

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

“HIDROGENAÇÃO SELETIVA DO CITRAL SOBRE
CATALISADORES SUPORTADOS DE Ru-Sn”

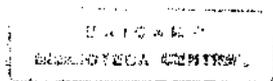
Autor: Adriana Maria da Silva

Orientador: Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Novembro/1999
Campinas – São Paulo
Brasil



UNIDADE BAE-FEQ
 N.º CHAMADA:
 UNICAMP
 Si38h
 V. Ex.
 TÓMBO BC/40865
 PREÇO 278/00
 C D
 PREÇO 811,00
 DATA 04/04/00
 N.º CPD

CM-00139674-7

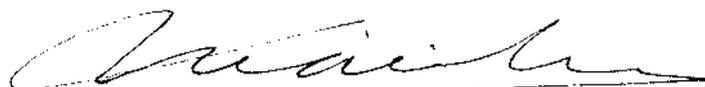
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38h Silva, Adriana Maria da
 Hidrogenação seletiva do citral sobre catalisadores suportados de Ru-Sn / Adriana Maria da Silva.-- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Mário de Jesus Mendes
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

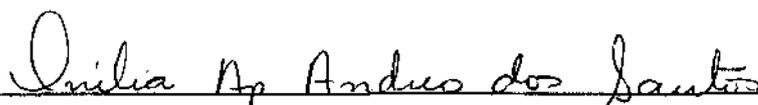
1. Hidrogenação. 2. Dióxido de titânio. 3. Estanho.
 4. RutênioI. I. Mendes, Mário de Jesus. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 29 de Novembro de 1999 pela banca examinadora constituída pelos professores doutrores:

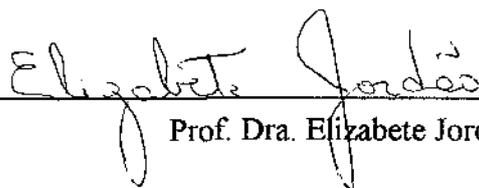


Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

Orientador

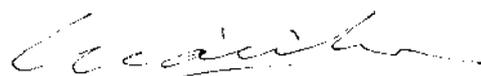


Prof. Dra. Onélia Aparecida Andreo dos Santos



Prof. Dra. Elizabete Jordão

Esta versão corresponde à redação final da dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Adriana Maria da Silva e aprovada pela banca examinadora em 29 de Novembro de 1999.



Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

Orientador

À minha mãe

Agradecimentos

Ao Prof. **Dr. Mário de Jesus Mendes** pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

À Prof. **Dra. Elizabete Jordão** pela prontidão e interesse dispensados ao longo deste período.

À Prof. **Dra. Onélia Aparecida Andreo do Santos** pela amizade e colaboração.

Ao Prof. **Dr. Antônio José Gomez Cobo** pela atenção sempre prestada.

Ao **Sandro P. Zela** pela dedicação demonstrada durante todo o tempo de desenvolvimento de tese.

Ao Prof. **Dr. Anuar Abras, do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais**, pela realização das análises de Espectroscopia Mössbauer que muito contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Ao **Juan Jose Quintana** pela ajuda e sugestões prestadas durante as análises de Quimissorção de O₂.

Aos amigos do LDPC, **Adler, Carla, Cleider, Gisele, Júlio, Zé Wilson e Valéria**, pela convivência sempre alegre e pelo estímulo. E, em particular, ao **Marco Fraga**, pelas grandes idéias.

Aos técnicos **Alexandre e Daniel** pela ajuda e simpatia.

À CAPES pelo auxílio financeiro na forma de bolsa.

Aos meus **amigos** pelos bons momentos.

A todas as pessoas que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| Lista de Tabelas | i |
| Lista de Figuras | ii |
| Resumo | iv |
| Abstract | v |
| Capítulo 1 – Introdução | 1 |
| Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica | 4 |
| 2.1 – Catalisadores Monometálicos | 5 |
| 2.2 – Efeito de Aditivos | 7 |
| 2.3 – Efeito do Suporte | 17 |
| Capítulo 3 – Preparação e Caracterização dos Catalisadores | 22 |
| 3.1 – Preparação dos Catalisadores | 22 |
| 3.1.1 – Materiais Empregados | 23 |
| 3.1.2 – Métodos de Preparação | 23 |
| a – Tratamento do Suporte | 23 |
| a. 1. Óxido de Titânio | 23 |
| a. 2. Óxido de Alumínio | 24 |
| b – Preparação dos Catalisadores Monometálicos | 24 |
| b.1 - Suportado em Óxido de Titânio | 24 |
| b.2 – Suportado em Óxido de Alumínio | 25 |
| c – Preparação dos Catalisadores Bimetálicos | 25 |
| c.1 - Suportados em Óxido de Titânio | 25 |
| c.2 - Suportados em Óxido de Alumínio | 26 |

