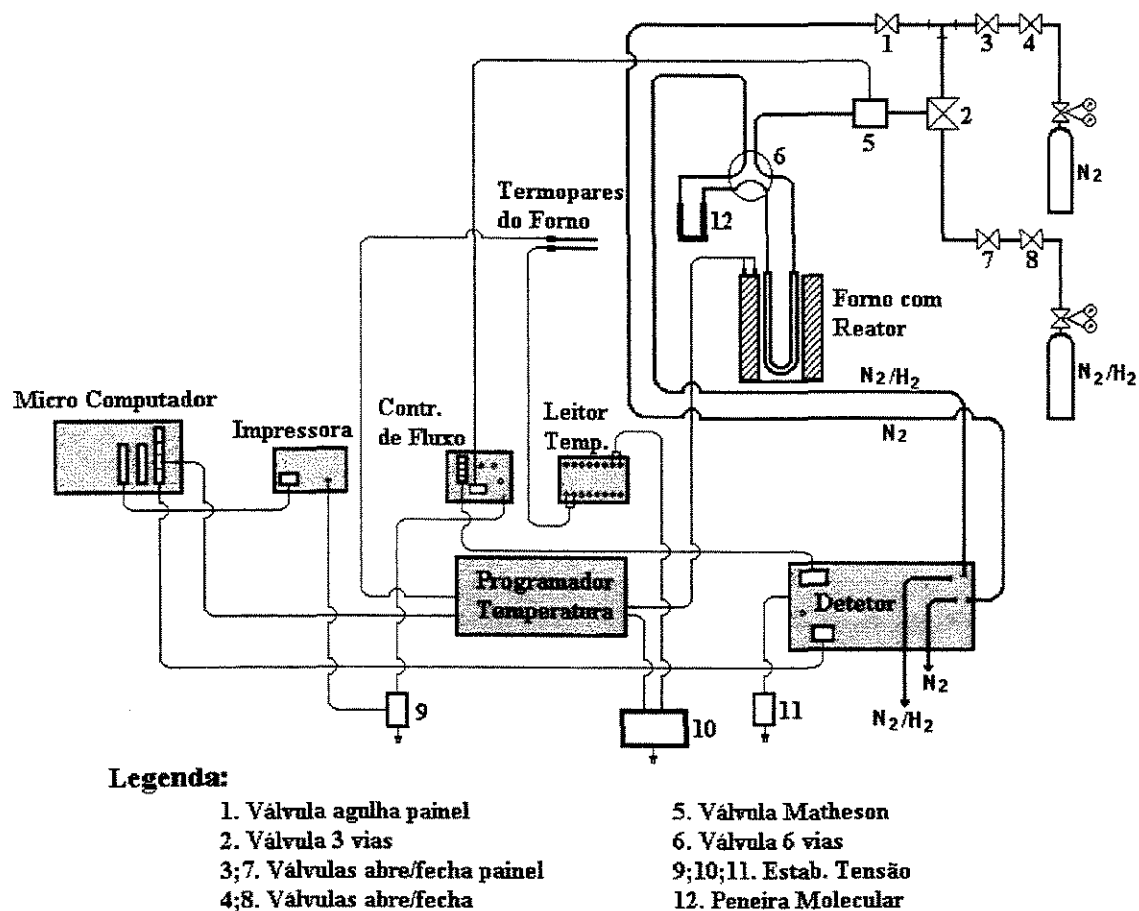


Figura 3.5 - Montagem Esquemática do Sistema TPR.

3.3.3.1 - TPR dos Catalisadores Sol-Gel

a. Catalisadores sol-gel Ru-Sn calcinados a 450°C

A **Figura 3.6** mostra os resultados de TPR obtidos para os catalisadores sol-gel 2%Ru/Al₂O₃, 5%Ru/Al₂O₃, Al₂O₃ (alumina), 5%Sn/Al₂O₃, 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ e 5%Ru-11,7%Sn/Al₂O₃, calcinados previamente em atmosfera oxidante (ar sintético) a 450°C por 4 horas.

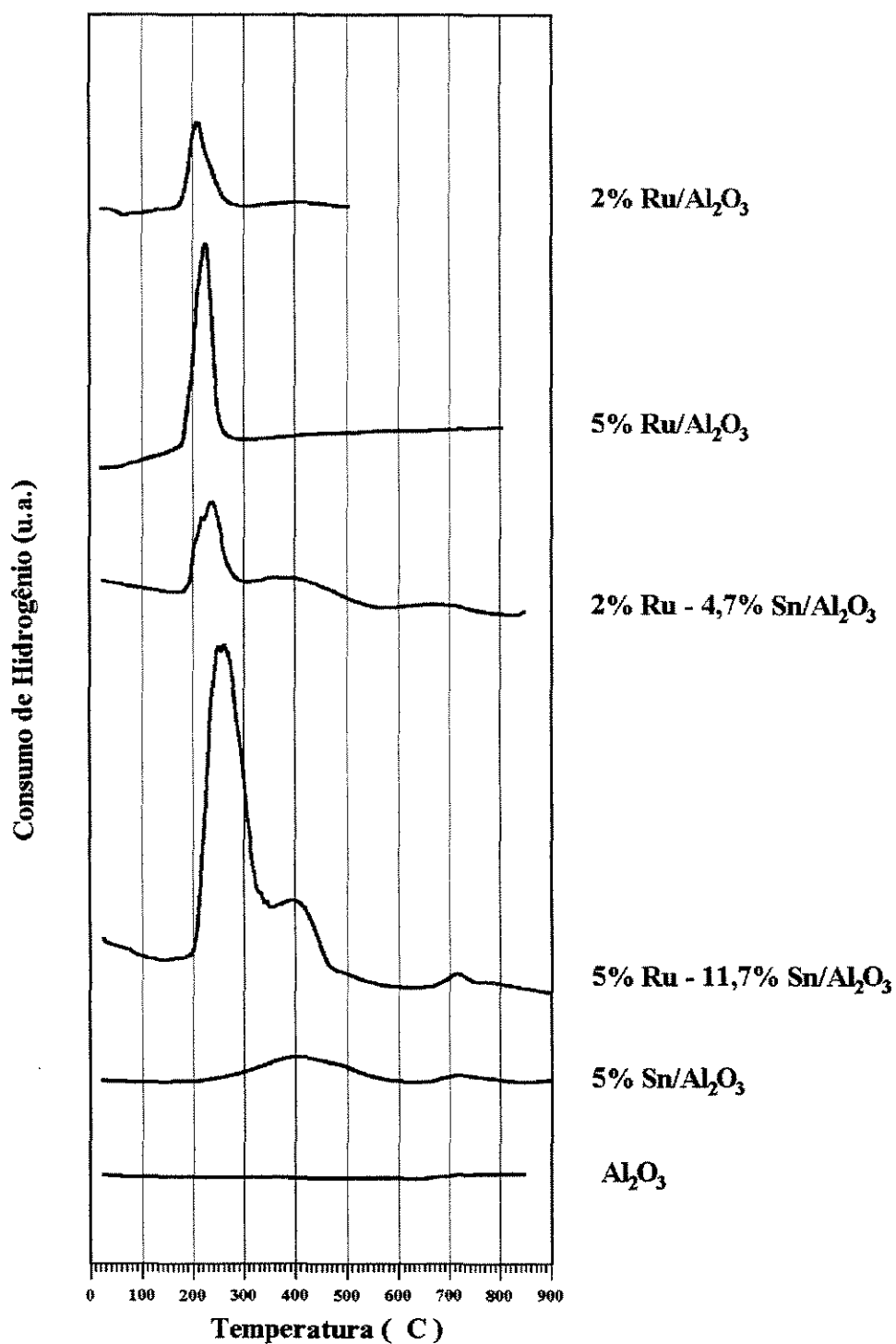


Figura 3.6 - Perfis de TPR dos Catalisadores Ru, Ru-Sn, Sn e Alumina Preparados pelo Método Sol-Gel Calcinados a 450°C por 4 horas em Atmosfera Oxidante (Ar Sintético).

Os catalisadores monometálicos com 2% e 5% de rutênio apresentam um pico de redução na faixa de temperatura de 170-250°C, com um máximo a cerca de 210°C e 230°C respectivamente. Trata-se muito provavelmente de picos de redução da espécie RuO₂. Com efeito, de acordo com JINXIANG *et al.* (1988) o RuO₂ suportado em alumina, preparado por impregnação com RuCl₃, seco a 120°C e calcinado a 480°C, é reduzido na faixa de temperatura de 178-265°C, com um máximo por volta de 200°C, o qual se desloca para temperaturas mais elevadas quando o teor em rutênio aumenta.

Por outro lado, BETANCOURT *et al.* (1998) analisaram o TPR de catalisadores de rutênio suportados em γ -alumina, preparados por impregnação com RuCl₃, secos ao ar a 120°C e calcinados também ao ar a 500°C. Os autores verificaram a ocorrência de dois picos de redução do rutênio a cerca de 190°C e 223°C, sendo que o pico a alta temperatura se torna mais importante à medida que o teor de rutênio aumenta. O pico a baixa temperatura foi associado com uma fase (óxido?) de rutênio bem dispersa, enquanto que o de alta temperatura foi associado à redução de uma espécie com as características de RuO₂.

Observe-se que os catalisadores citados na **Figura 3.6** foram preparados pelo método sol-gel e, portanto, apresentam estrutura diferente da de um catalisador suportado clássico, pelo que as conclusões a que chegaram JINXIANG *et al.* (1988) e BETANCOURT *et al.* (1998) não são necessariamente aplicáveis no presente caso.

O TPR da alumina preparada pelo método sol-gel e calcinada a 450°C não apresenta nenhum pico de redução ou de consumo de hidrogênio. Isto significaria, em princípio, que nestas condições a alumina estaria relativamente livre de cloro, o qual poderia liberar-se sob a forma de HCl.

O TPR do catalisador sol-gel 5%Sn/Al₂O₃ apresenta basicamente dois picos largos de redução, um com um máximo por volta de 410°C e outro, de menor intensidade, com máximo por volta de 720°C. O estado do estanho em catalisadores suportados tem sido objeto de numerosos trabalhos, como já foi relacionado atrás. BURCH (1981) trabalhou com catalisadores suportados em alumina preparados por impregnação com SnCl₄ em acetona, secos e calcinados ao ar a 500°C, com teores de estanho de 0,3-5%. Para estes catalisadores o autor obteve perfis de TPR com dois picos, um com máximo a cerca de

407°C e outro a cerca de 577°C, indicando a presença de duas formas diferentes de estanho. O cálculo da quantidade de hidrogênio consumido mostrou que ao final do processo de redução o estanho se encontrava no estado médio de oxidação +2, isto é, o estanho não é completamente reduzido. LIESKE e VÖLTER (1984) trabalharam com catalisadores de estanho suportados em alumina, preparados por impregnação com SnCl_2 dissolvido em ácido clorídrico diluído, secagem a 120°C e calcinação ao ar a 500°C. Os perfis de TPR destes catalisadores apresentaram igualmente dois picos de redução distintos, o primeiro entre 280-360°C e o segundo por volta de 530-560°C, evidenciando a ocorrência de duas espécies diferentes de estanho sobre a alumina. Por outro lado, a valência do estanho depois da redução, calculada pelo consumo de hidrogênio, foi cerca de 2. De acordo com os autores, o estanho seria estabilizado no estado Sn^{II} por interação com o suporte alumina (aluminato), e a ocorrência do segundo pico de redução seria devida à redução deste aluminato. Os resultados obtidos por BURCH (1981) e por LIESKE e VÖLTER (1984) foram confirmados por diversos outros autores como ADKINS e DAVIS (1984) e MERLEN *et al.* (1996). Admitindo que os resultados obtidos para catalisadores suportados podem ser estendidos a catalisadores sol-gel, pode-se concluir que os picos de redução observados para o catalisador 5%Sn/ Al_2O_3 (Figura 3.6) correspondem a duas espécies diferentes de estanho, ocorrendo provavelmente a formação de uma espécie do tipo aluminato de estanho. Contudo, como se observa pela Figura 3.6, a redução do Sn/ Al_2O_3 sol-gel apresenta algumas características que a diferenciam da dos catalisadores de estanho suportados em Al_2O_3 : os picos aparecem a temperaturas sensivelmente mais altas e as suas intensidades são extremamente reduzidas, sugerindo que o grau de redução do estanho neste caso é muito menor do que o observado para os catalisadores suportados. Estas observações podem, em princípio, ser explicadas pela própria natureza do método sol-gel, que além de favorecer a interação entre o estanho e a alumina através da mistura química, leva a catalisadores com características de catalisadores mássicos.

O perfil de TPR do catalisador sol-gel 2%Ru-4,7%Sn/ Al_2O_3 calcinado a 450°C apresenta basicamente três picos de redução, um pico dominante com máximo entre 220°C a 240°C (pico duplo) e dois picos de menor intensidade e mais largos, com máximos por volta de 390°C e 670°C respectivamente.

PICCIRILLI *et al.* (1995) e POUILLOUX *et al.* (1998) apresentam alguns resultados sobre a análise TPR dos catalisadores Ru-Sn suportados em alumina. De acordo com estes autores, a presença do estanho dificulta a redução do rutênio, o que se manifesta por um aumento da temperatura do máximo do pico de redução do rutênio com o aumento do teor em estanho no catalisador. Os autores concluem que o rutênio e o estanho estão em forte interação. Estudos XPS realizados pelos autores mostram que no catalisador reduzido o rutênio está no estado metálico, enquanto que o estanho se encontra, na sua maioria na forma oxidada, embora a presença de Sn^0 não seja de se excluir. Os autores relembram que, embora o rutênio e o estanho sejam praticamente insolúveis um no outro, eles podem contudo formar compostos intermetálicos definidos do tipo RuSn_3 , RuSn_2 e Ru_3Sn_7 (HANSEN e ANDERKO, 1958). BERRY *et al.* (1985) apresentam um estudo detalhado de catalisadores de rutênio e ferro suportados em alumina, combinando as técnicas de TPR e Mössbauer. Os autores mostram que o rutênio promove a redutibilidade do ferro. No TPR este efeito é evidenciado por um deslocamento do pico principal de redução do ferro ($\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$, $T_{\text{máx}}^{\text{Fe}} = 454^\circ\text{C}$) para baixas temperaturas, à medida que a relação Ru/Fe no catalisador aumenta (ou, inversamente, por um deslocamento do pico de redução do rutênio, $T_{\text{máx}}^{\text{Ru}} = 200^\circ\text{C}$, para altas temperaturas, à medida que a relação Fe/Ru no catalisador aumenta). No Mössbauer, esta interação Ru-Fe manifesta-se pelo aparecimento do sinal do Fe^{II} a temperaturas inferiores a $T_{\text{máx}}^{\text{Fe}} = 454^\circ\text{C}$ em presença do rutênio.

Estas considerações permitem formular uma análise do perfil de TPR do catalisador sol-gel 2%Ru-4,7%Sn/ Al_2O_3 . O deslocamento do pico do rutênio para temperaturas mais elevadas, assim como o aumento de sua intensidade, seria devido à interação Ru-Sn, com redução parcial do estanho a esta temperatura. O deslocamento observado dos picos de redução do estanho seria também uma manifestação desta interação, embora neste caso o deslocamento seja muito reduzido, o que confirma que nos catalisadores sol-gel o estanho está em interação forte com a alumina, como já observado anteriormente.

Esta análise é confirmada pelos resultados do TPR para o catalisador sol-gel 5%Ru-11,7%Sn/ Al_2O_3 também apresentado na **Figura 3.6**. Neste caso, o pico de redução do rutênio apresenta-se como um pico duplo, com máximos a 250°C e 260°C , e com uma

intensidade muito maior do que a do pico de redução do catalisador sol-gel 5%Ru/Al₂O₃, o que permite concluir que a redução do rutênio é acompanhada por uma redução parcial do estanho. Note-se que neste caso se observa um pequeno deslocamento do pico inferior de redução do estanho para 400°C, embora o pico superior mantenha a sua posição praticamente inalterada.

b. Catalisadores sol-gel Ru-Fe calcinados a 450°C

A **Figura 3.7** reúne os perfis de TPR dos catalisadores sol-gel com ferro e rutênio-ferro, calcinados a 450°C.

Observa-se pela figura que o perfil TPR do catalisador 2%Fe/Al₂O₃ apresenta um único pico largo de redução com um máximo a 450°C. O perfil TPR do catalisador 5%Fe/Al₂O₃, por sua vez, apresenta um pico de redução com máximo a 420°C, assim como um segundo pico, por volta de 800-900°C.

BERRY *et al.* (1985), em estudos, já citados anteriormente, sobre a redução de catalisadores de ferro e de rutênio-ferro suportados em alumina usando as técnicas de TPR e de Espectroscopia Mössbauer, observaram, para um catalisador 5%Fe/Al₂O₃, a ocorrência de um único pico de redução a 454°C, correspondente à redução do Fe^{III} a Fe^{II}, ao contrário do ferro não suportado cujo TPR apresentava dois picos, um a 420°C (Fe^{III} → Fe^{II}) e outro a 625°C (Fe^{II} → Fe⁰). Os autores observaram ainda nos perfis de TPR de outros catalisadores Fe-Ru a ocorrência de um pico de redução por volta de 810°C. Uma das conclusões dos autores é a da existência de uma interação entre o ferro e a alumina, provavelmente sob a forma da inclusão parcial do ferro na região superficial da alumina com possível formação de compostos do tipo FeAl₂O₄, para os quais a redução do Fe^{II} a Fe⁰ é difícil, e os quais dariam origem aos picos de redução a alta temperatura (> 800°C). Estas conclusões são, pelo menos parcialmente, suportadas pelo trabalho de CAGNOLI *et al.* (1990) sobre catalisadores Fe/Al₂O₃ reduzidos a 425°C usando espectroscopia Mössbauer.

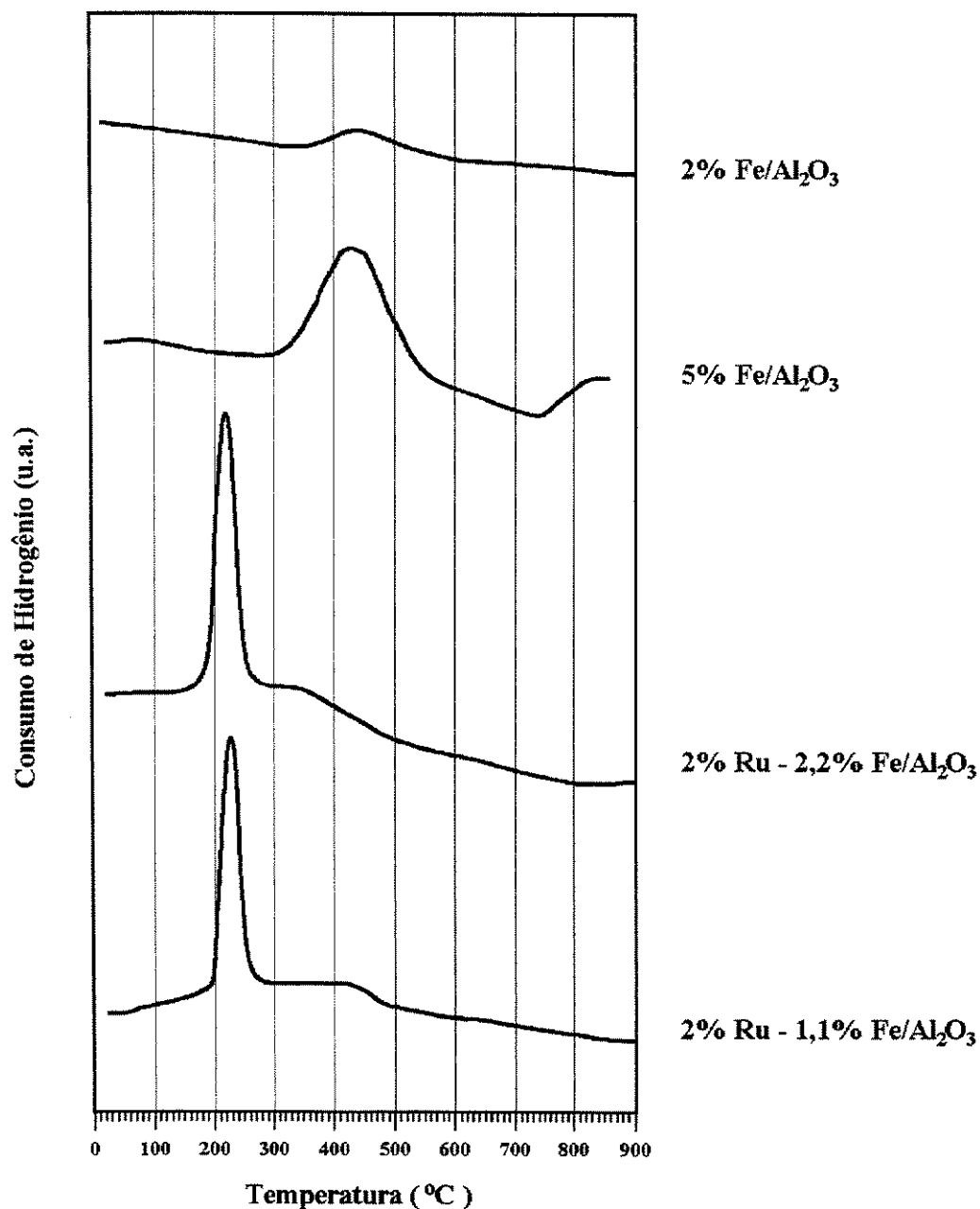


Figura 3.7 - Perfis de TPR dos Catalisadores Fe e Ru-Fe Preparados pelo Método Sol-Gel Calcinados a 450°C por 4 horas em Atmosfera Oxidante (Ar sintético).

O perfil de TPR do catalisador bimetálico 2%Ru-2,2%Fe/Al₂O₃ apresenta um pico de redução do rutênio a 220°C, e um pico de redução do ferro a 350°C; observa-se ainda um tênue pico a cerca de 630°C. Este comportamento é típico dos catalisadores Ru-Fe segundo

BERRY *et al.* (1985), de acordo com os quais o rutênio facilita a redução do ferro. Para o catalisador bimetálico 2%Ru-1,1%Fe/Al₂O₃ este efeito do rutênio é muito menos acentuado. Isso pode também ser devido ao fato de que a redutibilidade do ferro sobre alumina, para teores muito baixos de ferro, é muito reduzida.

c. Catalisadores sol-gel Ru-Sn calcinados a 800°C

Como mostra a **Figura 3.8**, os catalisadores monometálicos de rutênio, após calcinação a 800°C, apresentam um pico de redução bem definido a 180°C, com um “ombro” marcado a cerca de 230°C, ou seja, a calcinação a altas temperaturas provocou um deslocamento do pico de redução do rutênio para baixas temperaturas. Este comportamento pode ser explicado admitindo-se que o tratamento térmico a alta temperatura levou a uma redispersão do rutênio no catalisador, com criação de uma fase rutênio bem dispersa, que se reduz a temperaturas mais baixas (BETANCOURT *et al.*, 1998).

Os perfis de TPR dos catalisadores Ru-Sn calcinados a 800°C, como mostra a **Figura 3.8**, diferem consideravelmente dos obtidos para estes catalisadores quando calcinados a 450°C. O perfil TPR do catalisador 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ apresenta um pico bem definido mas de baixa intensidade a 180°C, um pico intermediário mais largo com máximo a cerca de 320°C e um terceiro pico mais reduzido com máximo a cerca de 480°C.

Para o catalisador 5%Ru-11,7%Sn/Al₂O₃ observam-se também três picos de redução, de aparência idêntica aos anteriores, a 180°C, 350°C e 500°C. Os picos de redução observados a 180°C são muito provavelmente devidos à redução do óxido de rutênio. Contudo, a intensidade destes picos é muito menor do que a observada para os catalisadores monometálicos. É-se assim levado a concluir que nos catalisadores calcinados a 800°C uma parte do rutênio é reduzida a temperaturas mais elevadas. Possivelmente, o tratamento térmico a alta temperatura aumentou a mobilidade do estanho e do rutênio, levando a uma maior interação entre eles, e dificultando a redução do rutênio (pico de redução intermediário). Ao mesmo tempo, devido à interação rutênio-estanho, o pico de redução do estanho a 720°C, observado para o catalisador calcinado a 450°C, ter-se-ia deslocado para temperaturas mais baixas (480-500°C).