| | |
|---|-----------|
| d – Calcinação dos Catalisadores | 27 |
| e – Redução dos Catalisadores | 27 |
| 3.2 – Caracterização dos Catalisadores | 29 |
| 3.2.1 – Fluorescência de Raios-X | 29 |
| 3.2.2 – Redução à Temperatura Programada | 30 |
| 3.2.2.1 – Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio | 32 |
| 3.2.2.2 – Catalisadores Suportados em Óxido de Alumínio | 34 |
| 3.2.3 – Quimissorção de Oxigênio | 35 |
| 3.2.4 – Espectroscopia Mössbauer | 36 |
| 3.3 – Testes Catalíticos | 41 |
| 3.3.1 – Metodologia Experimental | 41 |
| 3.4 – Análise Cromatográfica | 43 |
| 3.5 – Expressões Usadas para o Cálculo dos Resultados | 46 |
| 3.6 – Resultados dos Testes Catalíticos | 47 |
| 3.6.1 – Efeito do Suporte | 47 |
| 3.6.2 – Efeito do Promotor Sn | 49 |
| a. Catalisador Suportado em Óxido de Alumínio | 49 |
| b. Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio | 50 |
| Capítulo 4 – Discussão e Conclusões | 57 |
| 4.1 – Análise dos Perfis de TPR | 57 |
| 4.1.1 – Catalisadores Suportados em TiO ₂ | 57 |
| 4.1.2 – Catalisadores Suportados em Al ₂ O ₃ | 58 |
| 4.2 – Análise dos Resultados de Quimissorção de O ₂ e Espectroscopia Mössbauer | 59 |
| 4.3 – Resultados dos Testes Catalíticos | 61 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.1 – Efeito do Suporte | 61 |
| 4.3.2 – Efeito do Promotor Sn e do seu Conteúdo nos Catalisadores Suportados em TiO ₂ | 62 |
| 4.3.3 – Efeito da Temperatura de Redução em Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio | 64 |
| 4.4 – Comparação do Sistema Ru-Sn/TiO ₂ com os Sistemas Rh-Sn/TiO ₂ e Rh-Sn/SiO ₂ | 65 |
| 4.5 – Conclusões | 67 |
| Capítulo 5 – Referências Bibliográficas | 69 |

Lista de Tabelas

| Número | Título | Página |
|---------------|--|---------------|
| Tabela 2.1 | Efeito do suporte em catalisadores de Ru sobre a seletividade da reação de hidrogenação, em fase gasosa, da acroleína. | 20 |
| Tabela 3.1 | Catalisadores de Ru suportados em TiO ₂ e Al ₂ O ₃ . | 22 |
| Tabela 3.2 | Temperatura de redução dos catalisadores preparados. | 28 |
| Tabela 3.3 | Resultados de Fluorescência de Raios-X. | 29 |
| Tabela 3.4 | Resultados de Dipersão (catalisadores reduzidos a 250 °C) | 36 |
| Tabela 3.5 | Parâmetros Mössbauer dos compostos de Sn, medidos a -188 °C. | 40 |
| Tabela 3.6 | Resultados obtidos a partir da hidrogenação do citral com o uso de catalisadores suportados em Al ₂ O ₃ (6 horas de reação). | 55 |
| Tabela 3.7 | Resultados obtidos a partir da hidrogenação do citral com o uso de catalisadores suportados em TiO ₂ (6 horas de reação). | 55 |

Lista de Figuras

| Número | Título | Página |
|------------|---|--------|
| Figura 1.1 | Representação esquemática da molécula de citral. | 1 |
| Figura 1.2 | Esquema reacional da hidrogenação do citral. | 3 |
| Figura 2.1 | Mecanismo de reação de aldeídos α,β -insaturados (GALLEZOT e RICHARD, 1998). | 4 |
| Figura 2.2 | Influência da relação Sn/Ru sobre a seletividade a álcool cinâmico (\square) e geraniol e nerol (Δ). | 12 |
| Figura 2.3 | Ilustração do efeito do conteúdo de Sn sobre as taxas iniciais das reações de hidrogenação do cinamaldeído (\square) e citral (Δ). | 13 |
| Figura 2.4 | Modelo de interação metal suporte (SMSI), (\bullet) cátions Ti^{3+} e (\square) vagas de oxigênio, (VANNICE, 1992). | 18 |
| Figura 3.1 | Montagem esquemática experimental do TPR. | 31 |
| Figura 3.2 | Perfis de TPR dos catalisadores monometálicos suportados em TiO_2 . | 32 |
| Figura 3.3 | Perfis de TPR dos catalisadores bimetálicos suportados em TiO_2 . | 33 |
| Figura 3.4 | Perfis de TPR dos catalisadores suportados em Al_2O_3 . | 34 |
| Figura 3.5 | Representação de um espectro Mössbauer. | 37 |
| Figura 3.6 | Ilustração dos Espectros Mössbauer obtidos experimentalmente. | 38 |

| Número | Título | Página |
|--------------------|--|---------------|
| Figura 3.7 | Ilustração dos Espectros Mössbauer obtidos experimentalmente. | 39 |
| Figura 3.8 | Ilustração da aparelhagem experimental empregada nos testes catalíticos. | 42 |
| Figura 3.9 | Programação da temperatura usada nas análises cromatográficas. | 45 |
| Figura 3.10 | Cromatograma típico da análise dos produtos da hidrogenação do citral. | 45 |
| Figura 3.11 a 3.24 | se referem a resultados dos testes catalíticos obtidos em presença de diferentes catalisadores. | 48-54 |
| Figura 3.25 | Representação da seletividade aos álcoois nerol e geraniol de acordo com o teor de Sn nos catalisadores (6 horas de reação). | 56 |
| Figura 3.26 | Ilustração do efeito do teor de Sn sobre a atividade catalítica (6 horas de reação). | 56 |

RESUMO

Este trabalho é voltado ao estudo da reação de hidrogenação do citral em fase líquida, com o objetivo de se produzir seletivamente os álcoois insaturados geraniol e nerol, sobre catalisadores constituídos de Ru-Sn e suportados em TiO_2 ou Al_2O_3 . Sob esse aspecto foram considerados os seguintes parâmetros: a natureza do suporte; a presença de Sn; efeito do conteúdo de Sn e da temperatura de redução nos catalisadores suportados em TiO_2 .

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação. A carga nominal de Ru foi mantida constante para todas as amostras. O catalisador bimetálico suportado em Al_2O_3 foi preparado de modo a se obter a relação atômica $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Ru})$ igual a 0,7, sendo que no caso do sistema Ru-Sn/ TiO_2 essa razão variou entre 0,1 e 0,7.

Os catalisadores foram caracterizados, basicamente, por Fluorescência de Raios-X, Redução à Temperatura Programada, Quimissorção de O_2 e Espectroscopia Mössbauer.

Os resultados dos ensaios catalíticos mostraram que:- o uso da titânia como suporte conduz à formação seletiva de álcoois insaturados até mesmo para amostras reduzidas em baixas temperaturas, além de eliminar os produtos de reações secundárias; - o emprego da alumina como suporte não foi adequado para o fim em questão, levando à formação de produtos de reações indesejadas; - os sistemas catalíticos promovidos por Sn aumentaram a formação seletiva de geraniol e nerol, e por outro lado houve um decréscimo da atividade catalítica da reação; - os catalisadores suportados em TiO_2 reduzidos a $400\text{ }^\circ\text{C}$ foram mais seletivos à formação de geraniol e nerol, mas foram bem menos ativos do que as amostras tratadas a $250\text{ }^\circ\text{C}$.

Os resultados dos testes catalíticos juntamente com as técnicas de caracterização empregadas levaram a concluir que o efeito benéfico do Sn sobre a seletividade da reação é associado à presença de Sn na fase óxida, que é conhecido por ativar seletivamente a ligação C=O. A melhor seletividade exibida pelas amostras suportadas em TiO_2 quando reduzidas a 400 ° foi atribuído à formação das espécies TiO_x que migram do suporte para a superfície durante a redução propiciando a hidrogenação seletiva da ligação C=O. Além disso, as informações obtidas com esse trabalho indicam que há um efeito de natureza combinada entre Ru, Sn e TiO_2 .

ABSTRACT

The aim of this work is to study the selective hydrogenation of citral to geraniol and nerol over Ru-Sn based catalysts supported on TiO_2 or Al_2O_3 . Some aspects were focused, namely, support; addition of Sn; effect of Sn content and effect of reduction temperature on catalysts supported on TiO_2 . Furthermore, this work aims to get some information about Sn and TiO_2 interactions.

The catalysts were prepared by impregnation. The Ru load was kept constant for all samples. The alumina supported bimetallic catalyst was prepared at Sn/(Sn+Ru) atomic ratio of 0,7. This ratio was varied within 0,1 and 0,7 for the catalysts supported on TiO_2 .

Basically, X-Ray Fluorescence, Temperature Programmed Reduction, O_2 Chemisorption and Mössbauer Spectroscopy were used to characterise the samples.

Reaction results showed that: - unsaturated alcohols can be produced over TiO_2 supported catalysts even at low reduction temperature. Besides, by-products formation is impeded; - Al_2O_3 revealed not to be a suitable support as by-products are produced; - addition of Sn increased the selectivity but, on the other hand, catalytic activity was reduced; - catalysts supported on TiO_2 and reduced at 400 °C were more selective to geraniol and nerol but less active than the samples reduced at 250 °C.

Based on these results, it can be concluded that the promoting effect of Sn on the selectivity is associated with tin oxide presence. The good selectivity achieved with catalysts supported on TiO_2 and reduced at 400 °C is attributed to TiO_x species which can migrate to the metal surface along the activation step allowing the C=O selective hydrogenation. Moreover, the results suggest that there is a synergistic effect between Ru, Sn and TiO_2 .

1. Introdução

A síntese de inúmeros produtos, na indústria de química fina, particularmente no campo de aromatizantes, fragrâncias e farmacêuticos envolve a hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados, com o intuito de se produzir álcoois alílicos.

Contudo, em catálise heterogênea a obtenção de álcoois insaturados exige sistemas catalíticos mais elaborados, visto que a hidrogenação da ligação $C=C$ é termodinamicamente favorecida, apresentando uma energia de ligação de 615 kJ/mol enquanto que este valor para o grupo $C=O$ é de 715 kJ/mol.