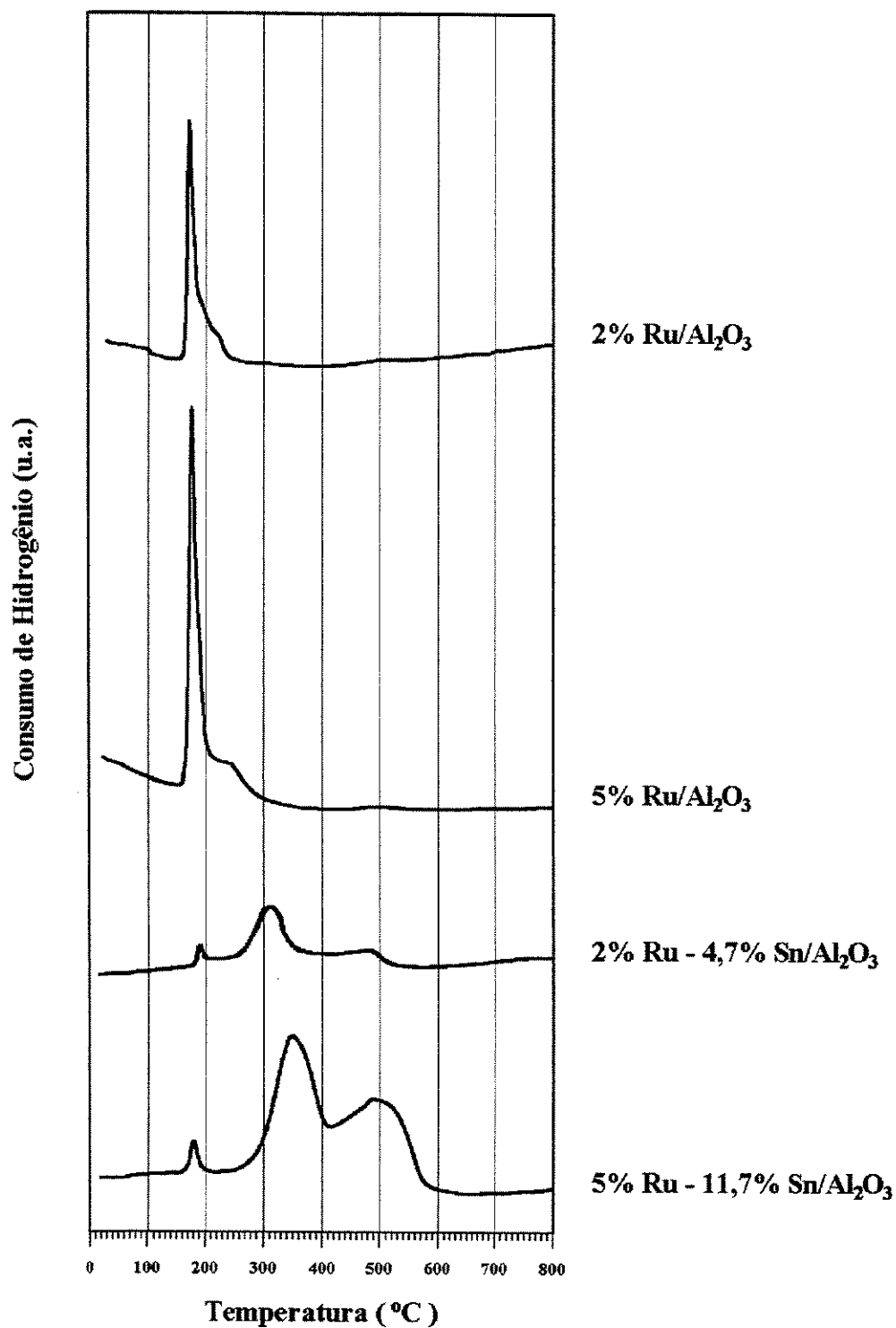


Figura 3.8 - Perfis de TPR dos Catalisadores Ru e Ru-Sn, Preparados pelo Método Sol-Gel, Calcinados a 800°C por 4 horas em Atmosfera Oxidante (Ar Sintético).

3.3.3.2 - TPR dos Catalisadores Ru-Sn Suportados em TiO₂

A Figura 3.9, a seguir, mostra os perfis de TPR obtidos para os catalisadores 2%Ru/TiO₂ e 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, calcinados em atmosfera oxidante (ar sintético) a 400°C por 4 horas.

Pela figura observa-se que o perfil de TPR do catalisador monometálico apresenta um único pico de redução a 180°C, atribuível à redução do Ru^{IV} a Ru⁰.

Por sua vez, o perfil de TPR do catalisador bimetálico apresenta dois picos de redução ligeiramente sobrepostos. O primeiro destes picos, por volta de 170°C, diz respeito à redução do rutênio. O segundo pico, mais largo, com máximo a cerca de 380°C, é provavelmente atribuível à redução do Sn^{IV} a Sn^{II}, à semelhança do que acontecia com os catalisadores sol-gel.

Por analogia com o sistema Fe/TiO₂ (BERRY *et al.*, 1987) pode-se admitir que o estanho não interage fortemente com a titânia, o que explica a ausência de picos de redução a temperaturas superiores. Por outro lado, de acordo com GALVAGNO *et al.* (1993a), a caracterização microestrutural de catalisadores Ru-Sn/C reduzidos a 350°C mostrou a presença de basicamente rutênio metálico (Ru⁰) e estanho oxidado, não tendo sido detectada a presença de estanho metálico (Sn⁰).

3.3.4 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura tem como etapa inicial a metalização por “sputtering” com ouro. Consiste em bombardear as amostras com átomos de ouro sob vácuo de $9,5 \cdot 10^{-2}$ atm, durante 100 s submetidas a uma corrente de 11,3 mA. Em seguida as amostras são deslocadas até o porta amostra, também sob vácuo, onde são bombardeadas por feixe de elétrons que por sua vez interagem com os átomos das amostra. Os elétrons de baixa energia (elétrons secundários) proporcionam o contraste fotográfico, permitindo desse modo estudar os baixos relevos da superfície, enquanto os elétrons de alta energia dão indicação a respeito da variação do peso atômico das espécies presentes na superfície.

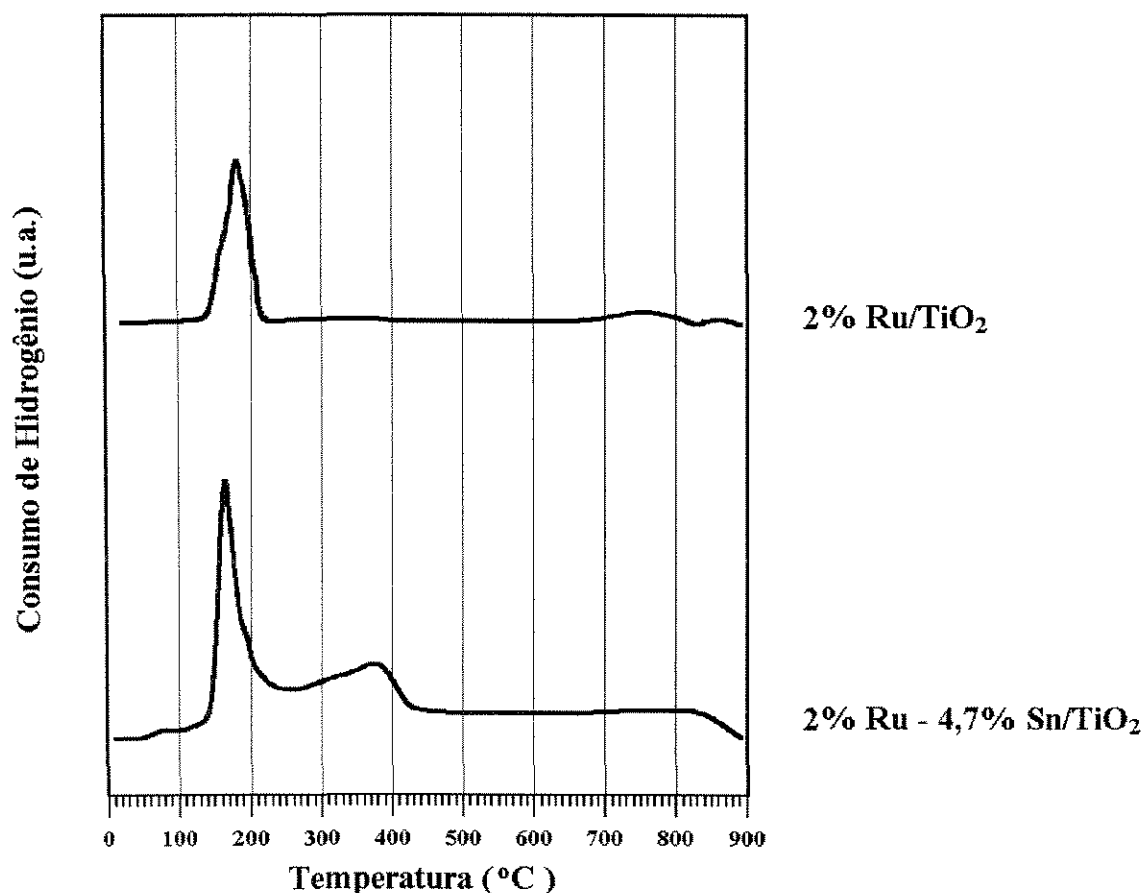


Figura 3.9 - Perfis de TPR dos Catalisadores Ru e Ru-Sn Suportados em TiO₂, Calcinados a 400°C por 4 horas em Atmosfera Oxidante (Ar Sintético).

Entre as possíveis aplicações da microscopia eletrônica de varredura no campo da catálise pode-se citar o estudo da morfologia do suporte.

Para a análise das amostras foi usado o instrumento marca JEOL modelo JXA-840 A com Microanalisador (Eletron Probe Microanalyzer).

3.3.4.1 - Catalisadores Sol-Gel

As Figuras 3.10 a 3.15 mostram as micrografias dos catalisadores 2%Ru/Al₂O₃ e 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃, preparados pelo método sol-gel, calcinados a 450°C por 4 horas em atmosfera oxidante de ar sintético, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Devido

às limitações do equipamento não foi possível quantificar a presença dos metais (Ru e Sn) no catalisador; a análise permite, basicamente, apenas visualizar a morfologia deste.

Nas **Figura 3.10, 3.11, 3.12a e 3.12b** pode-se observar as micrografias obtidas para o catalisador de 2%Ru/Al₂O₃, com um aumento de 200 vezes, 1500 vezes e 8000 vezes (limite máximo do equipamento), respectivamente. Para o aumento de 8000 vezes foram realizadas duas micrografias em regiões distintas da superfície do catalisador. Pode-se observar através das fotografias que o catalisador apresenta uma estrutura porosa, confirmando os resultados obtidos através da determinação da área superficial específica. Este resultado é mostrado claramente nas micrografias que foram ampliadas 8000 vezes (**Figuras 3.12a e 3.12b**).

As **Figuras 3.13, 3.14, 3.15** mostram as micrografias obtidas para o catalisador de 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃, também com aumentos de 200 vezes, 1500 vezes e 8000 vezes, respectivamente. Observa-se que a adição de estanho não provoca modificações aparentes, na faixa de ampliação estudada, na morfologia do catalisador e o que se observa novamente é que este apresenta uma estrutura muito porosa.

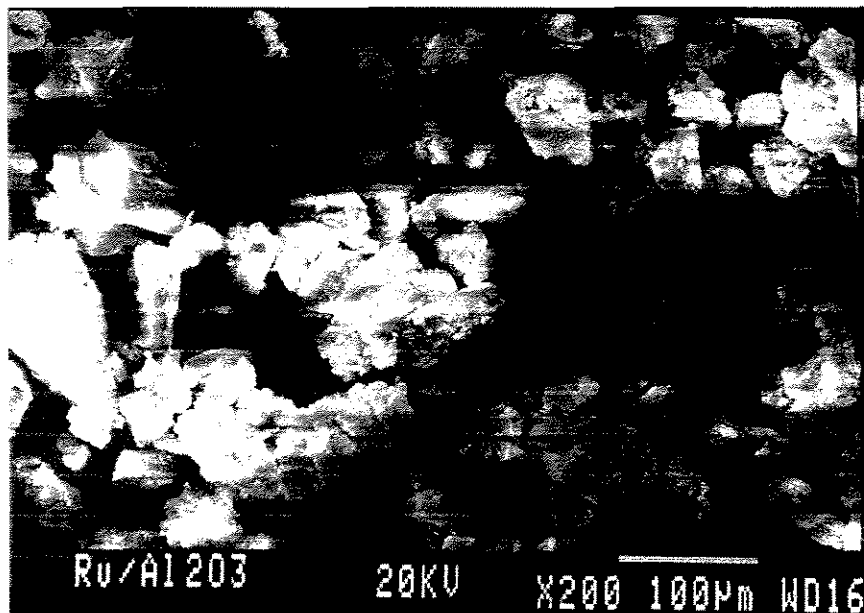


Figura 3.10- Micrografia do Catalisador 2%Ru/Al₂O₃ sol-gel, aumento de 200 vezes.

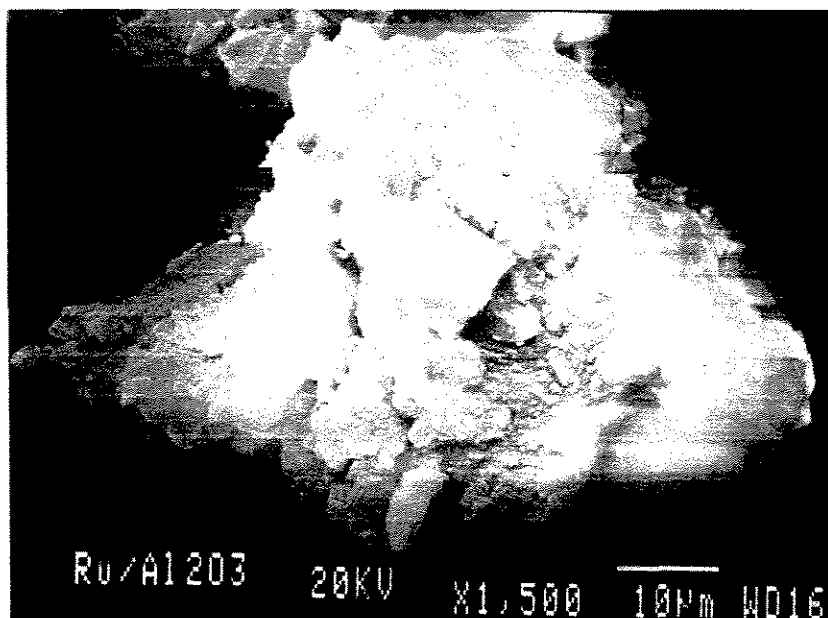


Figura 3.11- Micrografia do Catalisador 2%Ru/Al₂O₃ sol-gel, aumento de 1500 vezes.

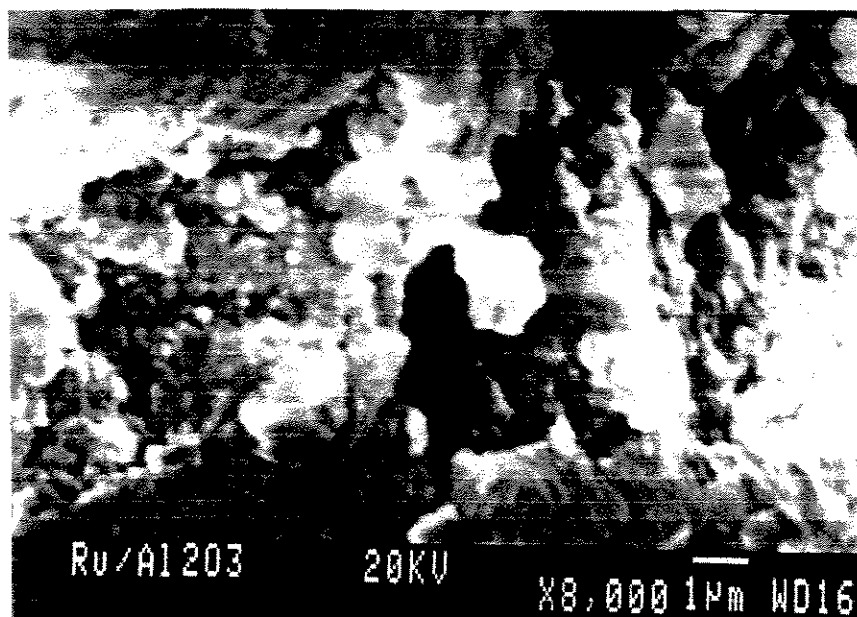


Figura 3.12a - Micrografia do Catalisador 2%Ru/Al₂O₃ sol-gel, aumento de 8000 vezes.

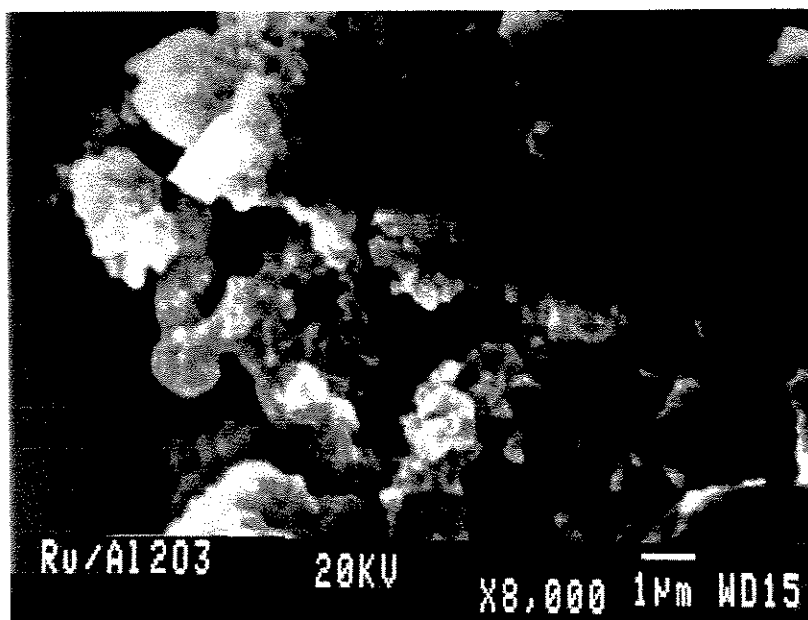


Figura 3.12b - Micrografia do Catalisador 2%Ru/Al₂O₃ sol-gel, aumento de 8000 vezes.

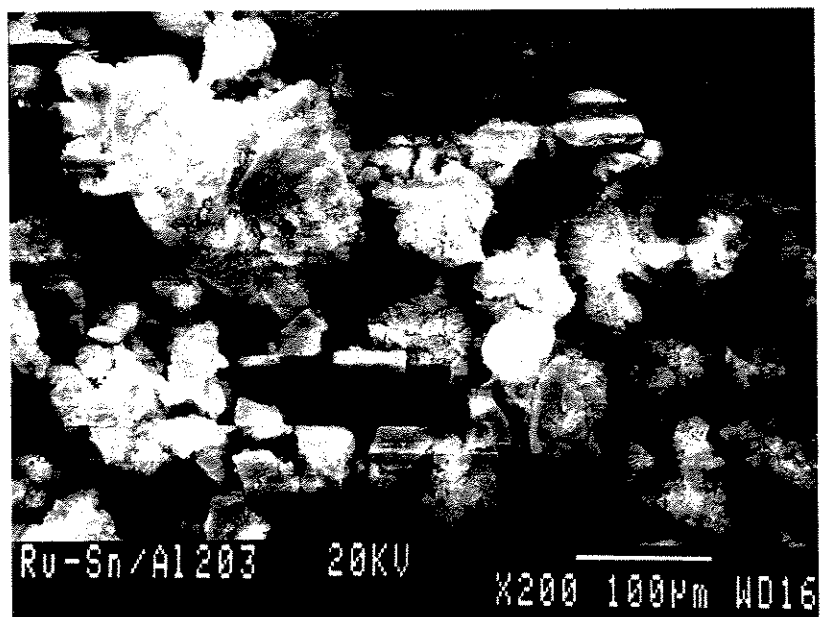


Figura 3.13- Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ sol-gel, aumento de 200 vezes.

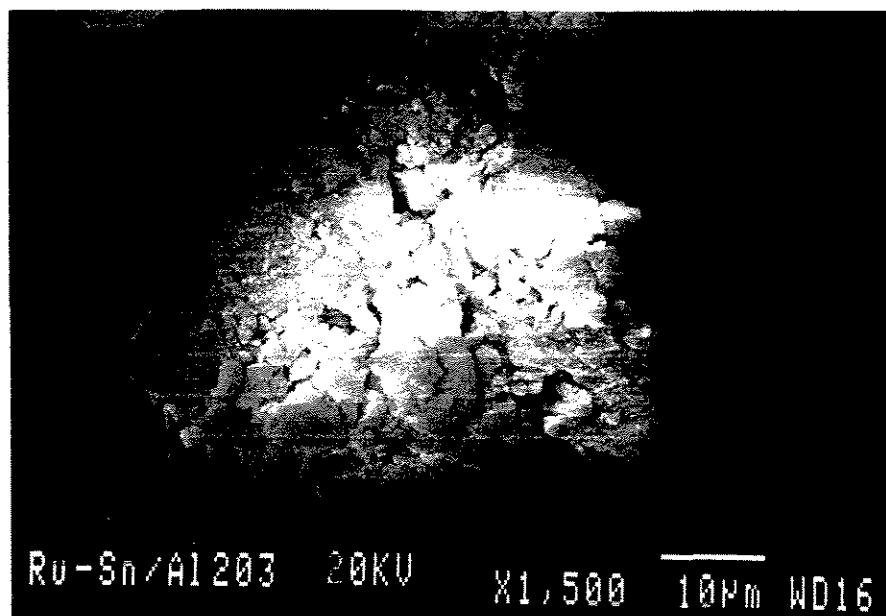


Figura 3.14- Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ sol-gel, aumento de 1500 vezes.



Figura 3.15- Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ sol-gel, aumento de 8000 vezes.

3.3.4.2 - Catalisadores Suportados

As Figuras 3.16 a 3.20 mostram as micrografias dos catalisadores 2%Ru/TiO₂ e 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, preparados pelo método da impregnação e co-impregnação do suporte titânia, calcinados a 400°C por 4 horas em atmosfera oxidante (ar sintético), obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

As Figura 3.16 e 3.17 mostram as micrografias obtidas para o catalisador de 2%Ru/TiO₂, para um aumento de 200 vezes e de 1500 vezes. Pode-se observar através das fotografias que o suporte titânia apresenta uma estrutura superficial de baixa porosidade, confirmando os resultados obtidos através da determinação da área superficial específica.

As Figuras 3.18, 3.19, 3.20 mostram as micrografias obtidas para o catalisador de 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, com aumentos de 200 vezes, 1500 vezes e 8000 vezes, respectivamente. Também, neste caso, observa-se que a adição de estanho não provoca modificações aparentes, na faixa de ampliação estudada, na morfologia do catalisador e o que se observa é a baixa porosidade do suporte titânia. Este resultado é mostrado claramente na micrografia que foi ampliadas 8000 vezes (Figuras 3.20).

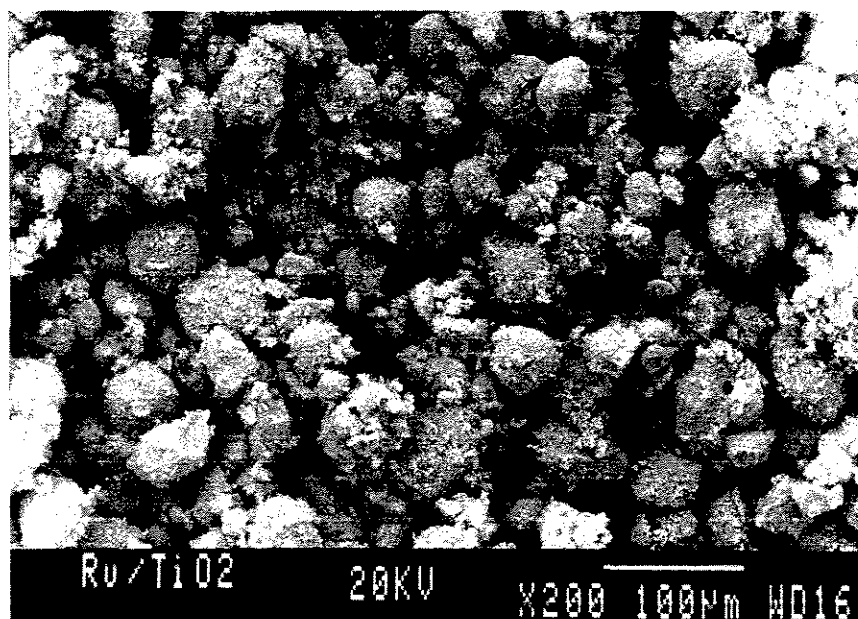


Figura 3.16- Micrografia do Catalisador 2%Ru/TiO₂, aumento de 200 vezes.

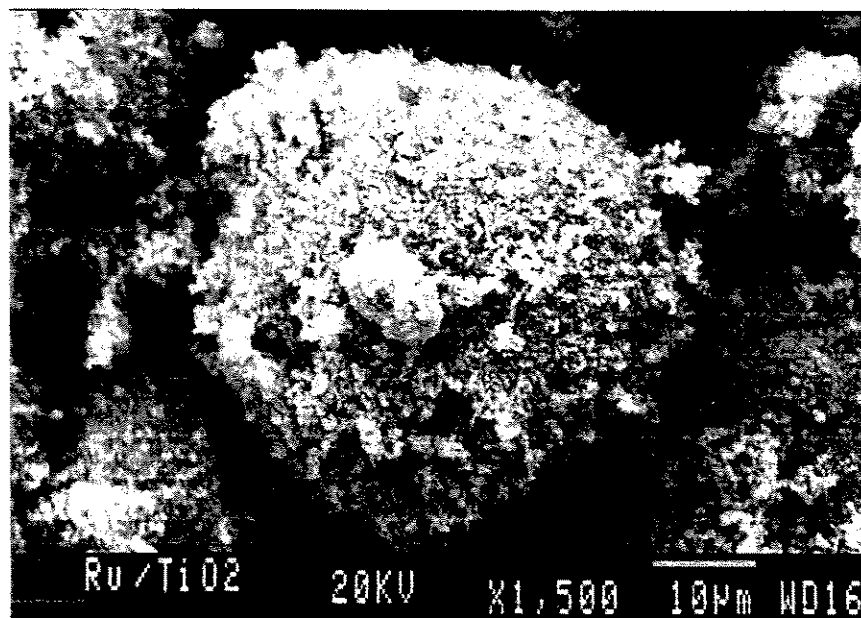


Figura 3.17- Micrografia do Catalisador 2%Ru/TiO₂, aumento de 1500 vezes.

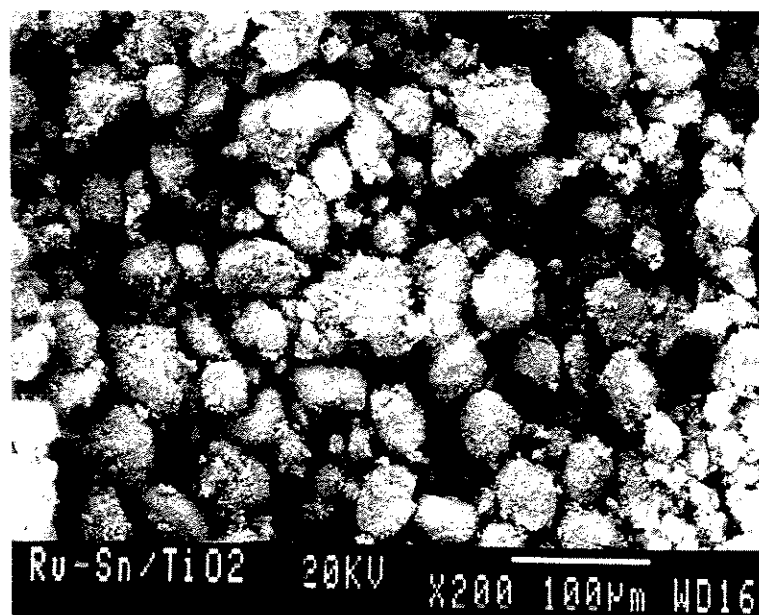


Figura 3.18- Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, aumento de 200 vezes.

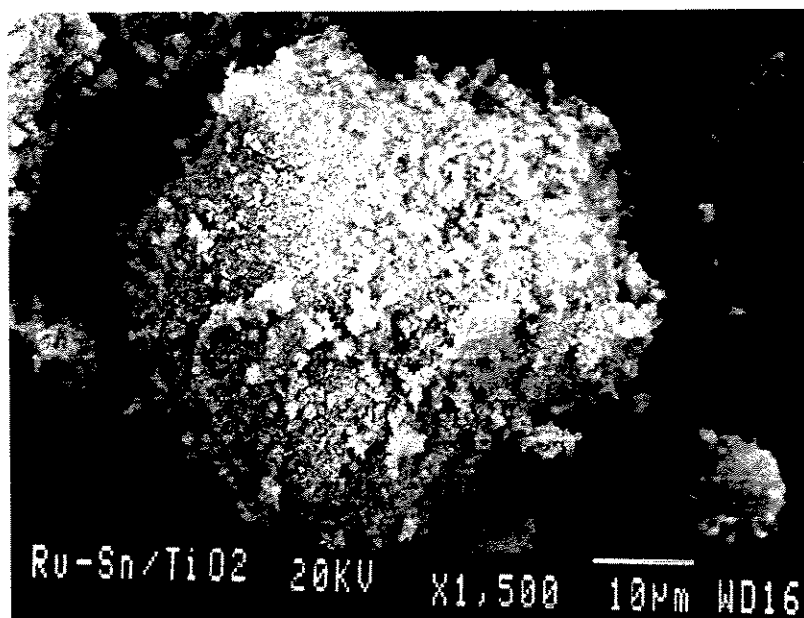


Figura 3.19- Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, aumento de 1500 vezes.

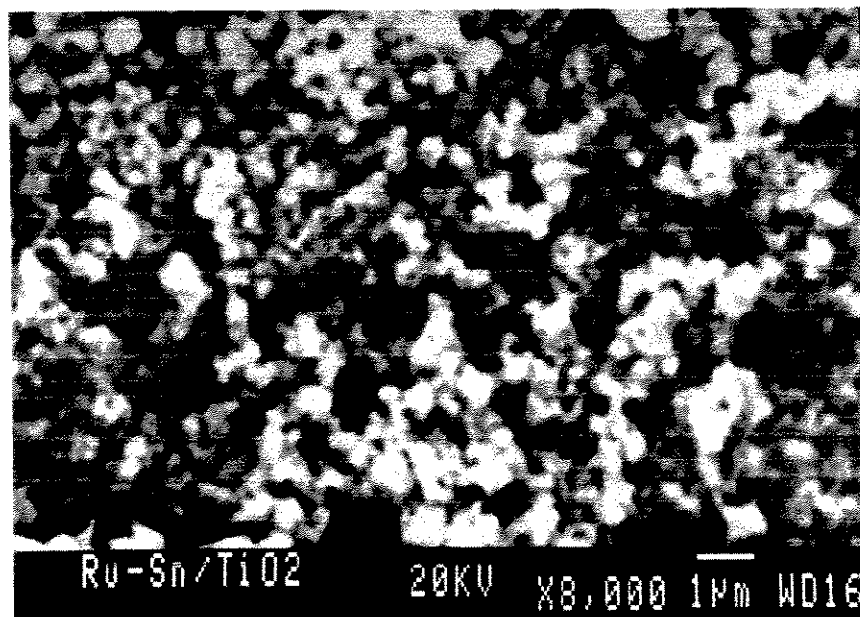


Figura 3.20- Micrografia do Catalisador 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, aumento de 8000 vezes.

O equipamento usado para a análise de Microscopia Eletrônica e Varredura é dotado de um sistema de análise baseado na emissão de raios-x, Microanalisador. Neste trabalho tentou-se também fazer a análise por emissão de raios-x para os catalisadores de 2%Ru/Al₂O₃ e 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ calcinados a 450°C por 4 horas em atmosfera oxidante, preparados pelo método sol-gel, e para os suportados em titânia calcinados a 400°C por 4 horas também em atmosfera oxidante (ar sintético), preparados pelo método da impregnação. Contudo, devido às limitações de sensibilidade do equipamento só foi possível estimar qualitativamente a presença de cloro, estanho, alumínio e titânio nos catalisadores analisados. Para o catalisador de 2%Ru/Al₂O₃ as análises mostraram a presença de alumínio e cloro enquanto que para o catalisador de 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ as análises mostraram a presença de alumínio, estanho e cloro. Para o catalisador de 2%Ru/TiO₂ as análises mostraram a presença de titânio e não foi detectada a presença de cloro. Para o catalisador de 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂ foi detectada a presença de titânio e estanho e novamente não foi observada a presença de cloro. Portanto os resultados mostram que os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentam cloro residual em sua superfície mesmo após a etapa de calcinação a 450°C, enquanto que os preparados pelo método da impregnação suportados em titânia não apresentam cloro residual em níveis detectáveis. Estes resultados sugerem que a interação dos compostos clorados com a alumina é mais forte do que a interação destes compostos com o suporte titânia, indicando que nos catalisadores sol-gel a decomposição destes compostos clorados durante a calcinação para formação de óxidos mistos é mais difícil do que na titânia e que a temperatura de calcinação de 450°C, usada nos catalisadores sol-gel, não foi suficiente para eliminar todo cloro presente em sua superfície.

3.4 - RESUMO DO CAPÍTULO

Foram preparados pelo método da mistura química (sol-gel) oito catalisadores à base de rutênio, rutênio-estanho, ferro e rutênio-ferro em alumina (Tabela 3.1), e pelo método da

impregnação três catalisadores à base de rutênio, rutênio-estanho e platina suportados em dióxido de titânio (Tabela 3.2).

Comparando as duas metodologias de preparação fica claro que o método da impregnação é mais simples e muito mais rápido que o método sol-gel. Em primeira análise pode-se afirmar que o método sol-gel só tem viabilidade prática quando os catalisadores assim preparados forem muito superiores em termos de atividade e/ou seletividade.

Os catalisadores preparados foram caracterizados por Medida de Área superficial (B.E.T.), Análise Termogravimétrica (TGA), Redução à Temperatura Programada (TPR) e Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os resultados da Análise Termogravimétrica mostram que os catalisadores sol-gel apresentam uma perda lenta e contínua de massa, por decomposição dos precursores e sobretudo dos resíduos orgânicos, até temperaturas de calcinação de cerca 900°C, enquanto que nos catalisadores suportados este processo de perda de massa ocorre e termina a temperaturas mais baixas.

Os resultados da Medida da Área Superficial mostram que os catalisadores sol-gel apresentam uma estrutura altamente porosa, com áreas superficiais específicas da ordem de 400 m²/g. Já os catalisadores suportados em óxido de titânia possuem área superficiais específicas baixas, da ordem de 15 m²/g, dada à baixa porosidade do suporte. Estes resultados estão conformes com dados da literatura, e são confirmados pelos resultados da análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, segundo os quais os catalisadores sol-gel são formados por micropartículas (porosas) aglomeradas em partículas com dimensões da ordem de 30 µ com uma estrutura macroporosa.

Os resultados dos testes de Redução a Temperatura Programada para os catalisadores sol-gel Ru-Sn calcinados a 450°C revelam um comportamento semelhante ao já documentado na literatura para catalisadores suportados com composição semelhante. Basicamente, observa-se a existência de uma forte interação do estanho com a alumina, com possível formação de aluminatos. A presença do rutênio facilita a redução do estanho, embora os resultados de TPR não permitam confirmar a presença ou não de Sn⁰ nos catalisadores reduzidos. Os resultados de TPR mostram ainda que a calcinação dos

catalisadores sol-gel Ru-Sn a 800°C não só leva a uma eliminação dos resíduos orgânicos, mas também a uma reestruturação do catalisador. Ainda de acordo com os resultados de TPR pode-se concluir que nos catalisadores preparados pelo método sol-gel os óxidos de estanho e ferro apresentam uma estabilidade superior à dos catalisadores suportados.

TESTES CATALÍTICOS

4 - TESTES CATALÍTICOS

Os catalisadores preparados segundo os métodos descritos anteriormente tiveram suas atividades e seletividades testadas na reação de hidrogenação do ácido oléico.

Os testes catalíticos de hidrogenação foram efetuados em fase líquida sob pressão de **50 atm ($\approx$ 5MPa)** de hidrogênio e Temperatura de **250°C**. Nestas condições, existe uma série de parâmetros que governam a atividade catalítica e para comparar de modo significativo as propriedades intrínsecas dos catalisadores, tornou-se necessário, antes de realizar os testes catalíticos propriamente ditos, determinar as melhores condições de reação e tentar eliminar os efeitos difusionais com escolhas apropriadas de parâmetros experimentais.

4.1 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O equipamento de hidrogenação é constituído de duas partes : um reator **Parr** e um sistema de alimentação de gás reagente (**Figura 4.1**).

O sistema de alimentação de gás reagente tem como função liberar o gás reagente para o reator onde ocorre a reação química. Este sistema consiste de dois módulos separados e interconectados por cabos elétricos:

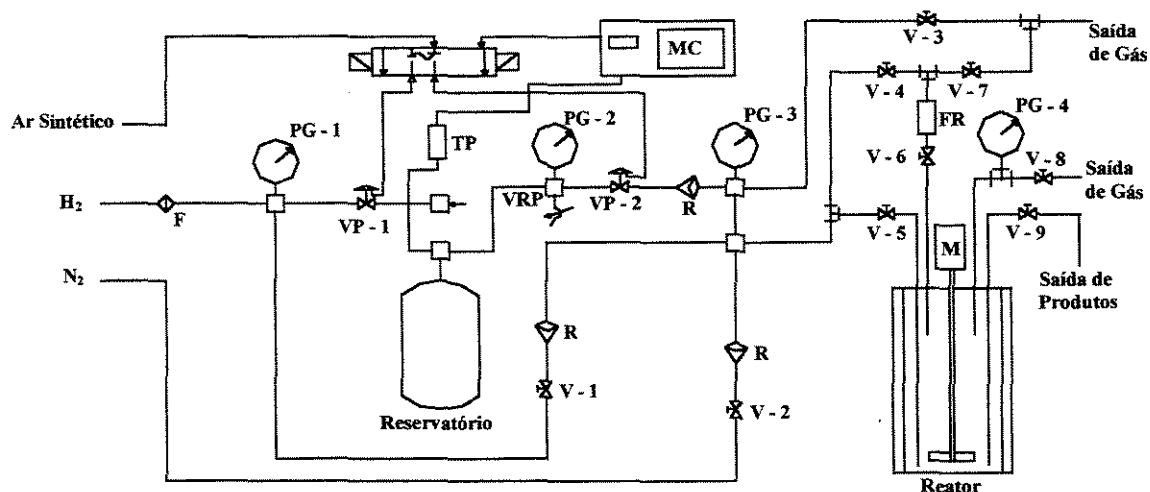
- i) - o módulo do reservatório, contendo todos os componentes para a armazenagem de gás em alta pressão;
- ii) - o módulo de controle.

Uma interface instalada em um microcomputador e ligada com o módulo de controle permite ao sistema fazer a aquisição de dados no decorrer da reação química.

O módulo do reservatório consiste basicamente em um sistema que permite:

- fornecer gás reagente para o reservatório de pressão (pressão utilizada neste trabalho 120 atm) (pressão máxima recomendada 2700 psi, aproximadamente 184 atm);
- fornecer gás reagente do reservatório ao reator;
- fornecer gás inerte (N_2) para o vaso do reator e a ampola para armazenar o reagente;

- despressurizar o reator;
- fornecer ar sintético para acionar as válvulas pneumáticas por meio das teclas denominadas **charge** e **deliver** que controlam o enchimento e esvaziamento do reservatório.



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

Figura 4.1 - Montagem Esquemática do Sistema Reacional.

No painel frontal do módulo do reservatório acham-se instalados três manômetros que medem a pressão da linha (PG-1), a pressão do reservatório (PG-2) e a pressão do reator

(PG-3), além de três válvulas agulhas, sendo que a V-1 opera no desvio do hidrogênio, a V-2 opera com gás inerte e a V-3 com o gás hidrogênio que sai do reservatório para o reator. Há também uma válvula reguladora de pressão manual onde se ajusta a pressão de trabalho no reator.

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

O reator usado nos testes catalíticos é um reator do tipo tanque agitado com capacidade de 300 mL (autoclave) em aço inoxidável. O mesmo é equipado com um eixo munido de uma hélice com 4 pás em ângulo, com transmissão do movimento por meio de uma correia que liga a polia do motor ao eixo de transmissão. A pressão dentro do reator (50 atm) é mantida constante por meio de uma válvula reguladora manual. Tendo em vista que as reações de hidrogenação são exotérmicas, o sistema é dotado de um controlador de temperatura programável.

Através de uma ampola porta reagente, adaptada ao reator, o substrato (ácido oléico) é injetado no vaso reacional, por ação do gás reagente em alta pressão. Um dispositivo, contendo uma placa porosa, permitiu separar o líquido da fase sólida (catalisador), instalado com saída para o exterior do vaso de reação, permitiu a coleta de amostras durante a reação através da válvula V-9.

A reação foi posta em curso através do seguinte procedimento:

- Parte do solvente (40 mL) e o catalisador foram colocados inicialmente dentro do vaso reacional. O solvente utilizado foi o n-tetradecano e eventualmente o n-heptano. Como mencionado anteriormente, o tipo de solvente do meio reacional (ácido, básico ou alcoólico) pode influenciar tanto na atividade como na seletividade das reações de hidrogenação de compostos polifuncionais. Na literatura os resultados sobre a reação de hidrogenação do ácido oléico ou do oleato de metila para a formação do álcool insaturado foram obtidos usando o substrato (ácido oléico) puro. No presente trabalho, sobretudo por razões de custo, foi usada na reação uma solução de ácido oléico em um solvente aprótico, o n-tetradecano (ou o n-heptano);

- 10 g de ácido oléico e o restante do solvente (10 mL) foram colocados na ampola porta reagente (AR) através de uma seringa de capacidade de 25 mL;

- O reator foi hermeticamente fechado, e em seguida a pressão foi elevada para 15 atm e o reator purgado por três vezes com gás nitrogênio, abrindo a válvula V-2 no painel do módulo do reservatório, auxiliada pelas válvulas V-5 e V-8. Procedimento semelhante com o gás nitrogênio também foi feito na ampola porta reagente auxiliado pelas válvulas V-4 e V-7 para eliminar traços de ar atmosférico. Em seguida foi feito a purga por quatro vezes com gás hidrogênio através das válvulas pneumáticas VP-1 e VP-2 acionadas pelas teclas **charge** e **deliver** respectivamente, localizadas no painel do módulo do reservatório com o auxílio das válvulas V-5 e V-8 para o vaso do reator e V-4 e V-7 para a ampola porta reagente. Acionando a tecla **charge** a válvula VP-1 é aberta, permitindo o gás fluir do cilindro para o sistema de alimentação de gás reagente, enquanto que a tecla **deliver** abre a válvula VP-2 liberando o gás reagente do reservatório para o processo (reator químico);

- A temperatura da reação (250°C) foi ajustada através de um controlador-programador de temperatura monitorado por um termopar. Nesta temperatura, a pressão de trabalho no vaso do reator foi ajustada em 50 atm por meio da válvula reguladora manual de pressão;

- Com a pressão e temperatura ajustadas deu-se início a reativação do catalisador por um período de duas horas na presença do solvente da reação. Ao término da reativação, por meio da válvula V-8, provocou-se uma queda de pressão de aproximadamente 1 atm e abriu-se então a válvula V-4 e em seguida a válvula V-6, impulsionando o reagente para dentro do vaso do reator por diferença de pressão;

- Fechando-se as válvulas V-4 e V-5 e abrindo-se a válvula V-5 e acionando-se simultaneamente o sistema de aquisição de dados, dá-se então início à reação de hidrogenação. Por meio da válvula V-9 foram coletadas, de tempos em tempos, alíquotas da mistura reacional para posterior derivação dos ácidos e álcoois graxos e análise cromatográfica.

4.2 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

No início, como se disse, o meio reacional é constituído por n-tetradecano (solvente) e pelo reagente, o ácido oléico (isômero Z). Durante a reação são formados o ácido esteárico, ácido eláidico (isômero E), álcool estearílico, álcool elaidílico (isômero E) e álcool oleílico (isômero Z). A malha reacional deste sistema permite teoricamente a existência ainda de outros compostos, como por exemplo hidrocarbonetos e ésteres pesados (reação de transesterificação). Contudo, apenas os componentes citados foram detectados e identificados, com o auxílio da técnica de cromatografia em fase gasosa.

A análise dos produtos, após esterificação e acetilação, foi feita quotidianamente por cromatografia em fase gasosa, usando um aparelho **Hewlett Packard 5890 Série II**. Um software, denominado "**Chemistation**", permitia que as análises fossem feitas usando-se vários métodos, entre eles o de Padrão Interno, usado neste trabalho. Os vários componentes foram separados em uma coluna capilar de sílica fundida da Quadrex (007-23), com 25 m e 0,25 mm de diâmetro interno, tendo como fase estacionária **Cianopropil Metil Silicone** com 0,5 µm de espessura de filme, próprias para separar ésteres metílicos de ácidos graxos e seus isômeros.

A análise foi feita com programação da temperatura do forno. A coluna era mantida a temperatura inicial de 140°C por 1 min, em seguida aquecida até 160°C com uma velocidade de aquecimento de 8°C/min, e após aquecida até 190°C com velocidade de aquecimento de 4°C/min e mantida nesta temperatura por 5 min, para acelerar a saída de produtos mais pesados. O gás de arraste foi o hélio, mantido num fluxo de 1 mL/min no interior da coluna, valor ideal para a eficiência da mesma. O detector usado foi do tipo ionização de chama, e o sistema de injeção com divisão de amostra foi calibrado para uma razão de divisão de 1/100 (relação de 1%), ou seja, do volume de amostra injetado (0,5 µL) apenas um centésimo passava pelo interior da coluna capilar.

4.2.1 - Calibração

Como os ácidos e álcoois graxos obtidos na reação de hidrogenação eram derivados para os respectivos ésteres e acetatos (seções 4.2.2 e 4.2.3), os padrões usados para a calibração foram:

- Éster Metílico do Ácido Heptadecanóico ou Margarato de Metila ($C_{18}H_{36}O_2$) (padrão interno) da Sigma, pureza de 99% aproximadamente (Cromatografia Gasosa capilar)
- Éster Metílico do Ácido Esteárico ou Estearato de Metila ($C_{19}H_{38}O_2$); da Sigma, pureza de 99% aproximadamente
- Éster Metílico do Ácido Elaidico(E) ou Elaidato de Metila ($C_{19}H_{36}O_2$) da Sigma, pureza 99% aproximadamente (Cromatografia Gasosa com Coluna Capilar);
- Éster Metílico do Ácido Oléico(Z) ou Oleato de Metila ($C_{19}H_{36}O_2$) da Sigma, pureza 99% aproximadamente (Cromatografia Gasosa com Coluna Capilar);
- Acetato de Estearila ($C_{20}H_{40}O_2$) da Sigma;
- Acetato de Elaidila(E) ($C_{20}H_{38}O_2$), Sigma 99% de pureza aproximadamente;
- Acetato de Oleila(Z) ($C_{20}H_{38}O_2$) da Sigma com 97% de pureza aproximadamente (Cromatografia Gasosa com Coluna Capilar);
- Solvente: n-Heptano, da Sigma, pureza > 99%.

O método de análise foi o de calibração com padrão interno, como já mencionado. O padrão interno escolhido foi o éster metílico do ácido heptadecanóico (margarato de metila) por ser um componente químico de características semelhantes aos componentes (ésteres metílicos dos ácidos graxos) a serem analisados bem como de fácil separação dos demais produtos, pois contém um átomo de carbono a menos. Soluções calibradas destes compostos em n-heptano foram usadas para determinar a curva de calibração. A **Figura 4.2** mostra um resultado típico da análise cromatográfica usada com padrões puros para a calibração do cromatógrafo.

Para realizar as análises cromatográficas dos produtos obtidos com a reação de hidrogenação do ácido oléico (Z) foi necessário derivar os ácidos graxos para seus

respectivos ésteres metílicos, e os álcoois graxos para os respectivos acetatos, de modo a tornarem-se mais voláteis uma vez que os mesmos apresentam ponto de ebulição mais baixo, evitando-se desta forma que fiquem retidos na coluna cromatográfica com conseqüente bloqueamento da mesma. Por outro lado, os ésteres metílicos são menos corrosivos do que os ácidos graxos e, assim a sua análise certamente causará menos danos à coluna cromatográfica.

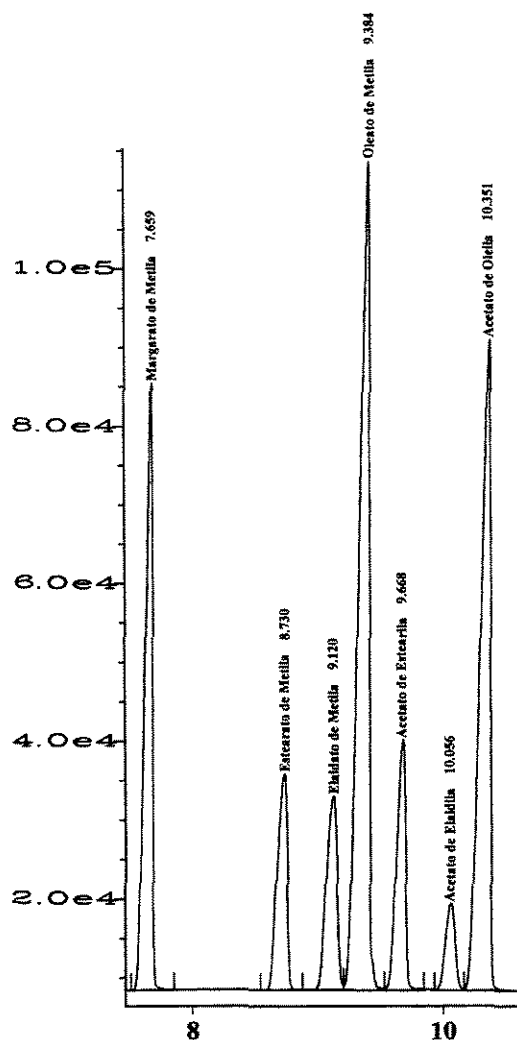


Figura 4.2 - Exemplo de um Resultado Típico de Análise Cromatográfica com Solução de Padrões Puros.

4.2.2 - Derivação dos Ácidos Graxos - Esterificação

A cromatografia gasosa (CG) ou a cromatografia gasosa-espectroscopia de massa (CG-EM) são técnicas largamente e rotineiramente usadas para a identificação de ácidos graxos, geralmente na forma de ésteres metílicos. Os ácidos graxos não se encontram em uma forma adequada para serem analisados diretamente através da cromatografia gasosa (CG) devido à sua baixa estabilidade térmica, baixa volatilidade (principalmente os ácidos de alto peso molecular ou cadeias longas) e alta polaridade (FELDER *et al.*, 1973), além do que eles estão sujeitos a reações laterais, como a descarboxilação e transformação em anidridos, as quais produzem picos fortemente assimétricos dando resultados não reprodutíveis. Portanto estes compostos são geralmente convertidos nos seus respectivos ésteres metílicos, antes da análise cromatográfica propriamente dita. Os ésteres metílicos apresentam uma menor polaridade, especialmente aqueles obtidos de ácidos saturados e de ácidos de cadeia longa (REZANKA e PODOJIL, 1985). Além disso, os ésteres metílicos são mais voláteis e facilmente separáveis em colunas cromatográficas em temperaturas menores do que aquelas que seriam necessárias para separar os respectivos ácidos graxos. Uma vez que os ésteres são mais fracamente adsorvidos do que os correspondentes ácidos graxos, eles não apresentam caudas no cromatograma obtido e determinações quantitativas mais precisas podem ser obtidas (MARTIN e SWINEHART, 1968).

A preparação de ésteres diretamente de gorduras e óleos vegetais é conhecida desde 1846, quando ROCHLEDER dissolveu óleo de castor em álcool absoluto e fez passar sobre o líquido ácido clorídrico gasoso e seco produzindo desta forma ésteres metílicos (alcoólize) (SHEPPARD e IVERSON, 1975). A partir daí surgiram na literatura muitos métodos de preparação de esterificação de ácidos graxos. Todos estes métodos têm como objetivo refinar e/ou desenvolver novas tecnologias de preparação de ésteres metílicos a partir de ácidos graxos que apresentem resultados quantitativos e que sejam extremamente eficientes.

Neste trabalho optou-se pela esterificação direta dos ácidos graxos com metanol, usando catálise ácida com trifluoreto de boro (BF_3), "AOCS Official Method Ce 2-66", por ser este um método rápido e quantitativo (METACALFE e SCHMITZ, 1961; METACALFE *et al.*, 1966).

a. Materiais

Para a esterificação dos ácidos graxos utilizaram-se os seguintes materiais:

- Solução de Trifluoreto de Boro em Metanol - (14% de Trifluoreto de Boro) da Sigma;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) Grau Reagente - 0,5 N em metanol;
- Cloreto de Sódio (NaCl) PA - solução saturada em água;
- Heptano Grau Reagente;
- Sulfato de Sódio Anidro (Na_2SO_4) PA;
- Pentano grau reagente analítico ou éter de petróleo redestilado, ponto ebulição 30-60°C.

b. Metodologia

Os ácidos graxos foram esterificados segundo o método oficial AOCS Ce 2-66, como já mencionado anteriormente. Este método fornece um meio de se preparar ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longas para posterior análise em cromatografia em fase gasosa.

O procedimento de preparação é basicamente o que segue:

Introduz-se a mistura contendo os ácidos e os álcoois graxos em um balão de fundo redondo de 50 ou 125 mL, conforme a quantidade de material a ser tratado. A **Tabela 4.1** mostra as quantidades de reagentes que devem ser usadas dependendo da massa de amostra a ser derivada.