Na literatura podem ser encontrado vários trabalhos abordando a hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados como a acroleína, o crotonaldeído, o aldeído cinâmico e o citral. Nesse contexto, a hidrogenação do citral, uma mistura de isômeros *cis* e *trans*, 62,5% geranial e 37,5% neral, se constitui num problema particularmente interessante, pois além de apresentar uma ligação $C=C$ conjugada com a $C=O$ possui ainda uma ligação $C=C$ isolada (Figura 1.1).

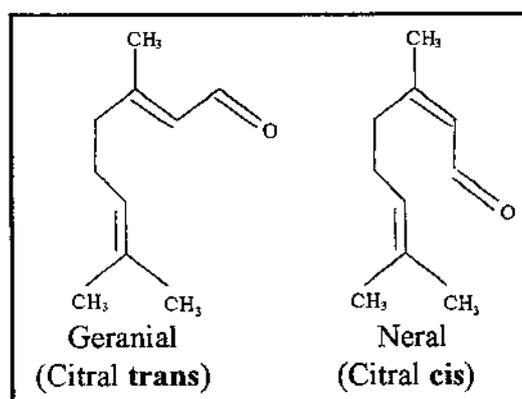


Figura 1.1 – Representação esquemática da molécula de citral.

Os produtos primários obtidos a partir da hidrogenação do citral são: citronelal, 3,7-dimetil-2-octenal e nerol ou geraniol, que podem ainda sofrer hidrogenações formando outros produtos como exibido pela Figura 1.2. Além desses produtos de hidrogenação, o citronelal pode ciclizar a isopulegol, que por sua vez pode ser hidrogenado a mentol.

Contudo, os produtos de interesse são os álcoois bi-insaturados nerol e geraniol dada a sua relevância em aplicações industriais. Pode-se citar, por exemplo, o seu emprego em perfumes de fragrâncias cítricas ou florais ou na indústria alimentícia, como aromatizantes. Mais recentemente, o geraniol tem sido pesquisado para o desenvolvimento de princípios ativos contra tumores malignos, como o câncer de pâncreas e de fígado, e tem se mostrado eficaz na redução da taxa de crescimento de células humanas cancerosas do pâncreas, BURKE *et al* (1997), e do fígado, KWAN *et al* (1992). Outra aplicabilidade desses álcoois está ligada à ação antibactericida contra a *Salmonella typhimurium*, uma bactéria patogênica causadora de infecções alimentares.

Dada a importância da produção seletiva de nerol e geraniol, este trabalho é voltado à hidrogenação do citral em fase líquida sobre catalisadores suportados de Ru. Serão investigados, com respeito à atividade e seletividade da reação, os seguintes fatores:

- efeito do suporte, Al₂O₃ ou TiO₂;
- efeito do promotor Sn e da variação do seu teor nos catalisadores suportados em óxido de titânio, para a razão atômica $\frac{\text{Sn}}{(\text{Sn} + \text{Ru})}$ abrangendo a faixa de 0,1 a 0,7;
- efeito da temperatura de redução, 250 e 400 °C somente para catalisadores suportados em óxido de titânio.

2. Revisão Bibliográfica

A hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados aos correspondentes álcoois insaturados se constitui em um tema muito interessante, e que é prontamente solucionado via o uso de quantidades estequiométricas de certos hidretos como LiAlH_4 ou NaBH_4 . Contudo, este processo engloba altos custos restringindo-se apenas à pesquisas laboratoriais ou à produção em pequena escala. Nas duas últimas décadas muitos esforços têm sido voltados aos sistemas catalíticos heterogêneos visando a redução preferencial do grupo carbonila em aldeídos α,β -insaturados considerando a sua viabilidade industrial, sendo o trabalho de ADAMS e GARVEY (1926) o pioneiro nesta área.

A reação de hidrogenação de um aldeído α,β -insaturado pode ser conduzida por vários caminhos originando diferentes produtos, os quais depende da posição em que o hidrogênio é adicionado. Como mostra a Figura 2.1, a formação do álcool insaturado é obtida por meio da adição de hidrogênio na posição 1,2, enquanto que o aldeído saturado é produzido pela adição 3,4. A adição na posição 1,4 geraria o enol, que isomeriza formando o aldeído saturado.

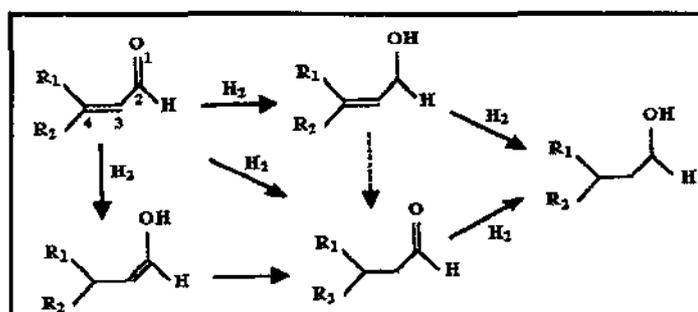


Figura 2.1 – Mecanismo de reação de aldeídos α,β -insaturados (GALLEZOT e RICHARD, 1998)

O esquema reacional ilustrado pode ainda ser complicado por ocorrência de reações laterais no metal ou no suporte como a formação de hidrocarbonetos resultantes da hidrogenólise da ligação C – O, como documentado por MARINELLI *et al* (1995), que observaram a formação de produtos de hidrogenólise, inclusive a baixas conversões, na

hidrogenação catalítica em fase gasosa da acroleína. Contudo, na literatura há poucos registros mencionando a formação de hidrocarbonetos para reações de hidrogenação realizadas em fase líquida.