À mistura adiciona-se a quantidade requerida de solução de hidróxido de sódio 0,5 N em metanol e agita-se magneticamente, sob refluxo, aquecendo-se a mistura em um banho de vapor ou de glicerina por aproximadamente 10 ou 15 min, até que se observe a completa homogeneização da mistura. Adiciona-se a quantidade especificada do reagente BF_3 -metanol através de um funil acoplado ao condensador de refluxo e deixa-se ainda em ebulição por aproximadamente 2 a 5 min. Após, à solução em refluxo adiciona-se de 2 a 5 mL de heptano através do funil acoplado ao condensador e deixa-se em ebulição por mais 1 min. Remove-se

o aquecimento e o condensador adicionando-se cerca de 15 mL de solução de cloreto de sódio saturada. Fecha-se o frasco com uma tampa de vidro e agita-se vigorosamente por 15 segundos enquanto a solução ainda está quente. Transfere-se esta solução de sal e heptano para um funil de separação de 250 mL. Extraem-se os ésteres com porções de 50 mL de pentano ou com éter de petróleo redestilado (30-60°C). Esta extração pode ser feita em duas ou três vezes. Combina-se as soluções de pentano extraídas as quais contém os ésteres dos ácidos graxos e lava-se com porções de 20 mL de água destilada até a solução ficar livre de ácidos. Para isto verifica-se a acidez da solução com papel indicador de pH. Seca-se a solução com sulfato de sódio anidro e evapora-se o solvente em evaporador rotativo, com leve vácuo, em temperatura ao redor de 40°C para se evitar perdas com o arraste do material esterificado, mais volátil. O material resultante é uma mistura de álcoois graxos e de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Tabela 4.1 - Relação entre Quantidade de Amostra e Reagente

Amostra (mg)	Frasco (mL)	NaOH-0,5N em metanol (mL)	BF₃-Metanol (14%) (mL)
100-250	50	4	5
250-500	50	6	7
500-750	125	8	9
750-1000	125	10	12

4.2.3 - Derivação dos Álcoois Graxos - Acetilação.

A maioria dos álcoois tem volatilidade suficiente para serem analisados em cromatografia gasosa sem sofrer qualquer derivação. Contudo, geralmente os grupos orgânicos hidroxílicos são determinados por cromatografia em fase gasosa após a sua

acetilação. A derivação dos álcoois é empregada para melhorar o seu comportamento na análise cromatográfica diminuindo a sua adsorção na coluna e melhorando a sua detectabilidade e separação, principalmente em se tratando de álcoois graxos.

O método da acetilação com anidrido acético/piridina é o mais utilizado, por ser o mais simples e o mais rápido método de obtenção de derivados de álcoois graxos para posterior análise em cromatografia gasosa (LINK e MORRISSETTE, 1959a, 1959b, 1960a e 1960b; FARQUHAR, 1962 e KUKSIS *et al.*, 1969).

a. Materiais

Após a esterificação dos ácidos é realizada a acetilação dos álcoois presentes na amostra para posterior análise cromatográfica. Para isto utilizaram-se os seguintes materiais:

- Anidrido Acético (CH_3CO)₂O, pureza > 99% da Aldrich;
- Piridina, pureza > 99% da Aldrich;
- Pentano grau reagente analítico ou éter de petróleo redestilado, ponto ebulição 30-60°C.

b. Metodologia

Os álcoois graxos foram acetilados segundo o método desenvolvido por FARQUHAR (1962). O procedimento de preparação é basicamente o que segue:

A amostra, dentro do balão de fundo redondo de 50 mL, contendo os ésteres metílicos e os álcoois graxos foi dissolvida em 12 mL de uma solução de anidrido acético/piridina na razão 4/8 (v/v). Agita-se magneticamente a mistura resultante, sob refluxo, aquecendo-se a mesma em um banho de vapor ou de glicerina por aproximadamente 15 min a 40°C, até que se observe a completa homogeneização da mistura. A mistura foi retirada do calor, removido o condensador de refluxo, e resfriada à temperatura ambiente. Após, adicionou-se 5 mL de água destilada resfriada em gelo, e os acetatos foram recuperados em três extrações

com porções de 5 mL de pentano ou éter de petróleo em um funil de separação. O excesso de solvente foi eliminado em um evaporador rotativo usando-se as mesmas condições descritas anteriormente na esterificação dos ácidos. A solução de ésteres e acetatos foi transferida para um tubo de ensaio, e neste a solução foi seca, com uma pequena porção de sulfato de sódio anidro. Desta solução tomou-se 1 mL e transferiu-se para outro tubo de ensaio de menor tamanho, adicionou-se 7 mg do padrão interno (éster metílico do ácido heptadecanóico) e então injetada diretamente no cromatógrafo.

A **Figura 4.3** mostra um resultado típico da análise cromatográfica de uma amostra obtida durante a reação de hidrogenação do ácido oléico. Os materiais após a esterificação e acetilação devem ser analisados o mais breve possível para evitar perdas dos materiais mais voláteis. Neste trabalho o material foi analisado no mesmo dia de sua preparação. Porém, se for necessário armazenar o material para posterior análise cromatográfica, este deve ser feito em um tubo de ensaio tampado e mantido em atmosfera inerte de nitrogênio dentro de geladeira por um período não superior a 24 h. Para tempo mais longo de armazenagem deve ser mantido em freezer (-20°C) depois de selado em tubo de ensaio após vácuo e mantido em atmosfera de nitrogênio.

4.3 - EXPRESSÕES USADAS NA APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Em cada amostra retirada do reator, após a esterificação e acetilação conforme mencionado anteriormente, foi feito o monitoramento das concentrações do reagente ácido oléico (AOI)(C₁) e dos produtos ácido esteárico (AEs)(C₂), ácido eláidico (AEI)(C₃), álcool estearílico (AIEs)(C₄), álcool elaidílico (AIEI)(C₅), álcool oleílico (AIOI)(C₆) através da cromatografia em fase gasosa, sendo possível determinar a percentagem molar (% Molar) e o rendimento de cada composto presente no meio reacional identificado pela cromatografia gasosa, assim:

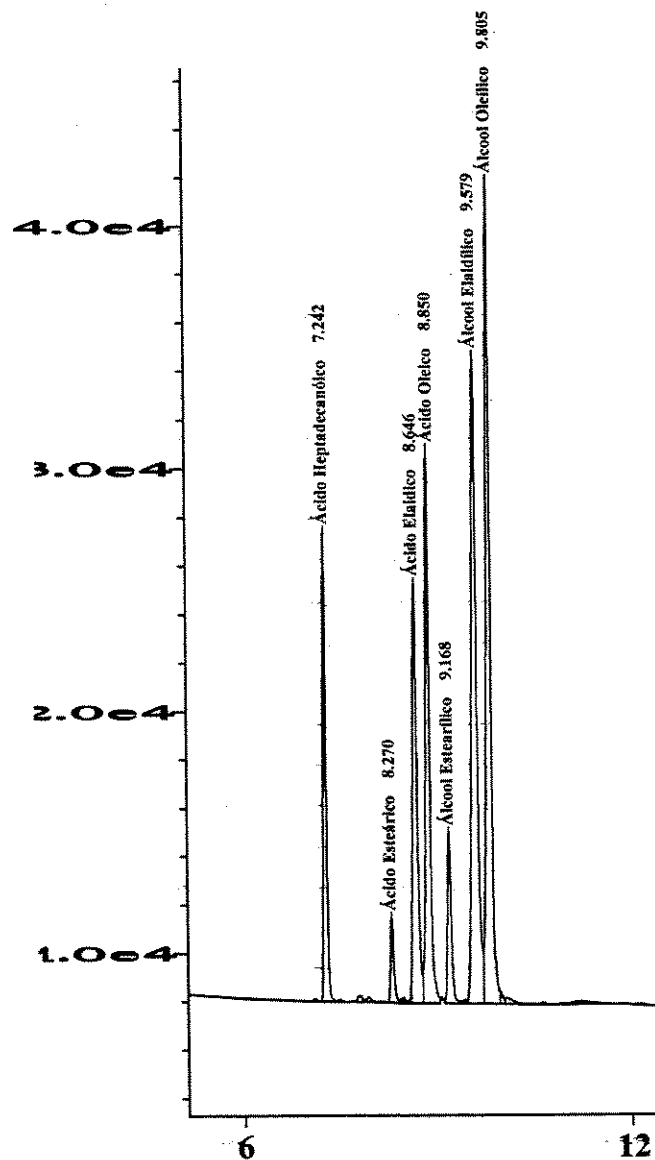


Figura 4.3 - Resultado Típico de Análise Cromatográfica.

i) Percentagem molar para o composto i, dada por:

$$[\% \text{ Molar}]_i = \frac{C_i}{\sum_i C_i} \times 100,$$

onde:

C_i = concentração do composto i, em g/mol/L;

$$\sum_{i=1}^n C_i = \text{soma da concentração dos } n \text{ produtos identificados no cromatograma, gmol/L}$$

De acordo com os produtos do esquema reacional podemos escrever que:

$$\sum_{i=1}^n C_i = C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 + C_6 .$$

Através da representação gráfica da [% Molar] $\rightarrow$ f(tempo) para cada produto é obtida a evolução do rendimento em função do avanço da reação.

ii) Conversão (X), fração molar do ácido oléico (AOL) consumida na reação, dada por:

$$X = \frac{100 - [\% \text{ Molar}]_{\text{AOL}}}{100} .$$

iii) Rendimento do Produto i, dado por:

$$R_i = \frac{[\% \text{ Molar}]_i}{X} .$$

4.4 - DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Como o sistema estudado apresenta três fases, a fase sólida (catalisador), a fase líquida (a solução) e a fase gasosa, e a hidrogenação ocorre por interação do hidrogênio com o ácido oléico adsorvido sobre a fase metálica, então a agitação da suspensão do catalisador é necessária para homogeneizar a solução, reduzindo os gradientes de concentração. Por outro lado, a agitação contribui para dispersar as partículas de catalisador, evitando assim os gradientes de concentração intergranulares. Para isentar fenômenos de difusão é preciso trabalhar em condições onde a velocidade de reação seja independente da velocidade de agitação. Deste modo, neste trabalho, utilizaram-se velocidades de agitação da ordem de **1500 rpm** com o objetivo de evitar o possível controle da transferência de massa.

Por outro lado, foram realizados vários testes catalíticos preliminares usando-se diferentes temperaturas de reação (100, 150, 200 e 250°C) com o objetivo de determinar as “melhores” condições experimentais, ou seja maior atividade e melhor seletividade em

termos de rendimentos de álcoois, em particular de álcoois insaturados (álcool oleílico e álcool elaidílico). As Figura 4.4 e Figura 4.5 mostram um resultado destes testes de reação. As condições de reação, neste caso particular, foram: temperatura de reação, 150°C; pressão de reação, 50 atm; massa de reagente, 5 g; massa de catalisador, 200 mg; solvente, n-tetradecano e volume de solvente, 100 mL.

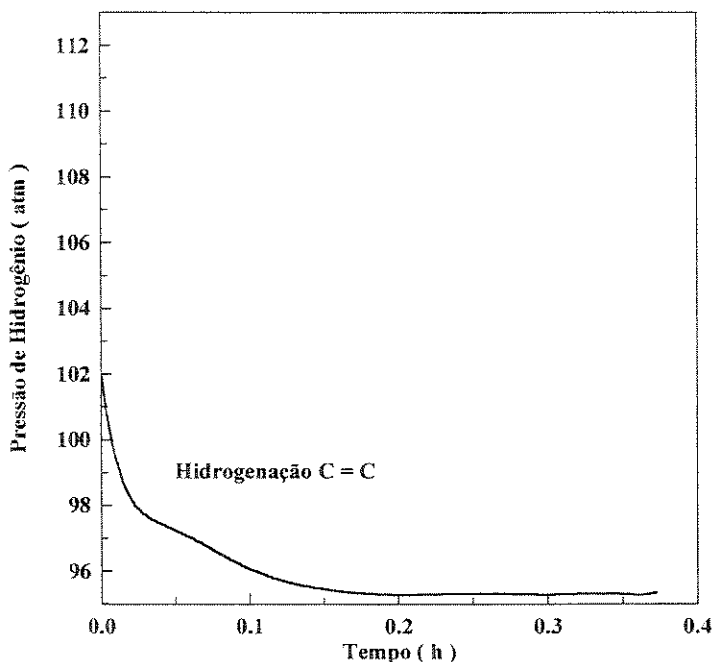


Figura 4.4 - Variação da Pressão no Reservatório de Hidrogênio com o Tempo de Reação (Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Ru/Al₂O₃).

O catalisador utilizado foi 5% Ru/Al₂O₃, preparado pelo método sol-gel, calcinado a 450°C em atmosfera de ar sintético por 4 horas e reduzido a 400°C também por 4 horas em atmosfera de H₂/N₂. O catalisador foi reativado dentro do reator (*in situ*) à temperatura e pressão de reação por 2 horas. Estudos (MERCADANTE *et al.*, 1996 e de COQ *et al.*, 1994a) mostram que dada a lenta reoxidação do rutênio, os catalisadores reduzidos podem sofrer curtas exposições ao ar, por exemplo para transferir de um aparelho para outro, e serem em seguida facilmente reativados com hidrogênio a baixas temperaturas.

A **Figura 4.4** mostra a variação da pressão de hidrogênio, no reservatório de gás, com o tempo de reação e a **Figura 4.5** a variação da % molar do reagente e produtos da reação de hidrogenação do ácido oléico.

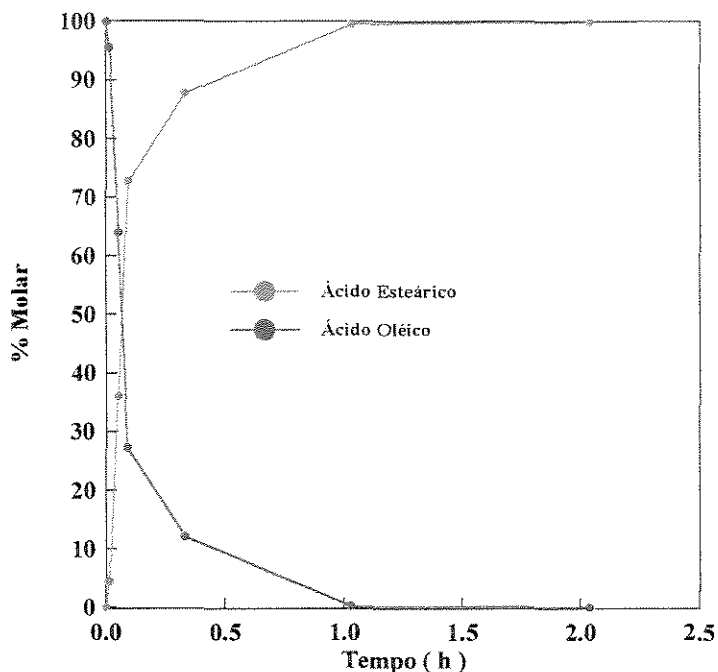


Figura 4.5 - Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Ru/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

Conforme mostra a **Figura 4.5**, o principal produto formado é o ácido esteárico. Estes resultados se repetiram quando a reação de hidrogenação do ácido oléico foi realizada a 100°C e 200°C. Portanto, com base nas informações obtidas com os vários testes preliminares realizados em diferentes condições de reação foram determinadas as “melhores” condições experimentais, em termos de atividade do catalisador e rendimento em álcoois, em particular álcoois insaturados, a serem usadas neste trabalho. A **Tabela 4.2** mostra as condições experimentais assim determinadas. Em todos os ensaios o catalisador foi reativado dentro do reator (*in situ*) na temperatura e pressão de reação por 2 horas antes da reação de hidrogenação propriamente dita.

Tabela 4.2 - Condições Experimentais Usadas nos Testes Catalíticos

Parâmetros de Reação	Condições Experimentais
Temperatura	250°C ²
Pressão	50 atm
Massa de Reagente	10 g
Massa de Catalisador	600 mg ¹
Solvente	n-tetradecano ²
Volume de Solvente	50 mL

¹ A massa de catalisador usada nos testes catalíticos foi de 6% em peso da massa reagente (ácido oléico);

² Em alguns testes catalíticos a temperatura de reação foi < 250°C e, nestes casos, o solvente utilizado no meio reacional foi o n-heptano. Contudo, este fato será mencionado ao apresentar estes testes experimentais.

4.5 - RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS COM CATALISADORES SOL-GEL

4.5.1 - Catalisador Monometálico Ru/Al₂O₃

As **Figuras 4.6, 4.7 e 4.8** apresentam resultados característicos da hidrogenação do ácido oléico pelo catalisador 2%Ru/Al₂O₃ (calcinado a 450°C por 4 h em ar sintético e reduzido a 400°C por 4 h). A **Figura 4.6** mostra a variação da pressão do hidrogênio no reservatório de gás com o tempo de reação. As **Figuras 4.7 e 4.8** mostram a variação da % molar do reagente e produtos envolvidos na reação em função do tempo. Na **Figura 4.7**, para permitir a comparação com os resultados encontrados na literatura consultada (CHEAH *et al.*, 1992), os ácidos insaturados (oléico e eláidico) foram agrupados numa curva única, uma forma condensada de apresentação. A **Figura 4.8** apresenta os resultados do mesmo teste cinético de forma detalhada, com as % molares de todos os componentes (reagente e produtos) envolvidos na reação de hidrogenação representadas separadamente.

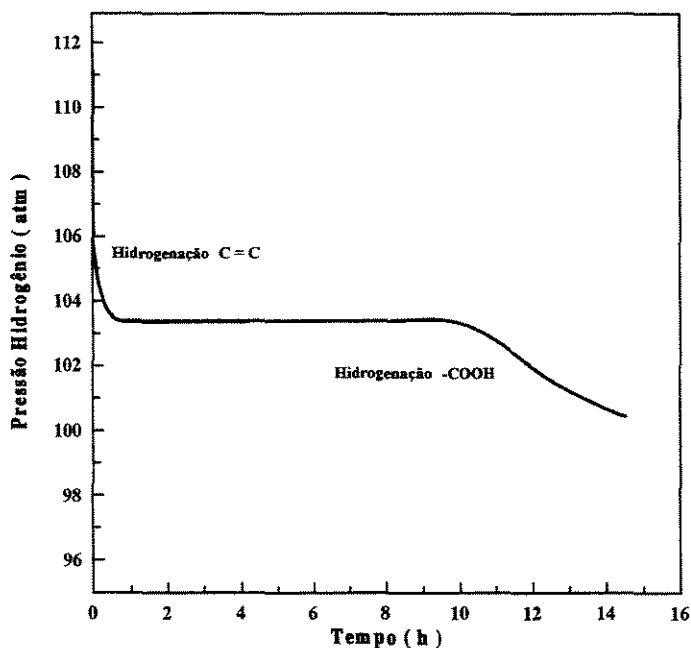


Figura 4.6 - Variação da Pressão no Reservatório de Hidrogênio com o Tempo de Reação (Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru/Al₂O₃).

Observa-se pela **Figura 4.7** que, nas condições do teste, o ácido oléico é rapidamente hidrogenado ao ácido esteárico, ou seja, que ocorre a hidrogenação rápida e seletiva da ligação olefínica (C=C). Como mostra a **Figura 4.6**, esta reação de hidrogenação ocorre praticamente na primeira hora de reação, com acentuada queda da pressão no reservatório de hidrogênio. Ainda de acordo com a **Figura 4.7**, uma vez terminada a hidrogenação da ligação olefínica tem início um período de indução relativamente longo (ver patamar na curva de consumo de hidrogênio da **Figura 4.6**), que precede a hidrogenação do grupo carboxílico, com formação do álcool estearílico.

Este comportamento está de acordo com as observações experimentais de outros autores (CHEAH *et al.*, 1992; PICCIRILLI *et al.*, 1995), que mostram que os catalisadores monometálicos de Ru/Al₂O₃, quer suportados, quer preparados pelo método sol-gel, são muito ativos para a hidrogenação da ligação C=C em presença do grupo -COOH.

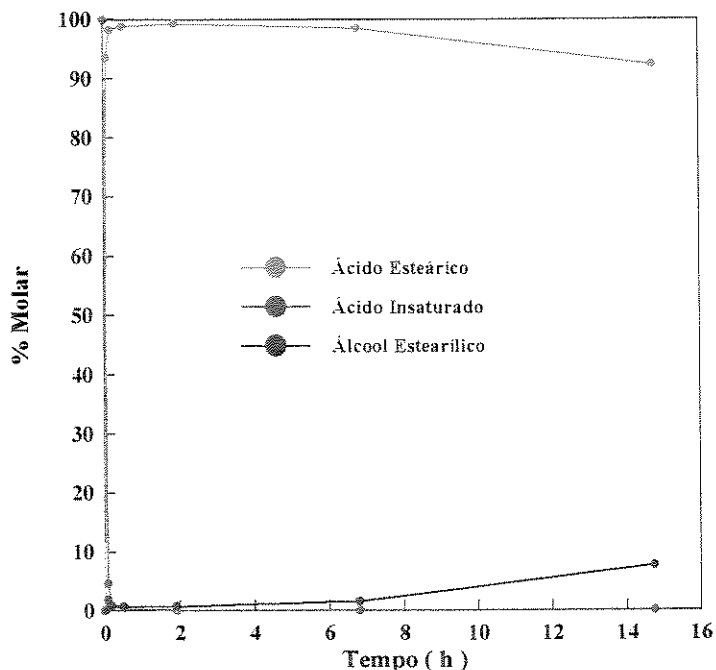


Figura 4.7 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2%Ru/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

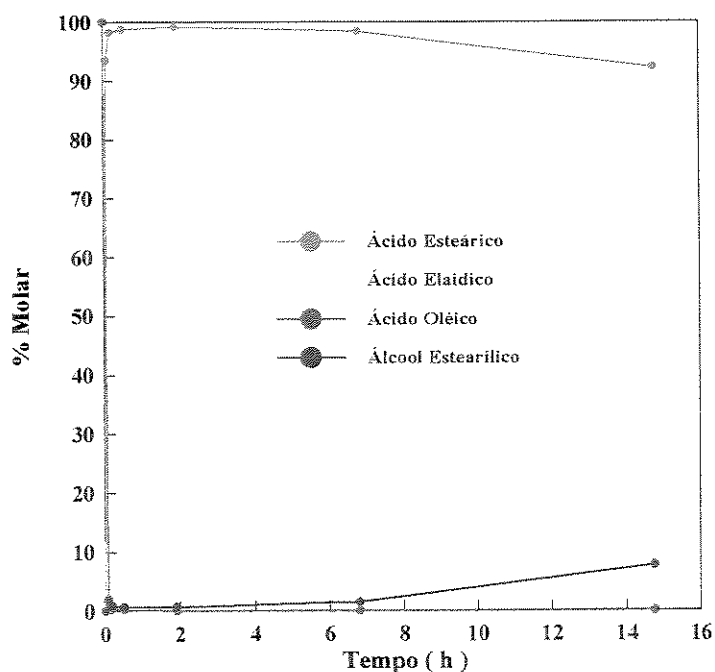


Figura 4.8 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2%Ru/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

A apresentação detalhada da **Figura 4.8** mostra que a hidrogenação da ligação C=C é acompanhada, nos primeiros instantes, pela isomerização cis-trans da mesma ligação, com formação de traços de ácido eláídico.

Ao fim de 15 horas de reação, nas condições indicadas, foi obtida uma conversão total do ácido oléico (praticamente já atingida ao fim de 1 hora), com um rendimento de 92% do ácido esteárico e de 8% do álcool estearílico.

Não foram realizadas reações com os catalisadores monometálicos de ferro e de estanho uma vez que os mesmos foram sintetizados somente como catalisadores de referência para fins de caracterização.

4.5.2 - Catalisadores Bimetálicos Ru-Sn/Al₂O₃

As **Figuras 4.9, 4.10 e 4.11** apresentam resultados característicos da hidrogenação do ácido oléico pelo catalisador 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃, calcinado a 450°C por 4 h em ar sintético e reduzido a 400°C por 4 h em uma mistura de H₂/N₂.

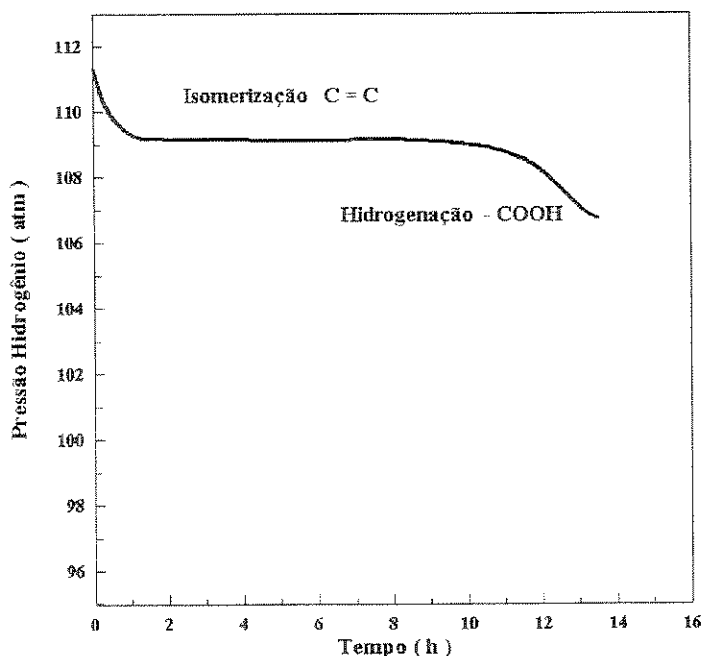


Figura 4.9 - Variação da Pressão no Reservatório de Hidrogênio com o Tempo de Reação (Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7%Sn/Al₂O₃).

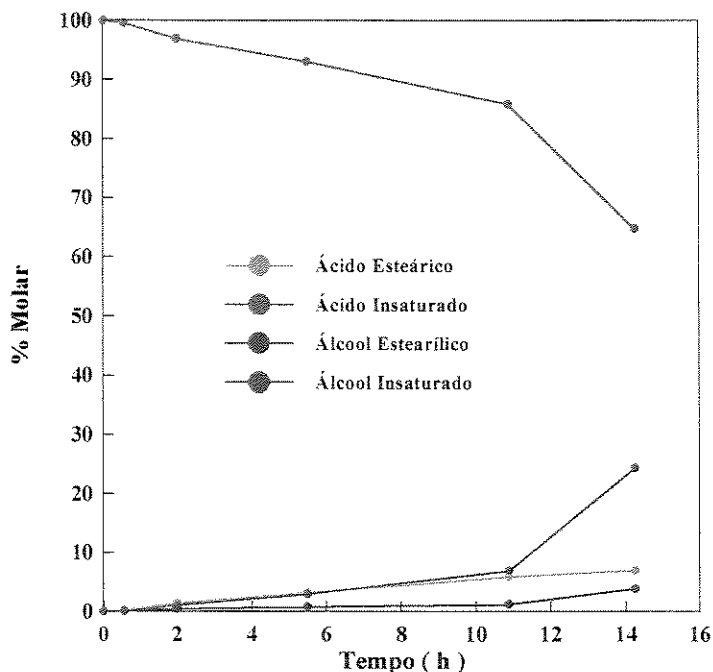


Figura 4.10 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

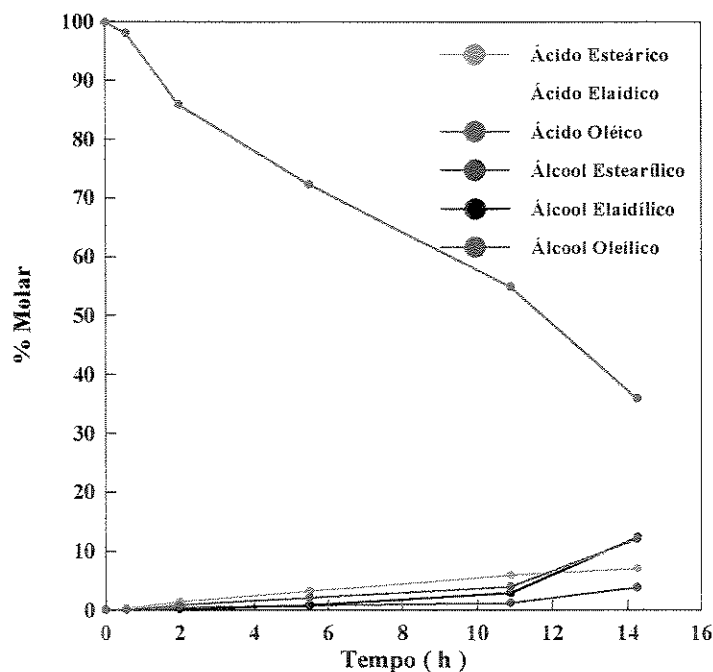


Figura 4.11 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

Na **Figura 4.10**, da mesma forma que para o catalisador de Ru/Al₂O₃ visto na seção anterior e para permitir a comparação dos resultados com os encontrados na literatura, os ácidos insaturados (oléico e eláidico) de um lado e os álcoois insaturados (oleílico e elaidílico) de outro foram agrupados em curvas únicas (apresentação condensada). Já a **Figura 4.11** representa a variação da % molar com o tempo de reação para cada um dos compostos, reagente e produtos, presente no meio reacional separadamente (apresentação detalhada).

A análise das **Figuras 4.10 e 4.11** mostra que a adição de estanho ao rutênio afeta consideravelmente tanto a atividade como a seletividade do catalisador na reação de hidrogenação do ácido oléico.

Da **Figura 4.10** deduz-se que, aparentemente, depois de 15 horas de reação a conversão do ácido oléico (cis-trans) foi de 35%, em comparação com uma conversão de 100% ao fim de 1 hora de reação para o catalisador monometálico 2%Ru/Al₂O₃. Ainda de acordo com a **Figura 4.10**, a diminuição da atividade do catalisador é acompanhada por um aumento considerável do rendimento dos álcoois, em particular dos álcoois insaturados. Ao fim de 15 horas de reação o rendimento total em álcoois é de 80%, sendo o rendimento dos álcoois insaturados (oleílico + elaidílico) de 69%. Ao mesmo tempo, o rendimento em ácido esteárico diminui radicalmente com a adição de estanho; de acordo com a **Figura 4.10** este rendimento atingiria apenas 20% ao fim de 15 horas de reação.

Em termos de seletividades (rendimentos) os resultados obtidos de acordo com a **Figura 4.10** podem ser considerados como comparáveis aos obtidos por outros autores com catalisadores da mesma natureza (CHEAH *et al.*, 1992). Em termos de atividade o catalisador sol-gel 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ do presente trabalho parece ser menos ativo, mas isso é sem dúvida em grande parte devido ao fato de que a concentração do catalisador no sistema reativo no presente trabalho é cerca de 10 vezes menor do que a usada no trabalho citado acima.

Uma característica básica dos resultados da **Figura 4.10** diz respeito à formação dos álcoois insaturados. Inicialmente a velocidade de formação destes álcoois é baixa (praticamente igual à do ácido esteárico) e só ao fim de um tempo de cerca 11 horas é que se observa um aumento considerável dessa velocidade, com acentuado aumento na

conversão do ácido oléico. Esta observação poderia ser explicada em termos da existência de um período de indução para a formação dos álcoois insaturados, tal como é freqüente na literatura (PICCIRILLI *et al.*, 1995). A existência de períodos de indução é freqüentemente observada nas reações catalíticas, particularmente quando elas são conduzidas em regime instacionário. Contudo, no presente caso o comportamento cinético tem uma causa diferente, como se observa na apresentação detalhada da **Figura 4.11**. De acordo com a **Figura 4.11** pode-se observar que, ao contrário do que se poderia concluir da **Figura 4.10**, durante o período de indução o catalisador é bastante ativo e promove a reação de isomerização cis-trans do ácido oléico a ácido eláidico, com formação máxima em termos de % molar deste isômero de 31% após cerca de 11 horas de reação, coincidindo com o término do aparente período de indução. Após este período de formação do ácido eláidico o catalisador passa a hidrogenar seletivamente o grupo carboxílico.

Em função dos resultados apresentados na **Figura 4.11** pode-se concluir que na hidrogenação do ácido oléico pelo catalisador sol-gel 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ ocorrem três reações primárias: a) A hidrogenação do ácido oléico a álcool oleílico; b) A isomerização do ácido oléico a ácido eláidico; c) A hidrogenação do ácido oléico a ácido esteárico. O ácido eláidico e o ácido esteárico, por sua vez, são hidrogenados em reações secundárias (consecutivas) a álcool elaidílico e álcool estearílico, respectivamente.

É interessante contudo observar que, embora o álcool oleílico seja um produto primário, a sua velocidade de formação é quase idêntica à do álcool elaidílico, e que a formação dos dois álcoois insaturados só se acelera quando a reação de isomerização está praticamente terminada. Por outro lado, a velocidade da reação de isomerização pode ser considerada como baixa, dado o baixo valor da energia de ativação associada à isomerização cis-trans.

Uma possível explicação para estas observações seria um efeito estérico. Dada a estrutura do ácido oléico, com elevado comprimento de cadeia, a rotação associada à isomerização cis-trans seria dificultada. Ao mesmo tempo, durante a reação de isomerização a superfície do catalisador estaria coberta pelas moléculas quimissorvidas do ácido oléico e eláidico, o que dificultaria o acesso aos sítios responsáveis pela hidrogenação do grupo carboxílico.

Usando os resultados da **Figura 4.11**, os valores da conversão e dos rendimentos apresentados acima devem ser modificados, para ter em consideração a reação de isomerização cis-trans. Assim, ao fim de cerca 14,5 horas de reação, a conversão do ácido oléico seria de 64%, sendo 45% o rendimento do ácido eláidico, 38% o rendimento dos álcoois insaturados (oleílico + elaidílico) e 17% o rendimento dos componentes saturados (ácido esteárico + álcool estearílico).

4.5.2.1 - Efeito da Temperatura de Calcinação

Os testes de Redução a Temperatura Programada (TPR) mostram que a calcinação a 800°C leva a um catalisador sol-gel Ru-Sn estruturalmente diferente do obtido por calcinação a 450°C.

As **Figuras 4.12 e 4.13** mostram os resultados obtidos na hidrogenação do ácido oléico com o catalisador sol-gel 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃, calcinado a 800°C e reduzido a 400°C.

Como mostra a **Figura 4.13**, o nível de conversão do ácido oléico observado ao fim de cerca 15,5 horas de reação (X = 69%) com o catalisador calcinado a 800°C é similar ao observado para o catalisador calcinado a 450°C (X = 64%).

Contudo, a calcinação a 800°C provoca uma alteração sensível no comportamento cinético do catalisador em termos de seletividades (rendimentos). O efeito mais acentuado é claramente a redução dos níveis de formação dos compostos saturados (ácido esteárico + álcool estearílico), cujo rendimento é de cerca 10% ao fim da reação (contra 17% para o mesmo catalisador calcinado a 450°C).

Por outro lado, a interação entre as reações de isomerização cis-trans e de hidrogenação do grupo carboxílico parece ter diminuído, facilitando a formação dos álcoois insaturados. Ao fim de cerca 15,5 horas de reação o rendimento do isômero ácido eláidico é de cerca 50% e o de álcoois insaturados de cerca 40%.

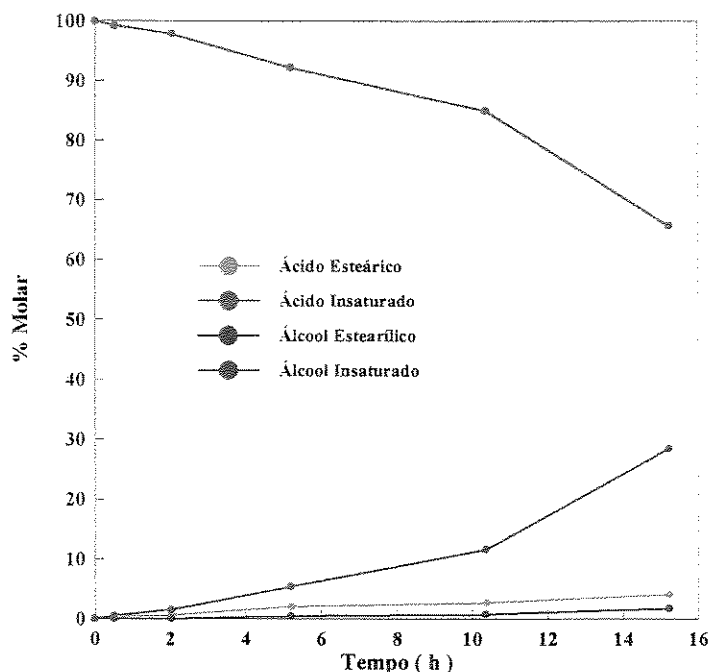


Figura 4.12 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃ (Calcinado a 800°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

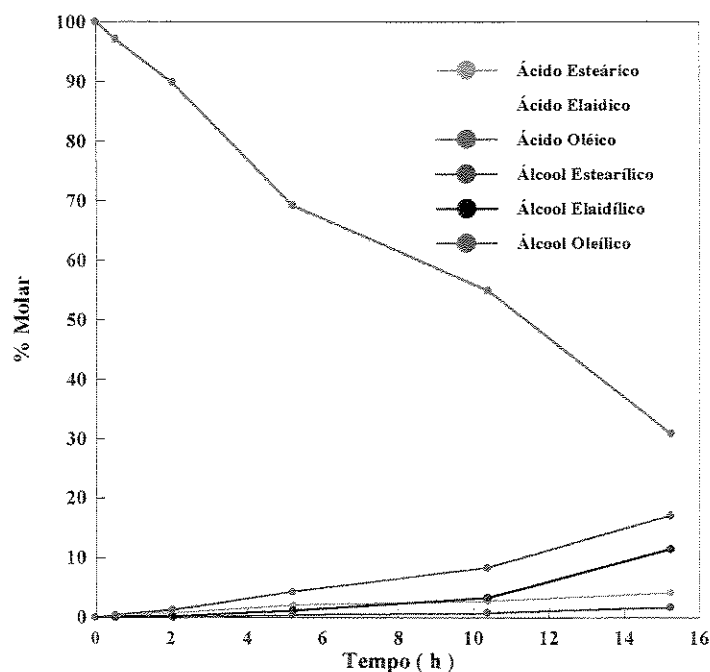


Figura 4.13 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃ (Calcinado a 800°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

As Figuras 4.14 e 4.15, por sua vez, mostram os resultados da reação de hidrogenação com o catalisador 5%Ru-11,7%Sn/Al₂O₃ calcinado igualmente a 800°C. Ambas as figuras mostram que o catalisador é significativamente mais ativo, com conversão global do ácido oléico atingindo cerca de 92% ao fim de 15,5 horas de reação; este efeito era esperado, em virtude do aumento da carga metálica do catalisador. A mudança mais significativa em relação ao catalisador 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ também calcinado a 800°C foi o aumento do rendimento dos saturados (ácido esteárico + álcool estearílico) que ao fim da reação atingiu 15,8%.

4.5.2.2 - Efeito da Temperatura de Redução do Catalisador

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram os resultados da hidrogenação do ácido oléico com o catalisador sol-gel 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃, calcinado a 450°C por 4 horas mas reduzido a 600°C por 1 hora.

Ao fim de um tempo de reação de 15 horas a conversão total do ácido oléico foi cerca de 75%, com um rendimento de produtos saturados (ácido esteárico + álcool estearílico) de 12% e um rendimento do isômero ácido eláidico de 56%. Estes resultados mostram que o efeito principal do aumento da temperatura de redução para o catalisador sol-gel é o de aumentar a atividade do catalisador em relação à reação de isomerização cis-trans.

4.5.3 - Catalisadores Bimetálicos Ru-Fe/Al₂O₃

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam resultados característicos da hidrogenação do ácido oléico pelo catalisador sol-gel 2% Ru-1,1% Fe/Al₂O₃ (razão atômica Fe:Ru = 1:1), calcinado a 450°C por 4 horas em ar sintético e reduzido a 250°C por 3 horas em hidrogênio diluído (H₂/N₂). Como se vê, nas condições indicadas o catalisador apresenta uma alta atividade para a hidrogenação da dupla ligação olefínica (C=C), acompanhada por uma atividade de isomerização residual. Uma vez completada a hidrogenação da ligação C=C tem início uma lenta hidrogenação do grupo carboxílico a álcool esteárico.

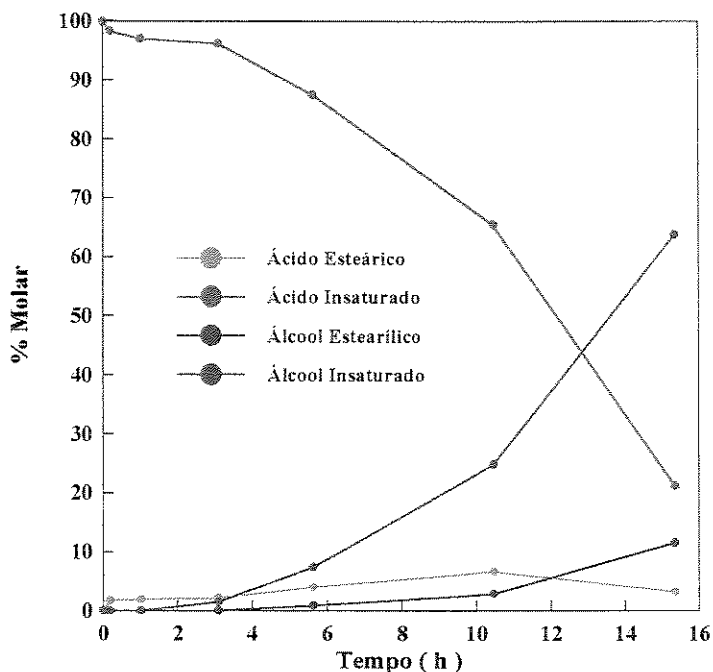


Figura 4.14 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Ru-11,7% Sn/Al₂O₃ (Calcinado a 800°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

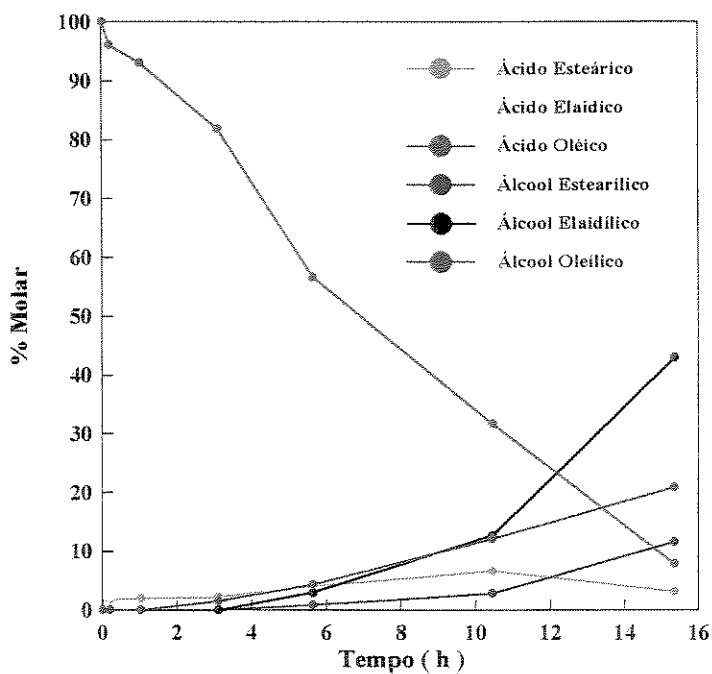


Figura 4.15 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Ru-11,7% Sn/Al₂O₃ (Calcinado a 800°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

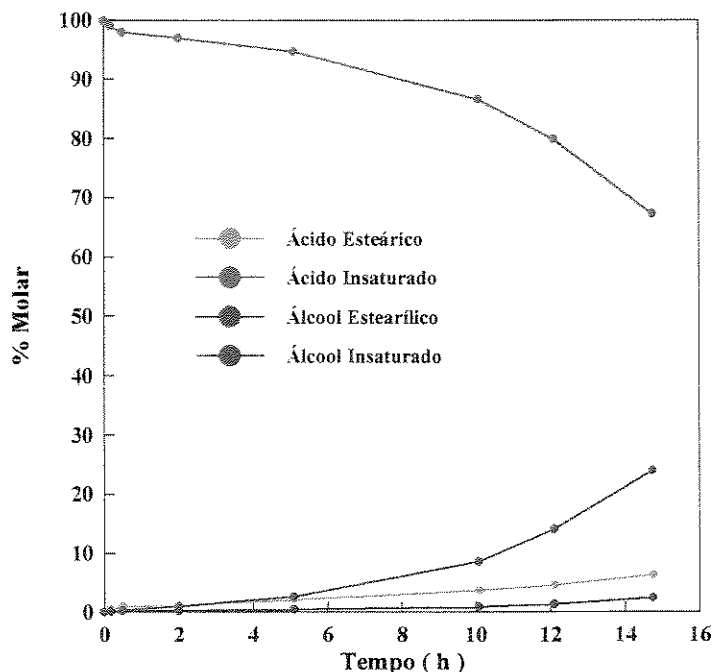


Figura 4.16 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 600°C/1 h).

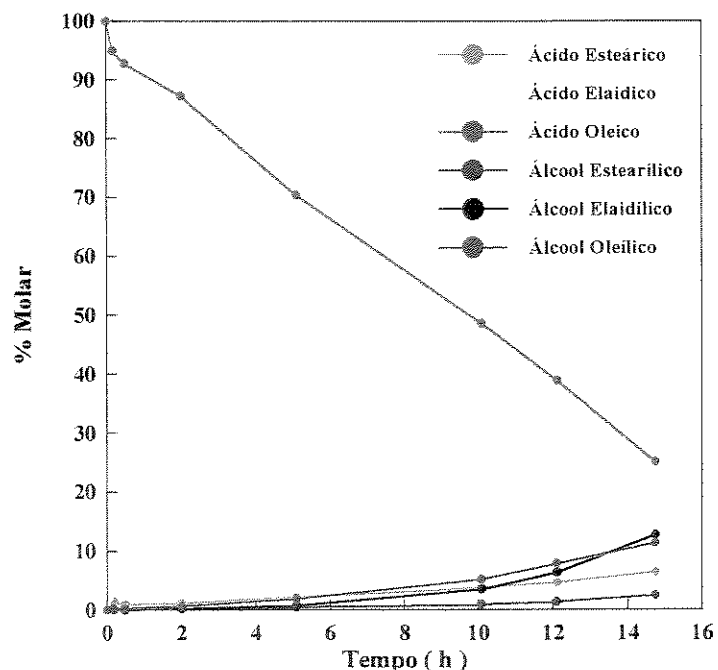


Figura 4.17 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 600°C/1 h).

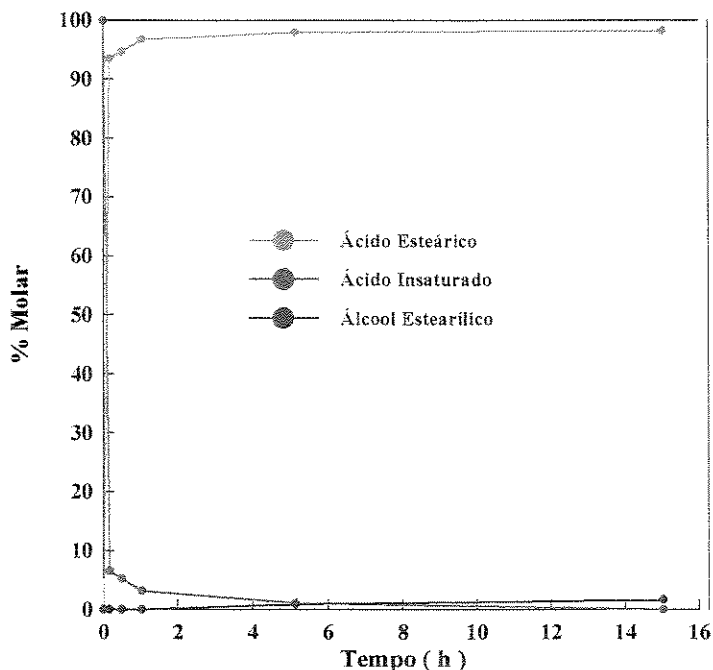


Figura 4.18 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2%Ru-1,1%Fe/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 250°C/3 h).

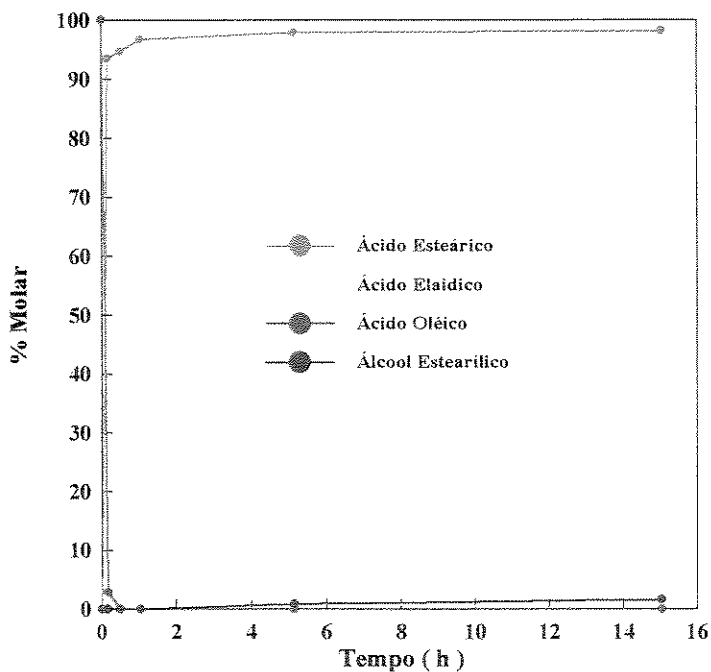


Figura 4.19 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2%Ru-1,1%Fe/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 250°C/3 h).

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam os resultados da hidrogenação do ácido oléico pelo catalisador sol-gel 2% Ru-2,2% Fe/Al₂O₃ (razão atômica Fe:Ru = 2:1), calcinado a 450°C por 4 horas em ar sintético e reduzido a 400°C por 1 hora em hidrogênio diluído (H₂/N₂). Comparando estes resultados com os da hidrogenação sobre o catalisador 2%Ru/Al₂O₃ (Figuras 4.7 e 4.8) vê-se que nas condições indicadas o efeito do ferro é perceptível: ocorre uma redução da atividade da hidrogenação da dupla C=C e um aumento da atividade da reação de isomerização e de hidrogenação do grupo carboxílico a álcool. Contudo, este efeito é muito menos acentuado do que o do estanho, pois não se observa a formação de álcoois insaturados.

4.6 - RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS COM CATALISADORES SUPORTADOS EM TiO₂

4.6.1 - Catalisador Monometálico Ru/TiO₂

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam resultados característicos da hidrogenação do ácido oléico pelo catalisador 2% Ru/TiO₂ calcinado a 400°C por 4 h em atmosfera oxidante de ar sintético e reduzido a 250°C também por 4 h em uma mistura redutora de hidrogênio diluído em nitrogênio (H₂/N₂). Observa-se pelas figuras que o ácido oléico é rapidamente hidrogenado ao ácido esteárico, mostrando a rápida hidrogenação da ligação dupla olefínica (C=C), com rendimento de quase 100% do ácido saturado.

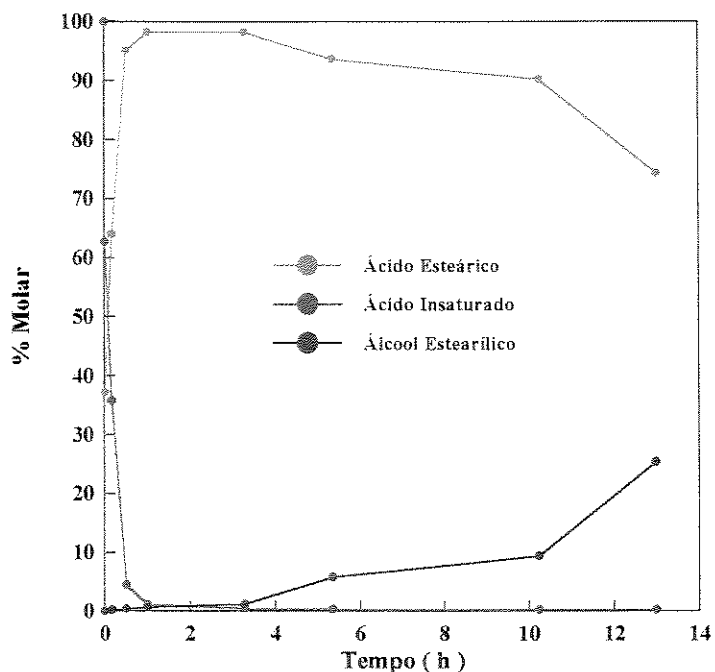


Figura 4.20 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-2,2% Fe/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 400°C/1 h).