2.1 – Catalisadores Monometálicos

Os catalisadores mais comumente utilizados em reações de hidrogenação são constituídos de Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Ni, Co e Pd, mas é sabido que a seletividade destes metais frente a ligação C=O é específica para cada metal. O Pd é muito ativo na hidrogenação do grupo olefinico, mas não o é com relação à carbonila. Os metais de transição da primeira linha da tabela periódica também são fracamente seletivos aos álcoois insaturados; Co e Ni são os mais ativos, mas as suas seletividades são prejudicadas por reações laterais. O Rh também é tido como não seletivo à redução da C=O. Nesse sentido, os metais considerados mais seletivos são o Ir e Os, seguidos de Pt e Ru, os quais apresentam seletividades intermediárias. De acordo com PONEC (1997) a ordem de atividade dos metais do grupo da platina com relação a redução da ligação carbonila obedece a Ir > Pt > Ru > Rh.

A seguir são apresentados alguns resultados empíricos de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados os quais evidenciam que a formação de álcool alílico sobre catalisadores monometálicos depende da natureza do metal.

KASPAR *et al* (1992) investigaram a hidrogenação da acroleína em fase gasosa sobre diferentes metais suportados em titânia. Embora o intuito principal desse trabalho tenha sido o de avaliar as interações metal-suporte, os autores concluíram que dentre os metais estudados a formação de álcoois insaturados foi maior em presença de Os e Ir, seguidos de Ru, o qual apresentou uma seletividade muito modesta, enquanto que o Rh se mostrou totalmente não seletivo frente a hidrogenação preferencial da carbonila.

GALVAGNO *et al* (1993a) e NERI *et al* (1994), estudaram a hidrogenação do citral em fase líquida, conduzida a 60 °C e 1 atm, sobre os sistemas catalíticos Ru/C e Pt/C,

e verificaram que a formação dos álcoois insaturados nerol e geraniol foi, para uma mesma conversão (30%), de apenas 35% com o Ru, ao passo que este valor atingiu 65 % em presença de Pt.

SATAGOPAN e CHANDALIA (1994) estudaram a hidrogenação do citral e do aldeído cinâmico empregando os catalisadores Pd/C e Pd/CaCO₃, e não observaram a formação de álcoois insaturados para nenhum dos casos estudados.

De fato, as seletividades específicas dos metais citados vem ao encontro com aquelas obtidas por GIROIR-FENDLER *et al* (1988). A partir da hidrogenação do cinamaldeído, a 60 °C e 40 atm, sobre os metais platinícos Ir, Pt, Ru, Rh e Pd suportados em carvão e grafite, os autores verificaram que a ordem das seletividades intrínsecas dos metais obedeceu a Ir > Pt > Ru > Rh > Pd. Analogamente, GALLEZOT e RICHARD (1998) estabeleceram que a ordem de seletividade a C=O, segundo resultados de hidrogenação do cinamaldeído, foi Os > Ir > Pt > Ru > Rh.

Conforme, DELBEQ e SAUTET (1995) essas variações de seletividades em direção à ligação carbonílica apresentadas entre os metais do grupo VIII podem ser explicadas em termos das diferenças da expansão radial das bandas *d*. Os autores propuseram, por meio de cálculos teóricos, que com um aumento da banda *d* as interações eletrônicas repulsivas com a ligação C=C se intensificam diminuindo a probabilidade de sua adsorção. Com efeito, a largura da banda *d* aumenta na série Pd < Pt < Ir, Os, coincidindo, assim, com os resultados obtidos experimentalmente.

Como pode ser observado a ordem de seletividade específica de cada metal à formação de álcoois alílicos coincide com a ordem de reatividade proposta para a hidrogenação da carbonila. Além disso, pode-se afirmar que a seletividade pode ser fundamentada na adsorção competitiva entre a ligação olefínica e carbonílica na superfície do metal. Assim, a formação de álcoois insaturados pode ser melhorada inibindo a hidrogenação da ligação olefínica ou favorecendo a hidrogenação da ligação carbonílica. O estudo das respectivas taxas de hidrogenação é essencial para a interpretação da seletividade da reação de hidrogenação do aldeído α,β -insaturado.

Embora os metais de transição apresentem seletividades intrínsecas à redução

preferencial da carbonila, em geral os catalisadores monometálicos não são sistemas adequados para esse fim. Desse modo, a seletividade de um metal de transição pode ser modificada pela presença de aditivos ou pela natureza do suporte, como será discutido detalhadamente nos **Itens 2.2 e 2.3**, respectivamente.