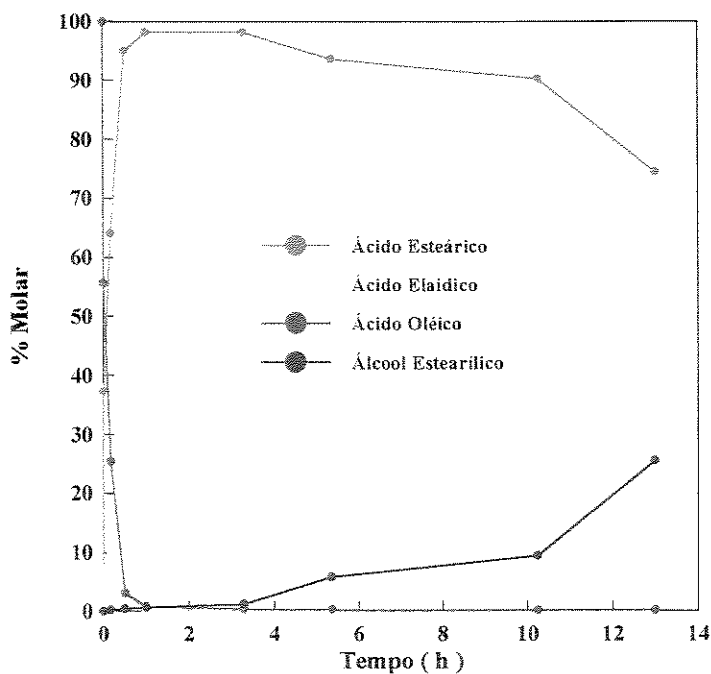


Figura 4.21 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-2,2% Fe/Al₂O₃ (Calcinado a 450°C/4 h e Reduzido a 400°C/1 h).

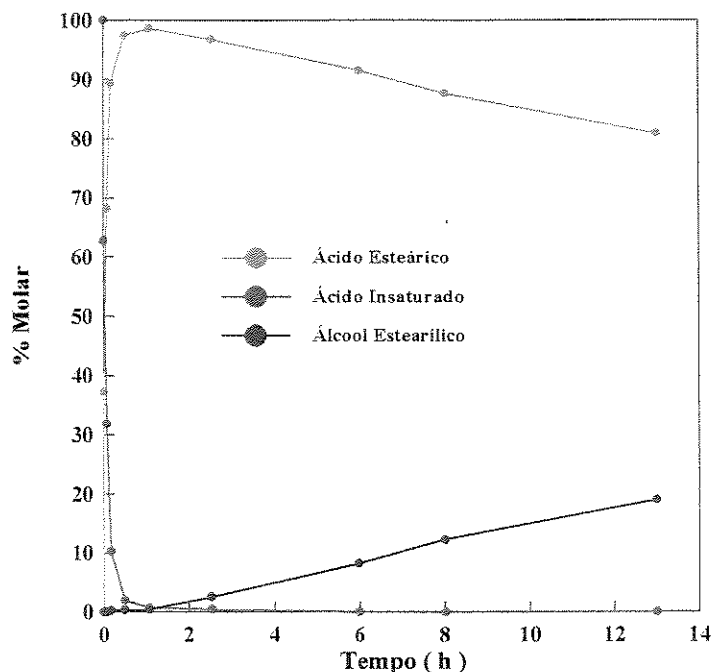


Figura 4.22 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4 h e Reduzido a 250°C/4 h).

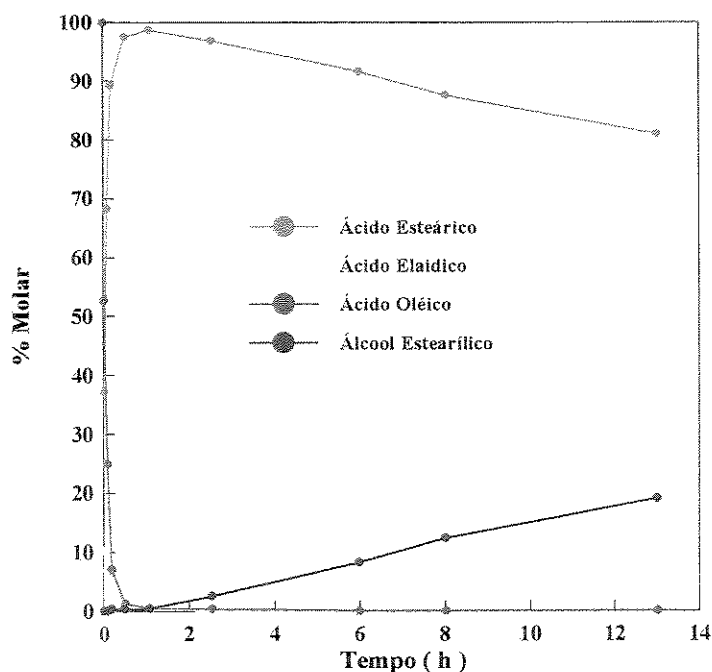


Figura 4.23 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4 h e Reduzido a 250°C/4 h).

Este comportamento confirma os resultados obtidos anteriormente, quando a hidrogenação do ácido oléico foi realizada na presença do catalisador de 2%Ru/Al₂O₃ e também está de acordo com as observações de vários outros autores, segundo as quais as olefinas são sempre mais reativas na presença de catalisadores monometálicos, independentemente do método de preparação ou da natureza do suporte. Contudo, as figuras mostram igualmente um aumento considerável da atividade para a hidrogenação do grupo carboxílico a álcool, sendo que, ao fim de cerca 15 horas de reação o rendimento de álcool estearílico foi de 19% contra 8% para o catalisador sol-gel 2%Ru/Al₂O₃. A **Figura 4.23** evidencia também a formação de ácido eláidico nos primeiros minutos da reação, com um rendimento máximo de quase 10%.

4.6.2 - Catalisador Bimetálico Ru-Sn/TiO₂

As **Figuras 4.24, 4.25 e 4.26** apresentam resultados característicos da hidrogenação do ácido oléico sobre o catalisador 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂, calcinado a 400°C por 4 h em atmosfera oxidante (ar sintético) e reduzido também a 400°C por 4 h em uma mistura redutora de hidrogênio diluído (H₂/N₂).

A **Figura 4.25**, quando comparada por exemplo com a **Figura 4.22**, revela mais uma vez o efeito dramático do estanho sobre o desempenho do catalisador. A atividade global do catalisador diminui de tal modo que ao fim de 15 horas de reação a conversão do ácido oléico ainda não atingiu 100% de conversão. Mais acentuada ainda é a redução da atividade do catalisador em relação à hidrogenação da dupla olefinica, sendo que o rendimento de saturados (ácido esteárico + álcool estearílico) é de apenas cerca de 5% ao fim de 15 horas de reação. Ao mesmo tempo houve um aumento considerável da atividade do catalisador em relação à hidrogenação do grupo carboxílico, com formação de álcoois insaturados.

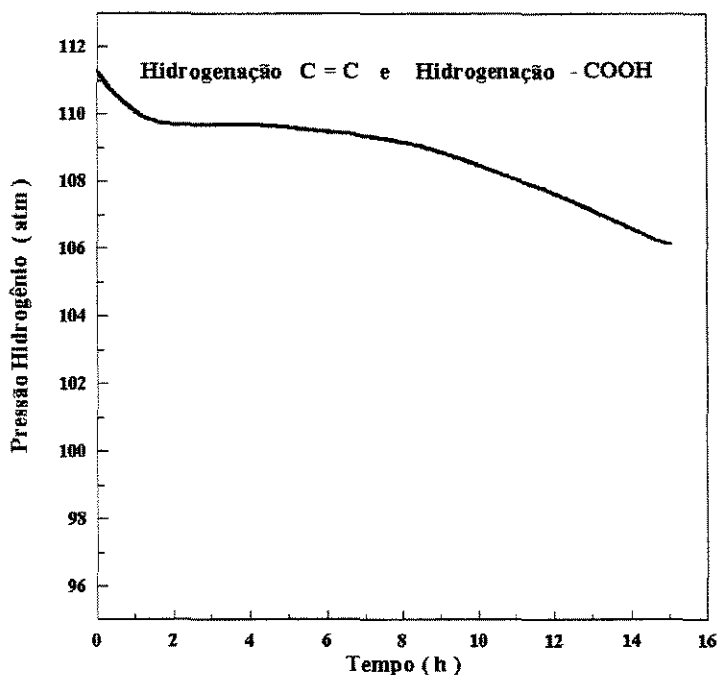


Figura 4.24- Variação da Pressão no Reservatório de Hidrogênio com o Tempo de Reação (Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂).

Por outro lado, a comparação dos resultados da **Figura 4.26** com os da **Figura 4.11**, referentes ao catalisador sol-gel 2% Ru-4,7% Sn/Al₂O₃, põe em evidência o efeito conjugado do método de preparação e do suporte. Embora ainda ocorra a reação de isomerização, com formação do ácido eláidico, a hidrogenação do grupo carboxílico com o catalisador suportado é mais rápida, pelo que praticamente não se observa um período de indução (**Figuras 4.24 e 4.25**) e o rendimento de álcool elaidílico é menor do que o do álcool oleílico. Desta maneira, para o catalisador suportado, ao fim de 15 horas de reação os rendimentos dos diferentes produtos são os seguintes: 89,5% de álcoois insaturados, 5% de compostos saturados e 5,5% de ácido eláidico.

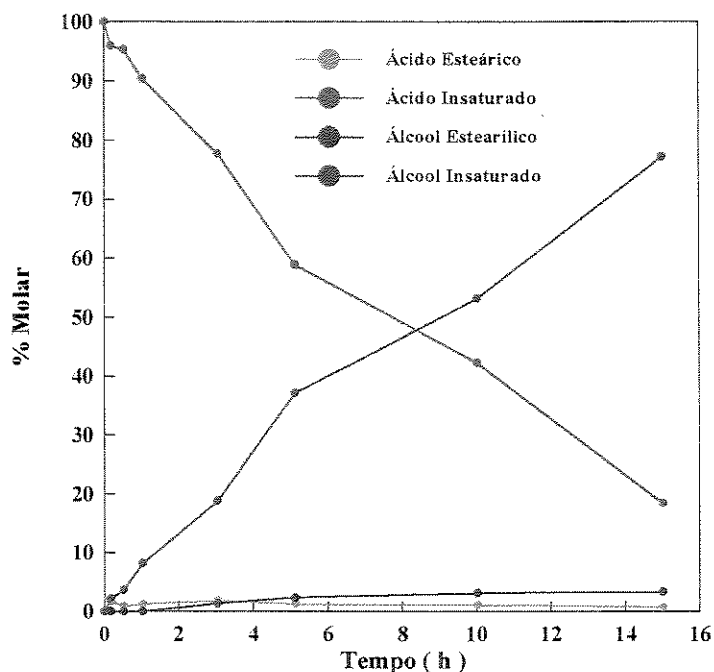


Figura 4.25 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

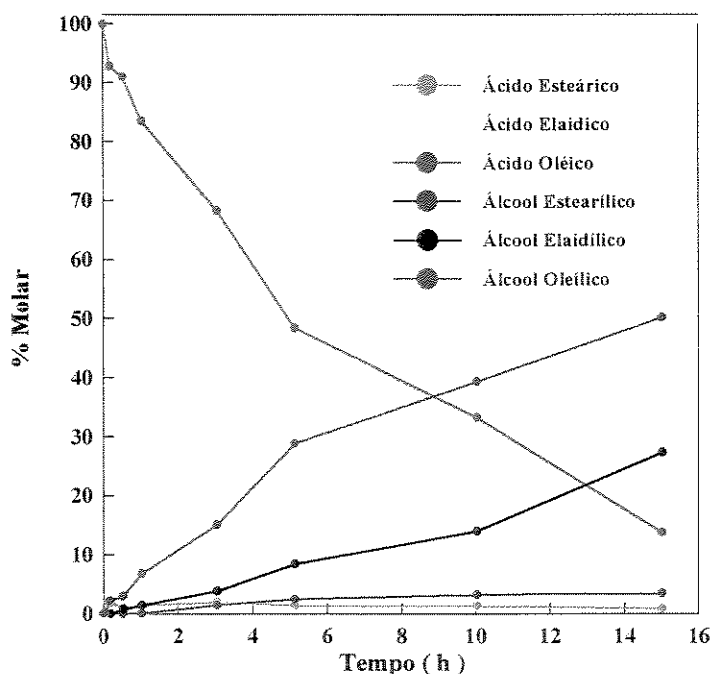


Figura 4.26 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

4.6.2.1 - Efeito da Temperatura de Redução do Catalisador

As Figuras 4.27 e 4.28 mostram os resultados da hidrogenação do ácido oléico sobre o catalisador 2% Ru-4,7%Sn/TiO₂, calcinado também a 400°C por 4 h em atmosfera oxidante (ar sintético) mas reduzido a 600°C por 1 hora em atmosfera redutora de hidrogênio diluído (H₂/N₂), mostrando assim o efeito da temperatura de redução do catalisador.

Comparando as Figuras 4.27 e 4.28 com as Figuras 4.25 e 4.26 respectivamente, observa-se que a redução do catalisador bimetálico suportado sobre TiO₂ a uma temperatura mais elevada tem um efeito acentuado sobre o seu desempenho. Em particular, observa-se uma redução da atividade para a hidrogenação do grupo carboxílico e um aumento da atividade para a isomerização cis-trans, com a conseqüente queda do rendimento de álcoois ao fim de cerca 15 horas de reação. Assim, ao fim da 15 horas de reação, para uma conversão do ácido oléico de 82%, os rendimentos obtidos foram: 68% de álcoois insaturados, 22,2% do ácido eláidico (isômero) e 9,8% de saturados (ácido esteárico + álcool estearílico).

4.6.3 - Catalisador Suportado Pt/TiO₂

Devido ao bom desempenho dos catalisadores de platina suportados sobre titânia na reação de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados a álcoois insaturados (GOUPIL *et al.*, 1992 e SILVA *et al.*, 1997) foi ainda avaliado neste trabalho, com caráter exploratório, o desempenho de um catalisador Pt/TiO₂ na hidrogenação do ácido oléico.

As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam os resultados característicos da hidrogenação do ácido oléico pelo catalisador 5% Pt/TiO₂, não calcinado, seco em estufa a 120°C por aproximadamente 15 h, tratado em corrente de hélio a 120°C também por 15 horas e reduzido a 180°C por 1 hora em atmosfera de hidrogênio. As condições de reação foram as mesmas que para os catalisadores de rutênio.

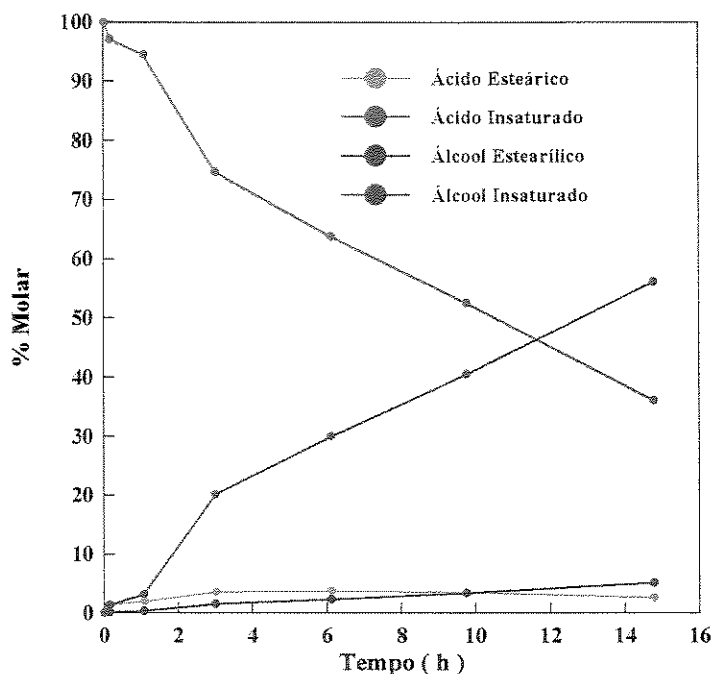


Figura 4.27 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4 h e Reduzido a 600°C/1 h).

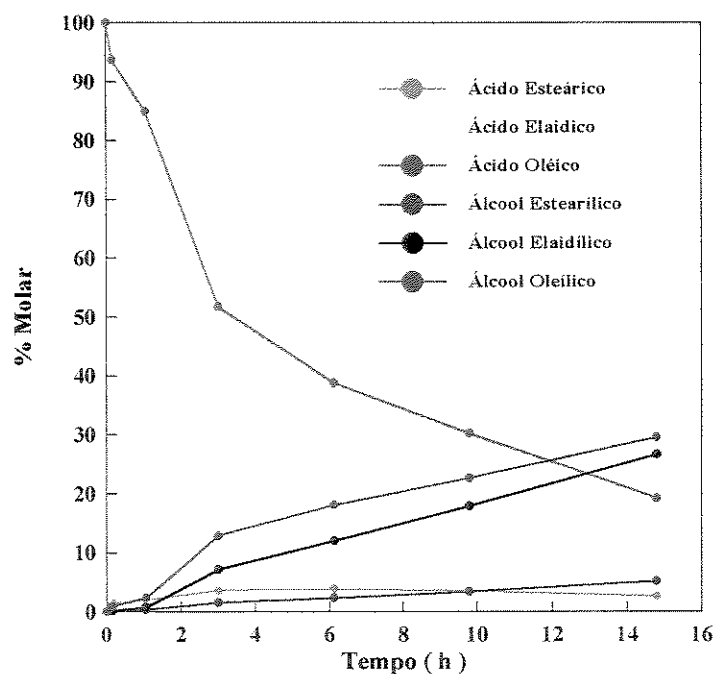


Figura 4.28 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4 h e Reduzido a 600°C/1 h).

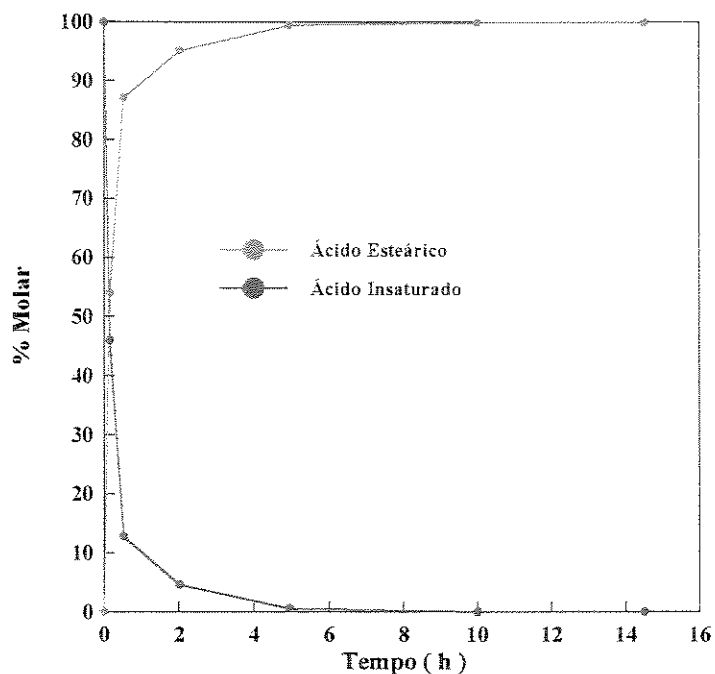


Figura 4.29 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Pt/TiO₂ (não Calcinado e Reduzido a 180°C/1 h).

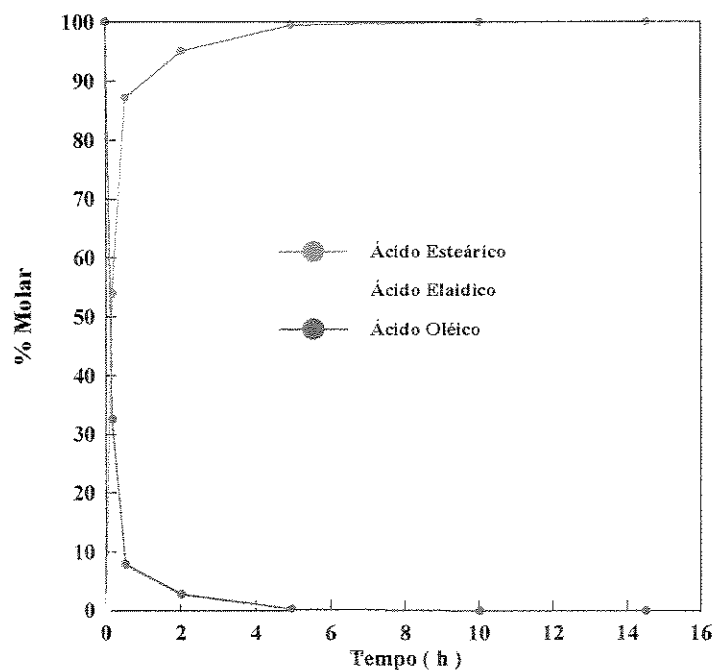


Figura 4.30 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Pt/TiO₂ (não Calcinado e Reduzido a 180°C/1 h).

Como se observa pelas Figuras 4.29 e 4.30, nas condições indicadas o catalisador Pt/TiO₂ apresenta uma grande atividade para a hidrogenação da dupla ligação olefínica (C=C), e uma atividade moderada para a reação de isomerização cis-trans. Não se observa contudo a hidrogenação do grupo carboxílico, não ocorrendo formação de álcool estearílico, mesmo ao fim de 15 horas de reação.

A Figura 4.31 mostra os resultados da hidrogenação do ácido oléico pelo catalisador 5%Pt/TiO₂, realizada à temperatura de 100°C usando o n-heptano como solvente do meio reacional (todas as outras condições, inclusive a preparação do catalisador, foram mantidas). Como se vê, a redução da temperatura de reação tem como efeito reduzir a atividade do catalisador, como seria de esperar, sem alterar a seletividade.

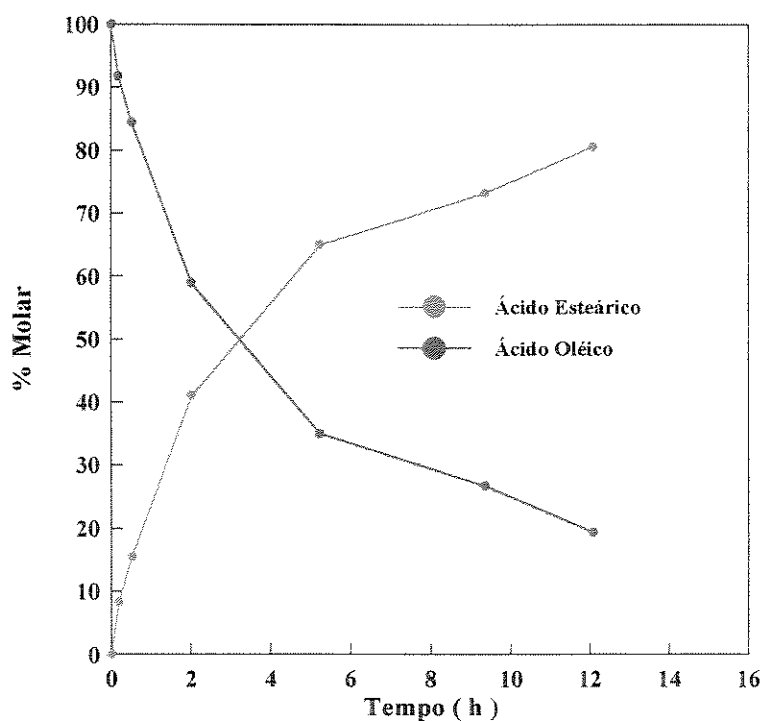


Figura 4.31 - Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Ácido Oléico sobre 5% Pt/TiO₂ (não Calcinado e Reduzido a 180°C/1 h) ($T_{\text{reação}} = 100^{\circ}\text{C}$).

4.7 - HIDROGENAÇÃO DO OLEATO DE METILA

A maioria das plantas de álcoois graxos baseadas em gorduras e óleos naturais usam os respectivos ésteres metílicos como matéria prima. Isso porque, além da hidrogenação direta dos ácidos graxos exigir materiais de construção resistentes à corrosão, ela exige também condições mais severas de temperatura (KREUTZER, 1984).

Por outro lado, a hidrogenação do oleato de metila é sem dúvida tão ou mais estudada do que a do ácido oléico (POUILLoux *et al.*, 1998). Por estas razões, foi realizada neste trabalho, a título exploratório, a hidrogenação do oleato de metila com o catalisador suportado 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, não só porque este catalisador se revelou como sendo um dos mais ativos e o mais seletivo para a formação dos álcoois insaturados, mas também porque ainda não existe nenhum estudo na literatura sobre a hidrogenação do oleato de metila usando este tipo de catalisador.

As **Figura 4.32** e **4.33** mostram os resultados da hidrogenação do oleato de metila com o catalisador 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, calcinado a 400°C por 4 horas em ar sintético e reduzido a 400°C por 4 horas. As condições de reação foram as usadas para a hidrogenação do ácido oléico.

Como se pode observar pela **Figura 4.33**, contrariamente ao que acontece na hidrogenação do ácido oléico (**Figura 4.26**), na hidrogenação do oleato de metila a interação entre as reações de isomerização cis-trans e hidrogenação do grupo carboxílico é muito forte, como mostra o baixo rendimento do álcool oleílico obtido.

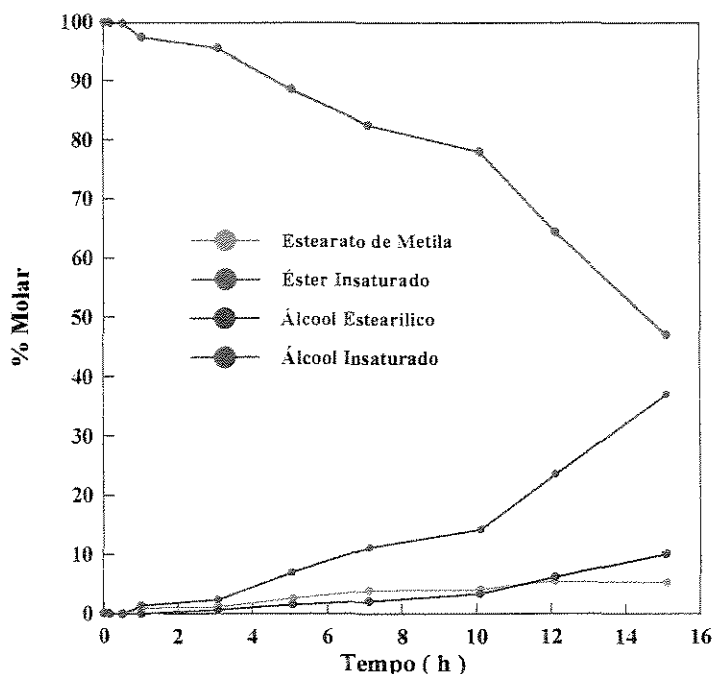


Figura 4.32 - Apresentação Condensada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Oleato de Metila sobre 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

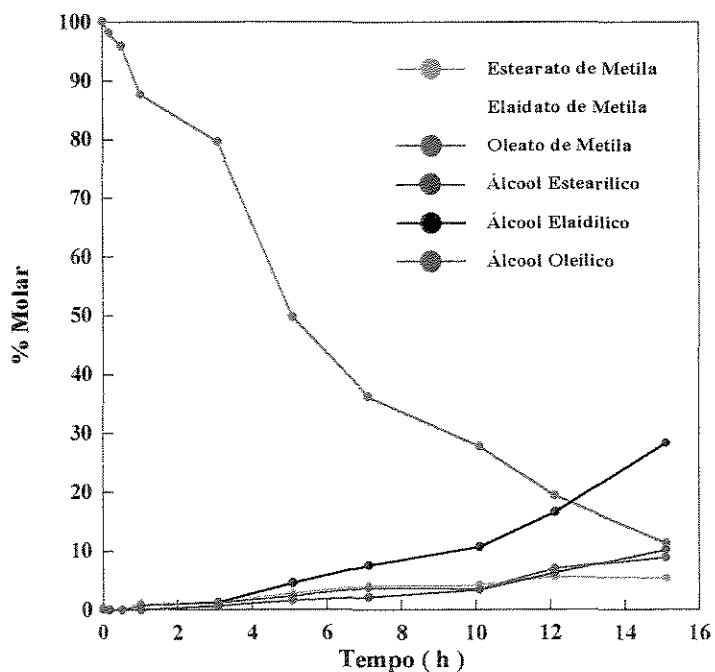


Figura 4.33 - Apresentação Detalhada da Variação da % Molar do Reagente e Produtos com o Tempo de Reação na Hidrogenação do Oleato de Metila sobre 2% Ru-4,7% Sn/TiO₂ (Calcinado a 400°C/4 h e Reduzido a 400°C/4 h).

4.8 - RESUMO DO CAPÍTULO

Os catalisadores, cuja preparação e caracterização foi descrita no **Capítulo 3**, foram testados na reação de hidrogenação do ácido oléico. As condições de reação estão indicadas na **Tabela 4.2**. Em comparação com o trabalho de referência de CHEAH *et al.* (1992), a única alteração significativa nas condições de reação diz respeito ao uso de uma solução do reagente ácido oléico num solvente aprótico (normalmente o n-tetradecano).

Conforme descrito no **Capítulo 3**, os catalisadores testados podem ser agrupados em 3 grupos distintos:

- Catalisadores sol-gel de rutênio-estanho e alumina. A relação atômica rutênio:estanho foi de 1:2 (2%Ru:4,7%Sn, por exemplo);
- Catalisadores sol-gel de rutênio-ferro e alumina. A relação atômica rutênio:ferro básica foi de 1:2 (2%Ru:2,2%Fe, por exemplo);
- Catalisadores de rutênio-estanho suportados em titânia, com a relação atômica rutênio:estanho de 1:2.

Foi ainda realizado um teste exploratório usando um catalisador de platina suportado em titânia na hidrogenação do ácido oléico, assim como um teste exploratório de hidrogenação do oleato de metila pelo catalisador 2%Ru-4,7%Sn suportado em TiO₂.

Algumas conclusões gerais que podem ser extraídas dos resultados dos testes catalíticos:

a. Os catalisadores monometálicos (catalisador sol-gel 2%Ru/Al₂O₃ e catalisador suportado 2%Ru/TiO₂ e Pt/TiO₂) levam à hidrogenação preferencial da dupla ligação olefínica, C=C; a sua atividade em relação à hidrogenação do grupo carboxílico é pequena, e não permite a formação de álcoois insaturados.

b. Os catalisadores sol-gel bimetálicos Ru-Fe, nas condições usadas, têm desempenhos muito semelhantes aos dos catalisadores monometálicos.

c. Os resultados dos testes cinéticos mostram que para os catalisadores bimetálicos Ru-Sn (quer preparados pelo método sol-gel quer por impregnação sobre titânia), nas condições usadas, ocorrem três tipos diferentes de reações simultâneas:

- Reação de hidrogenação da dupla C=C;
- Reação de Isomerização cis-trans da dupla C=C;
- Reação de hidrogenação do grupo carboxílico.

A **Tabela 4.3** mostra os resultados dos testes cinéticos para os catalisadores monometálicos de rutênio e para os catalisadores bimetálicos de rutênio-estanho, obtidos para uma conversão intermediária de ácido oléico de 60%. Destes resultados (assim como dos já apresentados anteriormente) pode-se concluir que:

1. A presença do estanho é determinante para a obtenção de álcoois insaturados;
2. Os catalisadores Ru-Sn suportados em TiO₂ têm um desempenho muito superior ao dos catalisadores Ru-Sn em alumina, preparados pelo método sol-gel, tanto em termos de atividade global como em termos de seletividade a álcoois insaturados;
3. O desempenho dos catalisadores depende não só do tipo de suporte e do método de preparação mas também das condições usadas na sua ativação (calcinação e redução).

Tabela 4.3 - Resultados dos Testes Catalíticos (X = 60%).

Método	Catalisador	T _{calc.} °C	T _{red.} °C	Tempo h	Rendimento, %		
					álcoois insaturados	saturados	ácido eláidico ^(*)
	2%Ru	450	400	~ 0,1	—	100	—
Sol-Gel com Alumina	2%Ru-4,7%Sn	450	400	13,3	32,5	18,5	49,0
	2%Ru-4,7%Sn	800	400	13,2	36,0	9,0	55,0
	5%Ru-11,7%Sn	800	400	9,2	31,5	13,5	55,0
	2%Ru-4,7%Sn	450	600	11,7	21,7	11,6	66,7
Suportado sobre Titânia	2%Ru	400	250	~ 0,1	—	100	—
	2%Ru-4,7%Sn	400	400	7,8	76,7	8,3	15,0
	2%Ru-4,7%Sn	400	600	5,8	46,7	11,6	41,7

^(*) Isomerização cis-trans.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

5 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Uma primeira observação diz respeito aos métodos de caracterização dos catalisadores, usados no presente trabalho. Apesar da sua versatilidade, a análise por Redução a Temperatura Programada não permite uma avaliação segura do estado de oxidação do estanho e do ferro nos catalisadores reduzidos, tal como usados nos testes catalíticos. Por outro lado, como se viu, tais resultados também não estão disponíveis na literatura, nem para catalisadores sol-gel nem para catalisadores suportados do tipo Me-Sn/TiO₂ (Me = Ru, Pt,...). Os métodos da Espectroscopia Mössbauer e da Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS ou ESCA) permitem obter este tipo de informação, como o mostram os resultados disponíveis para catalisadores suportados citados. Infelizmente, estas técnicas não estavam disponíveis para uso, principalmente quando se deseja aplicá-las em catalisadores no estado reduzido. Na ausência deste tipo de informação, é necessário recorrer a analogias com os dados disponíveis para outros tipos de catalisadores, o que obviamente dificulta a já complexa tarefa da análise dos resultados cinéticos.

Os resultados experimentais mostraram que a presença do estanho modifica radicalmente o comportamento catalítico do rutênio para a reação de hidrogenação catalítica do ácido oléico. Notadamente observou-se que na hidrogenação do ácido oléico, na presença de catalisadores bimetálicos Ru-Sn (quer preparados pelo método sol-gel, quer por impregnação sobre titânia), nas condições usadas, ocorrem três tipos de reações simultâneas: A reação de hidrogenação da dupla C=C; A reação de Isomerização cis-trans da dupla C=C; A reação de hidrogenação do grupo carboxílico. Dois efeitos do estanho, já evidenciados por outros autores, foram confirmados neste trabalho: A redução da atividade do catalisador para a hidrogenação da dupla ligação olefínica (C=C) e a ativação do grupo carboxílico promovendo a sua hidrogenação. Estes dois efeitos combinados levam à formação de álcoois insaturados (olefílico + elaidílico), formação esta que não é observada na presença dos catalisadores monometálicos de rutênio. Contudo, um efeito novo, pelo menos até agora não associado ao estanho, foi detectado: A ativação da reação de isomerização cis-trans da dupla ligação olefínica do ácido oléico. As informações coletadas não permitem uma

conclusão definitiva sobre este efeito, a saber, se há criação de um novo tipo de sítio catalítico, ou se se trata de uma reação paralela ocorrendo sobre os sítios de rutênio. Os catalisadores sol-gel, de uma maneira geral, mostraram-se mais ativos para a isomerização do que os catalisadores suportados em titânia, sendo a isomerização cis-trans promovida pelo aumento da temperatura de redução dos catalisadores (tanto para os preparados pelo método sol-gel como para os suportados).

Uma possível explicação para a promoção da reação de isomerização em detrimento da reação de hidrogenação da ligação C=C seria a “deficiência” de hidrogênio na superfície do catalisador, quer por impedimento estérico, devido ao recobrimento dos sítios metálicos disponíveis pelas moléculas de ácido oléico adsorvidas na superfície do catalisador, quer por diluição dos átomos de rutênio com a adição de estanho. Deste modo, o intermediário alquila não poderia ser hidrogenado completamente, devido à não disponibilidade de hidrogênio na superfície do catalisador, possibilitando assim a ocorrência da isomerização, que embora exija a disponibilidade do hidrogênio, tem lugar sem consumo deste.

Por outro lado, os resultados cinéticos obtidos com os catalisadores Ru-Sn, em particular com os preparados pelo método sol-gel, parecem evidenciar a ocorrência de uma “competição” entre a reação de isomerização e a hidrogenação do grupo carboxílico. Tal competição é difícil de compreender, pois a isomerização é uma reação que ocorre sobre os sítios metálicos, enquanto que a hidrogenação do grupo carboxílico muito possivelmente ocorre na interface das fases Ru-Sn. Uma possível explicação é que, nas condições estudadas, a quimissorção da dupla ligação olefínica ainda seria dominante, e, deste modo, enquanto a isomerização ocorre os sítios de rutênio não estariam disponíveis para ativar o hidrogênio necessário para a hidrogenação do grupo -COOH (para hidrogenar cada grupo carboxílico são necessários 04 átomos de hidrogênio quimissorvidos!).

Os resultados dos testes cinéticos mostram que os catalisadores bimetálicos rutênio-estanho suportados em titânia têm um melhor desempenho em termos de atividade e de seletividade do que os catalisadores preparados pelo método sol-gel, rutênio-estanho-alumina. Como se sabe, a alumina é um óxido com caráter ácido, o que explica a sua interação com óxidos de estanho, formando aluminatos, difíceis de reduzir. Por outro lado, nos catalisadores sol-gel a interação da alumina com o óxido de estanho é intensificada

devido à própria característica do método de preparação, mistura química. Isto sugere que em catalisadores sol-gel Ru-Sn/Al₂O₃ o estanho preso na matriz do catalisador, provavelmente formando aluminatos de estanho, é difícil de reduzir e desta forma a sua interação com o rutênio é dificultada. Já no caso dos catalisadores bimetalícos Ru-Sn suportados em titânia este efeito não é tão acentuado, uma vez que o estanho não interage fortemente com a titânia, e assim não só seria mais facilmente reduzido como também teria maior mobilidade, o que facilitaria a sua interação com o rutênio.

Os catalisadores sol-gel bimetalícos Ru-Fe/Al₂O₃, nas condições usadas, têm desempenhos muito semelhantes aos dos catalisadores monometalícos, ou seja nestes catalisadores ocorre a hidrogenação preferencial da dupla ligação olefínica, C=C; a sua atividade em relação à hidrogenação do grupo carboxílico é pequena, não permitindo a formação de álcoois insaturados. Uma possível explicação, para o fraco desempenho observado nos catalisadores sol-gel Ru-Fe/Al₂O₃, quando comparado com o dos catalisadores sol-gel Ru-Sn/Al₂O₃, estaria relacionada à volatilidade e alta mobilidade do estanho na superfície do catalisador. O estanho, inicialmente em parte na forma de cloreto, segrega mais facilmente para a superfície do catalisador, e desta forma esta superfície é enriquecida ou decorada com a sua presença. Este estanho, uma vez na forma de óxido de estanho, no estado médio de oxidação +2, poderia então contribuir para a formação de novos sítios catalíticos. Este comportamento do estanho, ao segregar para a superfície do catalisador, teria dois efeitos principais: A redução do número de átomos de rutênio na superfície do catalisador, os sítios responsáveis pela ativação da dupla ligação olefínica, diminuindo assim a capacidade de hidrogenação da ligação C=C; A diminuição da capacidade de quimissorção do hidrogênio, que também ocorre nos átomos de rutênio, tornando a superfície do catalisador deficiente em hidrogênio. Por outro lado, os sítios catalíticos criados com a presença do estanho ativam o grupo carboxílico e promovem a sua hidrogenação. Este comportamento provavelmente não ocorre com o ferro tornando o catalisador bimetalíco Ru-Fe/Al₂O₃ menos adequado para a reação de hidrogenação seletiva do ácido oléico a álcoois insaturados. Além disso, a presença de rutênio facilita a redução do ferro ao estado metálico, com possibilidade de formação de “ligas” metálicas Ru/Fe. Estes

compostos não apresentariam a propriedade de ativar o grupo carboxílico, e desta forma não promoveriam a sua hidrogenação.

Os resultados dos testes cinéticos mostraram ainda que alta temperatura de calcinação, 800°C, dos catalisadores sol-gel promove a reação de isomerização e a reação de hidrogenação do grupo carboxílico em detrimento da reação de hidrogenação da dupla ligação olefínica. Possivelmente, o tratamento térmico a alta temperatura levou a uma superfície catalítica mais limpa, livre de resíduos orgânicos fortemente adsorvidos e livre de cloro, que como se sabe atua como veneno em catalisadores de rutênio. Por outro lado, a alta temperatura também aumentou a mobilidade do estanho e do rutênio, levando a uma maior interação entre eles. A mobilidade do estanho e sua conseqüente segregação (migração) para a superfície do catalisador possibilitaria a criação de sítios catalíticos responsáveis pela ativação e hidrogenação do grupo carboxílico. Além disso, a segregação do estanho para a superfície do catalisador também diminuiria a quimissorção do hidrogênio, promovendo a reação de isomerização e inibindo a reação de hidrogenação da dupla ligação olefínica, tal como foi discutido acima..

Por outro lado, a redução dos catalisadores a alta temperatura (600°C), quer os preparados pelo método sol-gel quer os preparados pelo método da impregnação, provoca a destruição parcial dos sítios ativos responsáveis pela ativação e hidrogenação do grupo carboxílico, promovendo drasticamente a isomerização da ligação C=C e levando assim a um catalisador menos adequado, para a hidrogenação seletiva do ácido oléico a álcoois insaturados.

Concluindo:

- Os resultados dos testes catalíticos revelam que a presença do estanho é determinante para a obtenção de álcoois insaturados (olefílico + elaidílico);
- Os catalisadores Ru-Sn suportados em TiO₂ têm um desempenho muito superior ao dos catalisadores Ru-Sn preparados pelo método sol-gel, tanto em termos de atividade global como em termos de seletividade a álcoois insaturados;
- O desempenho dos catalisadores depende não só do método de preparação mas também das condições usadas na sua ativação (calcinação e redução).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADKINS, H. e CONNOR, R., "The Catalytic Hydrogenation of Organic Compounds over Cobre-Chromite", **J. Am. Chem. Soc.**, 53, 1091-1095, 1931.
- ADKINS, S. R. e DAVIS, B. H., "The Chemical State of Tin in Platinum-Tin-Alumina Catalysts", **J. Catal.**, 89, 371-379, 1984.
- ARCOYA, A. e SEOANE, X. L., "Hidrogenacion de Hidrocarburos Aromaticos com Catalizadores Pd/Al₂O₃ y Ru/Al₂O₃. Efecto del Tiofeno", **Simpósio Iberoamericano de Catálisis**, Vol. II, 1031-1036, Cartagena de Indias, Colômbia, 1998.
- ARTEAGA, G. J., ANDERSON, J. A. e ROCHESTER, C. H., "Estudio Catalítico e Infrarrojo de Catalizadores de Reformado de Platino y Estaño Soportados sobre Alumina", **Simpósio Iberoamericano de Catálisis**, Vol. I, 259-264, Cartagena de Indias, Colômbia, 1998.
- BACAUD, R., BUSSIÈRE, P. e FIGUEIRAS, F., "Mössbauer Spectra Investigation of the Role of Tin in Platinum-Tin Reforming Catalysts", **J. Catal.**, 69, 399-409, 1981.
- BARIAS, O. A., HOLMENM, A. e BLEKKAN, A. E., "Propane Dehydrogenation over Supported Pt and Pt-Sn Catalysts: Catalyst Preparation, Characterization, and Activity Measurements", **J. Catal.**, 158, 1-12, 1996.
- BELL, A. T., "The Influence of Metal Oxides on the Activity and Selectivity of Transition Metal Catalysts", **J. Mol. Catal. A: Chemical**, 100, 1-11, 1995.
- BERRY, F. J., LIWU, L., CHENGYU, W., RENYUAN, T., SU, Z. e DONGBAI, L., "An in Situ Mössbauer Investigation of the Influence of Metal-support and Metal-Metal Interactions on the Activity and Selectivity of Iron-Ruthenium Catalysts", **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, 81, 2293-2305, 1985.
- BERRY, F. J., LIWU, L., HONGZHANG, D., DONGBAI, L., RENYUAN, T., CHENGYU, W. e SU, Z., "An in Situ Mössbauer Investigation of Titania -Supported Iron-Ruthenium Catalysts", **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, 83(8), 2573-2583, 1987.

- BERRY, F. J., CHANGHAI, X., SIMON, J. e RICHARD, S., "EXAFS Investigation of Structural Changes Induced During the Pretreatment of a Titania-Supported Iron-Ruthenium Catalysts", **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, 85(11), 3891-3898, 1989.
- BETANCOURT, P., RIVES, A., HUBAUT, R., SCOTT, C. E. e GOLDWASSER, J., "A Study of the Ruthenium-Alumina System", **Appl. Catal. A: General**, 170, 307-314, 1998.
- BHATIA, S., WU, X., SANDERS, D. K., GERSTEIN, B. C., PRUSKI, M. e KING, T. S., "Ethene Hydrogenation over Silica-Supported Ru and Ru-Cu Bimetallic Catalysts: The Role of Defects and Special Sites", **Catal. Today**, 12, 165-175, 1992.
- BOND, G. C., RAJARAM, R. R. e YAHYA, R., "Studies on Ruthenium Catalysts. Part 3. Effects of Type of Support, Method of Preparation and Conditions of Use of Ru/TiO₂ Catalysts on Their Behavior in n-Butane Hydrogenolysis", **J. Mol. Catal.**, 69, 359-381, 1991.
- BOND, G. C. e SLAA, J. C., "Catalytic and Structural Properties of Ruthenium Bimetallic Catalysts: Hydrogenolysis of Propane and n-Butane on Ru/Al₂O₃ catalysts modified by a Group 14 element", **J. Mol. Catal. A: Chemical**, 106, 135-149, 1996.
- BURCH, R. e GARLA, L. C., "Platinum-Tin Reforming Catalysts-II. Activity and Selectivity in Hydrocarbon Reactions", **J. Catal.**, 71, 360-372, 1981.
- BURCH, R. e PETCH, M. I., "Investigation of the Reactions of Acetaldehyde on Promoted Rhodium Catalysts", **Appl. Catal. A: General**, 88, 61-67, 1992.
- BURCH, R., "Platinum-Tin Reforming Catalysts-I. The Oxidation State of Tin and the Interaction Between Platinum and Tin", **J. Catal.**, 71, 348-359, 1981.
- CAGNOLI, M. V., MARCHETTI, S. G., GALLEGOS, N. G., ALVAREZ, A. M., MERCADER, R. C. e YERAMIAN, A. A., "Influence of the Support on the Activity e Selectivity of High Dispersion Fe Catalysts in the Fischer-Tropsch Reaction", **J. Catal.**, 123, 21-30, 1990.
- CAMPELO, J. M., GUARDEÑO, R., LUNA, D., MARINAS, J. M., MORALES, J. e TIRADO, J. L., "Metal-Support Interaction Effects in the Liquid-Phase Selective Hydrogenation of 1,4-Butynediol with Nickel Catalysts Supported on AlPO₄ and on Other Convencional non-Reducible Compounds", **J. Mol. Catal.**, 85, 305-325, 1993.

- CANDY, J. P., FERRETI, O. A., MABILON, G., BOURNONVILLE, J. P., EL MANSOUR, A., BASSET, J. M. e MARTINO, G., "Surface Organometallic Chemistry on Metals Part II. Characterization of New Bimetallic Catalysts Generated by Reactions of $\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ with Silica-Supported Rhodium", **J. Catal.**, 112, 210-220, 1988.
- CAROTHERS, W. H. e ADAMS, R., **J. Am. Chem. Soc.**, 45, 1071, 1923.
- CAROTHERS, W. H. e ADAMS, R., "Platinum Oxide as a Catalyst in the Reduction of Organic Compounds. VII. A Study of the Effects of Numerous Substances on the Platinum Catalysis of the Reduction of Benzaldehyde", **J. Am. Chem. Soc.**, 47, 1047-1063, 1925.
- CARVALHO, L. S., PONTES, L. A. M. e RANGEL, M. C., "Avaliação da Seletividade de Catalisadores Pt-Sn/ Al_2O_3 e Pt-W/ Al_2O_3 na Reforma do n-Octano", **Simpósio Iberoamericano de Catálisis**, Vol. I, 265-270, Cartagena de Indias, Colômbia, 1998.
- CERVENY, L. e RUZICKA, V., "Solvent and Structure Effects in Hydrogenation of Unsaturated Substances on Solid Catalysts", **Adv. Catal.**, 30, 335-377, 1981.
- CHEAH, K. Y., TANG, T. S., MIZUKAMI, F., NIWA, SHU-ICHI, TOBA, M. e CHOO, Y. M., "Selective Hydrogenation of Oleic Acid to 9-Octadecen-1-ol: Catalyst Preparation and Optimum Reaction Conditions", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 69-5, 410-416, 1992.
- COCCO, G., ENZO, S., GALVAGNO, S., POLTARZEWSKI, Z. e PIETROPAOLO, R., "X-Ray Scattering Structural Investigation of Pt and Pt-Sn catalysts Supported on Nylon", **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, 81, 321-333, 1985.
- COLOMA, F., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A., FIERRO, J. L. G. e RODRÍGUEZ-REINOSO, F., **Appl. Catal. A: General**, 136, 231, 1996a.
- COLOMA, F., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A., FIERRO, J. L. G. e RODRÍGUEZ-REINOSO, F., "Crotonaldehyde Hydrogenation over Bimetallic Pt-Sn Catalysts Supported on Pregraphitized Carbon Black. Effect of the Preparation Method", **Appl. Catal. A: General**, 148, 63-80, 1996b.

- COQ, B. e FIGUERAS, F., "Conversion of Methylcyclopentane on Platinum-Tin Reforming Catalysts", **J. Catal.**, 85, 197, 1984.
- COQ, B., BITTAR, A., DUTARTRE, R. e FIGUERAS, F.; "Catalytic Properties of Well Dispersed Supported Ruthenium Alloys", **J. Catal.**, 128, 275-286, 1991.
- COQ, B., KUMBAR, P. S., MOREAU, C., MOREAU, P. e WARAWDEKAR, M., "Liquid Phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Supported Ruthenium Catalysts: Influence of Particle Size, Bimetallics and Nature of Support", **J. Mol. Catal.**, 85, 215-228, 1993.
- COQ, B., CRABB, E., WARAWDEKAR, M., BOND, G. C., SLAA, J. C., GALVAGNO, S., MERCADANTE, L., RUIZ, J. G. e SIERRA, M. C. S., "Catalytic and Structural Properties of Ruthenium Bimetallic Catalysts: Preparation and Characterization", **J. Mol. Catal.**, 92, 107-121, 1994a.
- COQ, B., KHUMBAR, P. S., MOREAU, C., MOREAU, P. e FIGUERAS, F., **J. Phys. Chem.**, 98, 10180, 1994b.
- CREMER, P. S. e SOMORJAI, G. A.; "Surface Science and Catalysis of Ethylene Hydrogenation", **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, 91(20), 3671-3677, 1995.
- CREMER, P. S., XINGCAI, SU, SHEN, Y. R. e SOMORJAI, G. A.; "Ethylene Hydrogenation on Pt(111) Monitored in Situ at High Pressures Using Sum Frequency Generation", **J. Am Chem. Soc.**, 118, 2942-2949, 1996a.
- CREMER, P. S., XINGCAI, SU, SHEN, Y. R. e SOMORJAI, G. A.; "The hydrogenation and dehydrogenation of isobutene on Pt(111) monitored by IR-visible sum frequency generation and gas chromatography", **J. Chem. Soc., Faraday Trans I**, 92(23), 4717-4722, 1996b.
- DAUTZENBERG, F. M., HELLE, J.N., BILOEN, P. e SACTLER, W. M. H., "Conversion of n-Hexane over Monofunctional Supported and Unsupported Pt Sn Catalysts", **J. Catal.**, 63, 119-128, 1980.
- DELBECQ, F. e SAUTET, P., **J. Catal.**, 152, 217, 1995.
- DESHPANDE, V. M., PATTERSON, W. R. e NARASIMHAN, C. S., "Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts-I Characterization", **J. Catal.**, 121, 165-173, 1990a.