2.2 – Efeito de Aditivos

Entre os esforços realizados com o intuito de aprimorar a seletividade de catalisadores constituídos de metais platínicos, a adição de um segundo elemento tem se mostrado bastante eficaz para tal. A maioria das pesquisas à respeito da hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados são voltadas para catalisadores de metais do grupo VIII que têm suas atividades e seletividades modificadas por um metal mais eletropositivo. Entretanto, a natureza da associação entre os dois metais e o estado de valência do segundo metal são fatores um tanto polêmicos dada as dificuldades de caracterização. GALLEZOT e RICHARD (1998) classificaram os sistemas bimetálicos em três grupos:

1. Catalisadores onde os promotores bimetálicos são adicionados à fase líquida na qual o catalisador do grupo da platina se encontra em suspensão. Este processo resulta na formação de partículas bimetálicas, pois sob condições de hidrogenação os cátions metálicos podem ser reduzidos pelo hidrogênio dissociado na superfície das partículas metálicas.
2. Catalisadores envolvendo partículas bimetálicas, usualmente preparadas *ex situ*, em que os átomos metálicos eletropositivos estão associados aos átomos de maior potencial redox, geralmente metais do grupo VIII.
3. Catalisadores englobando espécies metálicas oxidadas na interface metal do grupo VIII e suporte, ou migração de óxidos do suporte para a superfície do metal após redução à altas temperaturas.

Conforme os pesquisadores, o efeito promotor de um segundo metal pode ser explicado através de dois mecanismos:

1. O metal mais eletropositivo atua como um ligante doador de elétrons, aumentando a densidade eletrônica do metal principal, favorecendo a hidrogenação da ligação carbonila.
2. O metal mais eletropositivo, ou espécies metálicas oxidadas, na superfície do metal do grupo VIII atua como sítios eletrofilicos ou de Lewis para a adsorção e ativação da ligação C=O via um par de elétrons do átomo de oxigênio.

Resumidamente, o primeiro mecanismo diminui a ativação da ligação C=C e o segundo aumenta a ativação da C=O. Contudo, o efeito do mecanismo 2 prevalece, visto que em quase todos os sistemas catalíticos metal-promotor estudados foi constatado um aumento notório nas taxas de hidrogenação da C=O.

A seguir são apresentados alguns trabalhos envolvendo sistemas bimetálicos na hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados.

BURCH (1981) apresentou um trabalho à respeito do estado médio de oxidação do Sn e suas interações com a Pt em catalisadores impregnados sobre alumina, caracterizados por meio da técnica de Redução à Temperatura Programada e quimissorção de H_2 . O conteúdo de Pt foi de 0,3% em peso para todas as amostras, e o de Sn variou entre 0,3 e 5%. O autor concluiu que a Pt catalisa a redução do Sn, embora o estado médio de oxidação do Sn, mesmo após redução a 423 °C, tenha sido Sn^{2+} , independente do tempo de redução ou do conteúdo de Sn. O estudo dos sistemas levou a concluir que o Sn interage com o suporte se estabilizando em Sn^{2+} , não sendo detectada a formação de ligas Pt-Sn. A presença de pequena quantidade de Sn no catalisador foi suficiente para ocasionar um acréscimo da dispersão, sendo que os maiores valores desta foram observados para amostras com maiores conteúdos de Sn, o que foi explicado em termos da prevenção da sinterização inicial de pequenas partículas de Pt. BURCH concluiu que as particularidades observadas no sistema se devem a mudanças nas propriedades eletrônicas das partículas de Pt como causa da interação de íons Sn^{2+} com o suporte, ou pela formação de uma solução sólida de Pt contendo um pequeno percentual de Sn metálico.

Outro estudo enfocando o estado médio de oxidação do Sn e suas interações com a Pt pode ser encontrado em LIESKE e VÓLTER (1984). Os catalisadores impregnados Pt-

Sn/Al₂O₃, previamente calcinados na temperatura de 500 °C, foram caracterizados por Redução à Temperatura Programada e quimissorção de O₂. O teor de Pt nas amostras foi de 0,5 e 1% em peso, sendo que para o Sn esses valores foram 0,3, 0,6, 1,2 e, excepcionalmente, 12% em peso. O perfil de TPR da amostra 1,2%Sn/Al₂O₃ exibiu dois picos de redução a aproximadamente 290 °C e 550 °C, indicando que o Sn se fixou na alumina em duas espécies diferentes, Sn²⁺ e Sn⁴⁺, com predominância da espécie Sn²⁺, estabilizada pela formação do complexo Sn-Al₂O₃ na superfície. Entretanto, o perfil de TPR da amostra 12%Sn/Al₂O₃ apresentou redução em temperaturas superiores a 550 °C, o que foi atribuído à espécies não estabilizadas pelo suporte, o que segundo os autores reflete a interferência do alto teor de Sn na capacidade de estabilização da alumina. Além dessas espécies foi verificado uma pequena parcela de Sn metálico. Para os catalisadores bimetalicos o Sn foi encontrado na forma metálica e oxidada a Sn²⁺, sendo que o perfil de TPR da amostra constituída de 0,5%Pt-1,2%Sn/Al₂O₃ ilustra um decréscimo na temperatura de redução ao redor de 200 °C com relação ao catalisador monometálico 1,2%Sn/Al₂O₃, indicando que a Pt catalisa a redução do Sn⁴⁺.