- DESHPANDE, V. M., RAMNARAYAN, K. e NARASIMHAN, C. S., "Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts-II Hydrogenation of fatty Acid Esters to Fatty Alcohols", **J. Catal.**, 121, 174-182, 1990b.
- DIDILON, B., EL MANSOUR, A., CANDY, J. P., BOURNONVILLE, J.P. e BASSET, J. M., "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II", Eds. M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérot, R. Maurel and C. Montassier, Elsevier, Amsterdam, p. 137, 1991.
- DIDILON, B., CANDY, J. P., EL MANSOUR, A., HOUTMANN, C. e BASSET, J. M., "The Impact of Surface Organometallic Chemistry in Heterogeneous Catalysis: A New Class of Highly Chemoselective Hydrogenation Catalysts, $\text{Rh}_3\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2/\text{SiO}_2$ ", **J. Mol. Catal.**, 74, 43-49, 1992.
- DRAGUEZ DE HAULT, E. e DEMOULIN, A., "Partial Hydrogenation of Polyunsaturated Fatty Materials", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 61-2, 195-200, 1984.
- DURR, H. e PHILLIPS, J., "Reaction Probe Study of the Dual Surface Structure of Graphite-Supported Fe-Rh Catalysts", **J. Catal.**, 126, 619-627, 1990.
- FARQUHAR, J. W. "Identification and Gas-Liquid Chromatographic Behavior of Plasmalogen Aldehydes and Their Acetal, Alcohol and Acetylated Alcohol Derivatives", **J. Lipid Res.**, 3-1, 21-30, 1962.
- FELDER, E., TIEPOLO, U. e MENGASSINI, A., "Method for the Esterification of Carboxylic Acids in Gas Chromatographic Analysis", **J. Chromatog.**, 82, 291-296, 1973.
- FERRETI, O. A, BOURNONVILLE, J. P., MABILON, G., MARTINO, G., CANDY, J. P. e BASSET, J. M., "Surface Organometallic Chemistry on Metals Part IV. Selective Hydrogenation of Ethyl Acetate to Ethanol on Rh-Sn/SiO₂ Bimetallic Catalysts: a Mechanistic Study", **J. Mol. Catal.**, 67, 283-294, 1991.
- GALLEZOT, P. e RICHARD, D., "Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes", **Catal. Rev.-Sci. Eng.**, 40(1&2), 81-126, 1998.
- GALVAGNO, S., STAITI, P., ANTONUCCI, P., DONATO, A. e PIETROPAOLO, R.; **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, 79, 2605, 1983.

- GALVAGNO, S., MUNRO, H. S., PIETROPAOLO, R., POLTARZEWSKI, Z., e RECCA, A., "An Esca Study of Platinum-Tin Supported on Nylon", **Gazz. Chim. Ital.**, 116, 265-270, 1986a.
- GALVAGNO, S., POLTARZEWSKI, Z., DONATO, A., NERI, G. e PIETROPAOLO, R., "Liquid Phase Hydrogenations over Platinum-Tin Catalysts", **J. Mol. Catal.**, 35, 365-373, 1986b.
- GALVAGNO, S., POLTARZEWSKI, Z., DONATO, A., NERI, G. e PIETROPAOLO, R., "Selective Hydrogenation of α - β -Unsaturated Aldehydes to Give Unsaturated Alcohols over Platinum-Germanium Catalysts", **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 1729-1731, 1986c.
- GALVAGNO, S., DONATO, A., NERI, G., PIETROPAOLO, R. e POLTARZEWSKI, Z., **J. Mol. Catal.**, 42, 379, 1987.
- GALVAGNO, S., MILONE, C., DONATO, A., NERI, G. e PIETROPAOLO, R., **J. Mol. Catal.**, 58, 215, 1990.
- GALVAGNO, S., DONATO, A., NERI, G., PIETROPAOLO, R. e CAPANNELLI, G., "Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Ru-Sn Catalysts", **J. Mol. Catal.**, 78, 227-236, 1993a.
- GALVAGNO, S., MILONE, C., DONATO, A., NERI, G. e PIETROPAOLO, R., **Catal. Lett.**, 17, 55, 1993b.
- GALVAGNO, S., MILONE, C., NERI, G., G DONATO, A. e PIETROPAOLO, R., "Hydrogenation of Cinnamaldehyde and Citral over Ru Supported Catalysts" in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III* (Guisnet, M.; Barbier, J.; Barrault, J.; Bouchoule, C.; Duprez, D.; Perot, G. and Montassier, C., eds), p. 163-171, Elsevier, Amsterdam, 1993c.
- GATE, R., R. e PHILLIPS, J., "Dynamic Phase Behavior of Graphite-Supported Iron-Rhodium Catalysts During Oxidation-Reduction", **J. Phys. Chem.**, 91, 5961-5968, 1987.
- GATE, R., R. e PHILLIPS, J., "True Differential Microcalorimetric Study of the Structure of Bimetallic Catalyst Particles", **Thermochimica Acta**, 133, 149-154, 1988.

- GENESTE, P., BONNET, M. e RODRIGUEZ, M., "Catalytic Hydrogenation of Cycloalkanones on Pt/SiO₂ e Ru/SiO₂. The Effects of Ring Size", **J. Catal.**, 57, 147-152, 1979.
- GIROIR-FENDLER, A., RICHARD, D. e GALLEZOT, P., "Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals (Guisnet, M.; Barrault, J.; Bouchoule, C.; Duprez, D.; Montassier, C. and Perot, G., eds)", Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 41, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- GÓMEZ, R., BERTIN, V.; LÓPEZ, T., SCHIFTER, I. e FERRAT, G., "Pt-Sn/Al₂O₃ Sol-Gel Catalysts: Catalytic Properties", **J. Mol. Catal. A: Chemical**, 109, 55-66, 1996.
- GOUPIL, D., "Hydrogénation Sélective de L'Aldehyde Cinnamique en Alcool Cinnamique en Présence de Catalyseurs Platine-Fer Déposés sur Charbon", **Thèse de Doctorat**, 1986.
- GOUPIL, D., FOUILLOUX, P. e MAUREL, R., "Activity and Selectivity of Pt-Fe/C Alloys for the Liquid Phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde to Cinnamyl Alcohol", **React. Kinet. Catal. Lett.**, 35(1-2), 185-193, 1987.
- GOUPIL, D., FOUILLOUX, P. e MAUREL, R., **React. Kinet. Catal. Lett.**, 46, 25, 1992.
- HAFFAD, D., MAUGÉ, F., CHAMBELLAN, A. e LAVALLEY, J. C., "Étude Comparative des Propriétés Hydrogénantes de ZrO₂ et ZnO dans la Réaction de Réduction du Benzoate de Méthyle", **J. Chim. Phys.**, 92, 1365-1376, 1995.
- HALLER, G. L. e RESASCO, D. E., "Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides", **Adv. Catal.**, 36, 173-235, 1989.
- HANSEN, P. M. e ANDERKO, K., "Constitution of Binary Alloys-Metallurgy and Metallurgical Engineering Series", **Mc Graw-Hill**, New York, 1958.
- HOLGADO, M. J. e RIVES, V., "Ethene Hydrogenation by Rh/TiO₂ under SMSI Conditions", **React. Kinet. Catal. Lett.**, 51-2, 319-324, 1993.
- HUDLICKY, M., "Reductions in Organic Chemistry", **Elis Horwood Ltda**, 1984.
- JENCK, J. e GERMAIN, J. E., **J. Catal.**, 65, 133-140, 1980.

- JINXIANG, L., LIXIN, Y., SHIUYING, G., LIJUAN, H., RENYUAN, T. e DONGBAI, L., "Characterization of Supported Ruthenium Catalysts by Thermal Analysis", **Thermochimica Acta**, 123, 121-133, 1988.
- KASPAR, J., GRAZIANI, M., ESCOBAR, G. P. e TROVARELLI, A.; "Chemoselective Hydrogenation of Unsaturated Carbonyl Compounds over Groups 8 and 9 Titania-Supported Metal Catalysts", **J. Mol. Catal.**, 72, 243-251, 1992.
- KERN, J. W., SHRINER, R. L. e ADAMS, R., **J. Am. Chem. Soc.**, 47, 1147, 1925.
- KIEBOOM, A. P. G. e VAN BEKKUM, H.; "Electronic Substituent Effects on the Adsorption and Hydrogenation of the Olefinic Bond on Palladium", **J. Catal.**, 25, 342-349, 1972.
- KING, S. T. e STROJNY, E. J., "An Situ Study of Methyl Benzoate and Benzoic Acid Reduction on Yttrium Oxide by Infrared Spectroscopic Flow Reactor", **J. Catal.**, 76, 274-284, 1982.
- KLUSON, P. e CERVENY, L., "Selective Hydrogenation over Ruthenium Catalysts", **Appl. Catal. A: General**, 128, 13-31, 1995.
- KOMAYA, T., BELL, A. T., WENG-SIEH, Z., GRONSKY, R., ENGELKE, F., KING, T. S. e PRUSKI, M., "Effects of Dispersion and Metal-Metal Oxide Interactions on Fischer-Tropsch Synthesis over Ru/TiO₂ and TiO₂-Promoted Ru/SiO₂", **J. Catal.**, 150, 400-406, 1994.
- KONDO, J., DING, N., MARUYA, K., DOMEN, K., YOKOYAMA, T., FUJITA, N. e MAKI, T., "Infrared Study of Hydrogenation of Benzoic Acid to Benzaldehyde on ZrO₂ Catalysts", **Bull. Chem. Soc. Japan**, 66, 3085-3090, 1993.
- KREUTZER, U. R., "Manufacture of Fatty Alcohols Based on Natural Fats and Oils", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 61-2, 343-348, 1984.
- KUKSIS, A., STACHNYK, O. e HOLUB, B.J., "Improved Quantitation of Plasma Lipids by Direct Gas-Liquid Chromatography", **J. Lipid Res.**, 10, 660-667, 1969.
- LAIYUAN, CHEN, YUEQIN, NI, JINGLING, ZANG, LIWU, LIN, XIHUI, LUO e SEM, CHENG, "Structure Characterization of Platinum/Alumina, Rhenium/Alumina, and Platinum-Rhenium/Alumina Catalysts", **J. Catal.**, 145, 132-140, 1994.

- LIESKE, H., LIETZ, G., SPINDLER, H. e VÖLTER, J., "Reactions of Platinum in Oxygen-and Hydrogen-Treated Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts", **J. Catal.**, 81, 8-16, 1983.
- LIESKE, H. e VÖLTER, J., "State of Tin in Pt-Sn/Al₂O₃ Reforming Catalysts Investigated by TPR and Chemisorption", **J. Catal.**, 90, 96-105, 1984.
- LINK, W. E., HICKMAN, H. M. e MORRISSETTE, R. A., "Gas-Liquid Chromatography of Fatty Derivatives. I. Separation of Homologous Series of α -Olefins, n-Hydrocarbons, n-Nitriles, and n-Alcohols", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 36, 20-23, 1959a.
- LINK, W. E., HICKMAN, H. M. e MORRISSETTE, R. A., "Gas-Liquid Chromatography of Fatty Derivatives. II. Analysis of Fatty Alcohols Mixtures by Gas-Liquid Chromatography", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 36, 300-303, 1959b.
- LINK, W. E., MORRISSETTE, R. A., COOPER, A. D. e SMULLIN, C. F., "Gas-Liquid Chromatography of Fatty Derivatives. III. Analysis of Fatty Amines", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 37, 364-366, 1960a.
- LINK, W. E. e MORRISSETTE, R. A., "Gas-Liquid Chromatography of Fatty Derivatives. IV. Quantitative Analysis of n-Alcohols", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 37, 668-671, 1960b.
- MARINELLI, T. B. L. W. e PONEC, V.; **J. Catal.**, 156, 51, 1995.
- MARINELLI, T. B. L. W., NABUURS, S. e PONEC, V.; **J. Catal.**, 151, 431, 1995.
- MARTIN, G.E. e SWINEHART, J.S., "Comparison of gas Chromatography of Methyl and Trimethylsilyl Esters of Alkanoic and Hydroxypolycarboxylic Acids", **J. Gas Chromatogr.**, 6-11, 533-539, 1968.
- MASTHAN, S. K., "Influence of Support on Ruthenium Dispersion and Hydrogenation Activity of supported Ruthenium Catalysts: Ru/ZrO₂ and Ru/TiO₂ Systems", **Indian Journal of Chemistry**, 35-A, 31-36, 1996.
- MERCADANTE, L., NERI, G., MILONE, C., DONATO, A. e GALVAGNO, S., "Hydrogenation of α - β -Unsaturated Aldehydes over Ru/Al₂O₃ Catalysts", **J. Mol. Catal. A: Chemical**, 105, 93-101, 1996.

- MERLEN, E., BECCAT, P., BERTOLINI, J. C., DELICHÈRE, P., ZANIER, N. e DIDILLON, B., "Characterization of Bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts: Relationship Between Particle Size and Structure", **J. Catal.**, 159, 178-188, 1996.
- METCALFE, L. D. e SCHMITZ, A. A., "The Rapid Preparation of Fatty Acids Esters for Gas Chromatographic Analysis", **Anal. Chem.**, 33-3, 363-364, 1961.
- METCALFE, L. D., PELKA, J. R. e SCHMITZ, A. A., "Rapid Preparation of Fatty Acids Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis", **Anal. Chem.**, 38-3, 514-515, 1966.
- MIZUKAMI, F., NIWA, S., TOBA, M., TSUCHIYA, T., SHIMIZU, K., IMAI, S. e IMAMURA, J., "Preparation and Properties of The Catalysts by a Chemical Mixing Procedure", in **Preparation of Catalysts IV**, Delmon, B.; Grange, P.; Jacobs, P. A. and Poncelet, G., Elsevier (ed.), 45-54, Amsterdam 1987.
- NARASIMHAN, C. S., DESHPANDE, V. M. e RAMNARAYAN, K., "Mixed Ruthenium-Tin Boride Catalysts for Selective Hydrogenation of Fatty Acid Esters to Fatty Alcohols", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 28, 1110-1112, 1989a.
- NARASIMHAN, C. S., DESHPANDE, V. M. e RAMNARAYAN, K., "Selective Hydrogenation of Methyl Oleate to Oleyl Alcohol on Mixed Ruthenium-Tin Boride Catalysts", **Appl. Catal.**, 48, L1-L6, 1989b.
- NERI, G., MILONE, C., DONATO, A., MERCADANTE, L. e VISCO, A. M., "Selective Hydrogenation of Citral over Pt-Sn Supported on Activated Carbon", **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 60, 83-88 (1994).
- NERI, G., MERCADANTE, L., MILONE, C., PIETROPAOLO, R. e GALVAGNO, S., "Hydrogenation of Citral and Cinnamaldehyde over Bimetallic Ru-Me/Al₂O₃ Catalysts", **J. Mol. Catal. A: Chemical**, 108, 41-50 (1996).
- NITTA, Y., HIRAMATSU, Y. e IMANAKA, T., "Effects of Preparation of Supported-Cobalt Catalysts on the Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes", **J. Catal.**, 126, 235-245, 1990.

- NIWA, SHU-ICHI, MIZUKAMI, F., ISOYAMA, S., TSUCHIYA, T., SHIMIZU, K., IMAI, S. e IMAMURA, J., "Partial Hydrogenation of Benzene with Ruthenium Catalysts Prepared by a Chemical Mixing Procedure: Preparation and Properties of Catalysts", **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 36, 236-246, 1986a.
- NIWA, SHU-ICHI, MIZUKAMI, F., KUNO, M., TAKESHITA, K., NAKAMURA, H., TSUCHIYA, T., SHIMIZU, K. e IMAMURA, J., "Selective Hydrogenation of Benzene to Ciclohexene with New Ruthenium Catalysts Prepared by a Chemical Mixing Procedure", **J. Mol. Catal.**, 34, 247-249, 1986b.
- ORELLANA, F., REYES, J. P. e URIZAR, S., "Obtencion de Catalizadores Ru/Soporte por el Metodo Sol-Gel", **Simpósio Iberoamericano de Catálisis**, Vol. I, 555-560, Cartagena de Indias, Colômbia, 1998.
- PAÁL, Z., GYÓRY, A., USZKURAT, I., OLIVIER, S., GUÉRIN, M. e KAPPENSTEIN, C., "Pt/Al₂O₃ Catalysts and Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Two Different Methods: Hydrogen Pressure Effects in The Reactions of n-Hexane", **J. Catal.**, 168, 164-175, 1997.
- PAULING, L., "The Chemical Bond", Cornell Univ. Press, 1967.
- PEARSON, I. M., RYU, H., WONG, W. C. e NOBE, K., "Chemical Mixed' Catalysts", **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 22, 381-382, 1983.
- PECCHI, G., MORALES, M. e REYES, P., "Pt/SiO₂ Catalysts Obtained By the Sol-Gel Method. Influence of the pH of Gelation on the Surface and Catalytic Properties", **React. Kinet. Catal. Lett.**, 61-2, 237-244, 1997.
- PERRIN, D. D., ARMAREGO, W. L. F. e PERRIN, D. R., "Purification of Laboratory Chemicals", Copyright © Pergamon Press Ltda, 2nd ed., 1980.
- PESTMAN, R., KOSTER, R. M., PIETERSE, J. A. Z. e PONEC, V., "Reactions of Carboxylic Acids on Oxides: 1. Selective Hydrogenation of Acetic Acid to Acetaldehyde", **J. Catal.**, 168, 255-264, 1997.
- PHILLIPS, J., GALLEZOT, P. e BERGERET, G., "Cinnamaldehyde Hydrogenation: Dual Catalytic Chemistry of Iron-Rhodium/Grafoil Catalysts", **J. Mol. Catal.**, 78, 295-307, 1993.

- PICCIRILLI, A., POULLIOUX, Y., PRONIER, S. e BARRAULT, J., "Hydrogénation Sélective de L'oléate de Méthyle en Alcool Oléique en Présence de Catalyseurs Ruthénium-Étain Supportés", **Bull. Soc. Chim. Fr.**, 132, 1109-1117, 1995.
- POLTARZEWSKI, Z., GALVAGNO, S., PIETROPAOLO, R. e STAITI, P., "Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes over Pt-Sn/Nylon", **J. Catal.**, 102, 190-198, 1986.
- PONEC, V., "On The Role of Promoters in Hydrogenations on Metals; α,β -Unsaturated Aldehydes and Ketones", **Appl. Catal. A: General**, 149, 27-48, 1997.
- POUILLOUX, Y.; PICCIRILLI, A. e BARRAULT, J., "Selective Hydrogenation into Oleyl Alcohol of Methyl Oleate in the Presence of Ru-Sn/ Al_2O_3 Catalysts", **J. Mol. Catal. A: Chemical**, 108, 161-166, 1996.
- POUILLOUX, Y., AUTIN, F., GUIMON, C. e BARRAULT, J., "Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium-Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers", **J. Catal.**, 176, 215-224, 1998.
- RAMESWARAN, M. e BARTHOLOMEW, C. H., "Effects of Preparation, Dispersion, and Extent of Reduction on Activity/Selectivity Properties of Iron/Alumina CO Hydrogrnation Catalysts", **J. Catal.**, 117, 218-236, 1989.
- RESASCO, D. E. e HALLER, G. L., "A Model of Metal-Oxide Support Interaction for Rh on TiO_2 ", **J. Catal.**, 82, 279-288, 1983.
- RESASCO, D. E. e HALLER, G. L., "Novel Rh/ TiO_2 and Ir/ TiO_2 Catalysts for n-Butane Isomerization and dehydrogenation", **J. Phys. Chem.**, 88, 4552-4556, 1984.
- REZANKA, T. e PODOJIL, M.; "Gradient Separation of Fatty Acids (C_{14} - C_{30}) by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography", **J. Chromatography**, 346, 453-455, 1985.
- RICHARD, D., OCKELFORD, A., GIROIR-FENDLER, A. e GALLEZOT, P., **Catal. Lett.**, 3, 53, 1989.
- RYLANDER, P., "Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses", Academic Press, New York, 1979.

- SALES, E. A., JOVE, J., NECTOUX, F., BOZON-VERDURAZ, F. e MENDES, M. J., "Mössbauer Study of ^{119}Sn -Pd Catalysts for Selective Hydrogenation of Hexa-1,5-dieno", **Hyperfine Interactions.**, 112(1-4), 13-16, 1998.
- SANTOS, J., PHILLIPS, J. e DUMESEC, J. A. , "Metal-Support Interactions between Iron and Titania for Catalysts Prepared by Thermal Decomposition of Iron Pentacarbonyl and by Impregnation", **J. Catal.**, 81, 147-167, 1983.
- SCHAY, Z., LÁZÁR, K., BOGYAY, I. e GUCZI, L., "Morphology and Catalytic Activity of Iron-Rhenium Bimetallic Catalysts Supported on Silica. I. Temperature-Programmed Reduction, X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Mössbauer Study", **Appl. Catal.**, 51, 33-47, 1989.
- SEXTON, B. A., HUGHES, A. E. e FOGER, K., "An X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Reaction Study of Pt-Sn Catalysts", **J. Catal.**, 88, 466, 1984.
- SHEPPARD, A.J. e IVERSON, J.L., "Esterification of Fatty Acids for Gas-Liquid Chromatographic Analysis", **J. Chromatogr. Sci.**, 13-9, 448-452, 1975.
- SILVA, A. B., "Hidrogenação Seletiva do Aldeído Cinâmico a Álcool Cinâmico em Presença de Catalisadores de Pt Suportados em Carvão Ativo e Óxido de Titânio", **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, junho de 1995.
- SILVA, A. B., JORDÃO, E., MENDES, M. J. e FOUILLOUX, P., **Appl. Catal. A**, 148, 253, 1997.
- SZILAGYI, T., SARKANY, A., MINK, J. e TETENYI, P., **J. Catal.**, 66, 191-199, 1980.
- TAHARA, K., TSUJI, H., KIMURA, H., OKAZAKI, T., ITOI, Y., NISHIYAMA, S., TSURUYA, S. e MASAI, M., "Liquid-Phase Hydrogenation of Dicarboxylates Catalysed by Supported Ru-Sn Catalysts", **Catal. Today**, 28, 267-272, 1996.
- TAKASAKI, S., SUZUKI, H., TAKAHASHI, K., TANABE, S., UENO, A. e KOTERA, Y., **J. Chem. Soc. , Faraday Trans. 1**, 80, 803, 1984.
- TANAKA, K., "Adsorption and Hydrogenation of Carbonyl and Related Compounds on Transition Metal Catalysts", in "Catalytic Hydrogenation", L. Cervený (Editor), **Studies in Surface Science and Catalysis**, 27, 79-104, 1986.

- TANG, THIN-SUE, CHEAH, KIEN-YOO, MIZUKAMI, F; NIWA, SHU-ICHI, TOBA, M, e CHOO, YUEN-MAY, "Hydrogenation of Oleic Acid to 9-Octadecen-1-ol with Rhenium-Tin Catalyst", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 70-6, 601-605, 1993.
- TANG, THIN-SUE, CHEAH, KIEN-YOO, MIZUKAMI, F; NIWA, SHU-ICHI e TOBA, M, "Hydrogenation of 9-Octadecenoic Acid by Ru-Sn-Al₂O₃ Catalysts: Effects of Catalyst Preparation Method", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 71-5, 501-506, 1994.
- TAUSTER, S. J., FUNG, S. C. e GARTEN, R. L.; "Strong Metal-Suport Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂", **J. Am. Chem. Soc.**, 100-1, 170-175, 1978.
- TAUSTER, S. J., "Strong Metal-Support Interactions", **Acc. Chem. Res.**, 20-11, 389-394, 1987.
- TUREK, T., TRIMM, D. L. e CANT, N. W., "The Catalytic Hydrogenolysis of Esters to Alcohols", **Catal. Rev. -Sci. Eng.**, 36(4), 645-683, 1994.
- UENO, A., SUZUKI, H. e KOTERA, Y., **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, 79, 127, 1983.
- VANNICE, M. e SEN, B., "Metal-Suport Effects on the Intramolecular Selectivity of Crotonaldehyde Hydrogenation over Platinum", **J. Catal.**, 115, 65-78, 1989.
- VANNICE, M. A., "The Use of Metal-Suport Interactions to Selectively Activate Carbonyl Bonds", **J. Mol. Catal.**, 59, 165-177, 1990.
- VANNICE, M. A., "Hydrogenation of CO and Carbonyl Functional Groups", **Catal. Today**, 12, 255-267, 1992.
- VERBEEK, H. & SACHTLER, W. M. H., "The Study of the Alloys of Platinum and Tin by Chemisorption", **J. Catal.**, 42, 257-267, 1976.
- VLAIK, G., BART, J. C. J., CAVOGIOLO, W., FURESI, A., RAGAINI, V., CATTANIA SABBADINI, M. G. e BURATTINI, E., "EXAFS Characterization of Ru/Al₂O₃ Catalysts Using Synchrotron Radiation", **J. Catal.**, 107, 263-274, 1987.
- VÖESTE, T. e BUCHOLD, H., "Production of Fatty Alcohols from Fatty Acids", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 61-2, 350-352, 1984.

- WISMEIJER, A. A., KIEBOOM, A. P. G. e VAN BEKKUM, H., "Improved Activity and Selectivity in Carbon-Oxygen Double Bond Hydrogenation with Ru/TiO₂", **React. Kinect. Catal. Lett.**, 29-2, 311-316, 1985.
- WISMEIJER, A. A., KIEBOOM, A. P. G. e VAN BEKKUM, H., "Selectivity Hydrogenation of Citronellal to Citrinellol over Ru/TiO₂ as Compared to Ru/SiO₂", **Appl. Catal.**, 25, 181-189, 1986.
- WONG, W. C. e NOBE KEN, "Kinetics of NO Reduction with NH₃ on Chemical Mixed and Impregnated V₂O₅-TiO₂ Catalysts", **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 23-4, 564-568, 1984
- YOKOYAMA, T., SETOYAMA, T., FUJITA, N., NAKAJIMA, M. e MAKI, T., "Novel Direct Hydrogenation Process of Aromatic Carboxylic Acids to the Corresponding Aldehydes with Zirconia Catalyst", **Appl. Catal. A**, 88, 149-161, 1992.
- YOSHINO, K., KAJIWARA, Y., TAKAISHI, N., INAMOTO, Y., e TSUJI, J., "Hydrogenation of Carboxylic Acids by Rhenium-Osmium Bimetallic Catalyst", **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 67-1, 21-24, 1990.