A quimissorção de O₂ das amostras estudadas se mostrou dependente do teor de Sn, ou seja, a adsorção de O₂ sofreu acréscimos com o aumento do conteúdo de Sn nos catalisadores. Tal comportamento foi explicado pela formação de uma liga bimetalica de Sn com a Pt. Finalmente, os pesquisadores concluíram que a redução de todo o Sn⁴⁺ é catalisada pela Pt, pois, possivelmente, a Pt e o Sn estariam em íntimo contato, provocado pela alta temperatura de calcinação (500 °C), o que resultaria nas espécies móveis de Pt⁴⁺ e/ou Sn⁴⁺, e que quando reduzidas formariam as ligas metálicas Pt-Sn circunvizinhas às espécies estabilizadas de Sn²⁺.

COQ *et al* (1991) investigaram a influência de um segundo metal (Sn, Pb, Sb, Ge ou Si) em catalisadores bimetalicos à base de Ru suportados em alumina, preparados por Reação à Superfície Controlada e reduzidos à 400 °C. As medidas de quimissorção de H₂ decresceram para amostras contendo Sn, e estes valores apresentaram algumas diferenças com relação ao tamanho de partículas de Ru, sendo que para partículas menores (ao redor de 1,05 nm) o efeito de envenenamento do Sn é bem mais pronunciado do que para as maiores (ao redor de 2,2 nm), sugerindo a ocupação preferencial dos átomos de Sn

que são introduzidos primeiro no sistema bimetálico. Este comportamento juntamente com dados de atividade e seletividade das reações de hidrogenação do benzeno e hidrogenólise de alcanos levaram os autores a propor que ocorre segregação topológica do Sn e, em menor extensão do Pb na superfície bimetálica, na qual o Sn ou Pb ocupariam os sítios de baixa coordenação, ou seja, cantos e arestas, deslocando o Ru para as faces planas. No caso do Ge, este se mostrou distribuir aleatoriamente sobre a superfície, sendo preferencialmente localizado em planos densos. Quanto ao Si e ao Sb, comportaram-se de modo intermediário visto que não interferiram na seletividade das reações estudadas, o que poderia ser interpretado como uma possível nucleação de Si ou Sb em “ilhas” na superfície.

VÁZQUEZ-ZAVALA *et al* (1998) publicaram um estudo de caracterização da estrutura e atividade catalítica de Pt-Sn suportado em Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂, no qual os catalisadores foram preparados por técnicas diferentes. A primeira série de catalisadores, denominada *modelo*, foi obtida via evaporação seqüencial, a outra série chamada *real*, foi preparada por impregnação sucessiva. Os catalisadores foram submetidos a dois tratamentos de calcinação a 500 °C, um após a impregnação da Pt e o outro após a impregnação do Sn. Os catalisadores foram em seguida reduzidos em H₂ a 400 °C por duas horas. Os pesquisadores usaram a reação de dehidrogenação do ciclohexano para a caracterização das amostras, e observaram que com o uso de Pt/Al₂O₃ a conversão total decresce rapidamente com o tempo, e para Pt-Sn/Al₂O₃ a atividade permaneceu praticamente constante. Contudo, para os sistemas suportados em SiO₂ ou TiO₂ a adição de Sn diminuiu drasticamente a atividade da reação comparada ao catalisador monometálico. Estes resultados foram atribuídos à formação de superfícies bimetálicas com diferentes composições químicas causadas por diferentes interações entre o suporte, SiO₂ ou TiO₂, e o precursor Sn. Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HREM) indicaram que o Sn ocasiona um decréscimo do tamanho de partículas, provocando uma melhor dispersão das partículas metálicas, e que a Pt e o Sn tendem a formar ligas Pt-Sn. Ainda, foi observado que as fases químicas detectadas diferiram entre catalisadores *modelo* e *real*. No caso do sistema *modelo* as fases encontradas foram Pt, Sn, PtSn, PtSn₄ e Pt₃Sn, para o sistema *real* estas fases foram Pt, Sn, PtSn e PtSn₂.

DESHPANDE *et al* (1990a) caracterizaram o sistema Ru-Sn-B/Al₂O₃, preparado via impregnação, fazendo uso dos métodos XPS, EDX, SIMS e XRD, concluindo, basicamente, que:

1. O Ru se encontrava na forma metálica e o Sn se apresentava em dois estados de oxidação diferentes, Sn²⁺ e Sn⁴⁺, além de uma pequena concentração de Sn metálico;
2. O Ru estaria presente formando dois tipos de sítios: Ru⁰ interagindo com Sn²⁺ ou Sn⁴⁺ via o oxigênio (Sn=O), ou uma liga do tipo Ru₃Sn₇, em pequenas concentrações na superfície;
3. O aumento da dispersão observado em presença do promotor foi atribuído ao Sn na forma óxida atuando como um espaçador dos sítios de Ru⁰.

De posse dessas conclusões, os autores, com o intuito de se obter maiores informações, usaram esse sistema na hidrogenação de ésteres de ácidos graxos e cinamaldeído (DESHPANDE *et al*, 1990b). Os resultados das reações catalíticas mostraram que o catalisador ataca preferencialmente a ligação carbonila do aldeído cinâmico e que os ésteres de ácidos graxos são hidrogenados a álcoois insaturados com alta seletividade. A influência de outros promotores como o Ge e o Pb sobre o Ru também foi avaliada, constatando-se que Sn foi mais ativo e seletivo a 1-hexadecanol, enquanto que Ge apresentou acentuada queda na atividade e seletividade comparado ao Sn, e Pb inibiu totalmente a atividade do catalisador. O estudo também abordou o efeito da razão Ru:Sn, sendo que os melhores valores de atividade e seletividade encontrados na hidrogenação de ácidos graxos foi com a razão de 1:1, e para a hidrogenação do metil-9-octadecenoato este valor foi de 1:2. A explicação fornecida considera que na razão 1:1 o número de sítios não seletivos a álcoois insaturados é grande e que na razão 1:2 o número de sítios seletivos à carbonila é maior em relação aos não seletivos. Assim sendo, os sítios seletivos são atribuídos a Ru metálico interagindo com sítios ácidos de Lewis, Sn²⁺ ou Sn⁴⁺, via o oxigênio (Sn=O), os quais atacam preferencialmente a ligação C=O do éster, facilitando a transferência de hidrogênio do sítio Ru-H adjacente.

O efeito da relação entre as quantidades de Sn e Ru sobre a seletividade a álcoois insaturados em reações de hidrogenação também foi questionada por GALVAGNO *et al*

(1993b). Nesse trabalho, o citral e o cinamaldeído foram hidrogenados em fase líquida na presença de Ru/C, obtido via impregnação líquida incipiente, e Ru/ Al₂O₃, preparado pela técnica de Reação à Superfície Controlada. Os catalisadores bimetálicos foram obtidos por co-impregnação, de forma que a carga metálica de Ru fosse constante e igual a 2%, e para o Sn estes valores se situaram na faixa de 0 a 2%.

Os resultados revelaram que a presença de Sn nos sistemas ocasiona uma supressão na hidrogenação da ligação C=C conjugada, promovendo a formação preferencial de álcoois insaturados. A seletividade a álcoois insaturados cresceu continuamente com o aumento do conteúdo de Sn nas amostras, atingindo um máximo para a razão Sn/(Ru+Sn) igual a 0,3 (Figura 2.2).

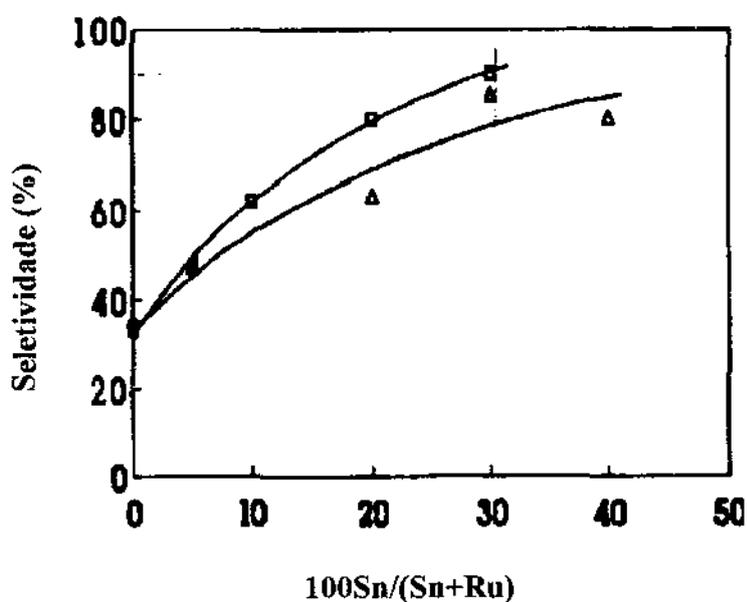


Figura 2.2 – Influência da relação Sn/Ru sobre a seletividade a álcool cinâmico (□) e geraniol e nerol (Δ).

Paralelamente a este aumento da atividade específica, houve um decréscimo contínuo da atividade catalítica global da reação pela diminuição do número de átomos de Ru na superfície, sendo que amostras com razões Sn/(Sn+Ru) maiores que 0,40 se mostraram completamente inativas, como pode ser visualizado pela Figura 2.3. Este efeito de envenenamento do Sn foi confirmado pelos dados de quimissorção de CO, que

diminuiu a medida em que o teor de Sn nos catalisadores foi aumentado atingindo valores desprezíveis para razões de Sn/(Sn+Ru) superiores a 0,40. O efeito benéfico associado ao aditivo sobre a atividade específica foi atribuído ao Sn na forma iônica, que polariza o grupo carbonila viabilizando a transferência de hidrogênio de um sítio Ru-H adjacente. De fato, dados de espectroscopia Mössbauer confirmaram a presença de Sn iônico no sistema e ausência de Sn metálico. Os autores afirmam, ainda, que o Sn exerce o mesmo papel na hidrogenação de ambos os substratos, cinamaldeído ou citral, visto que as variações na seletividade e atividade se comportaram de maneira similar.

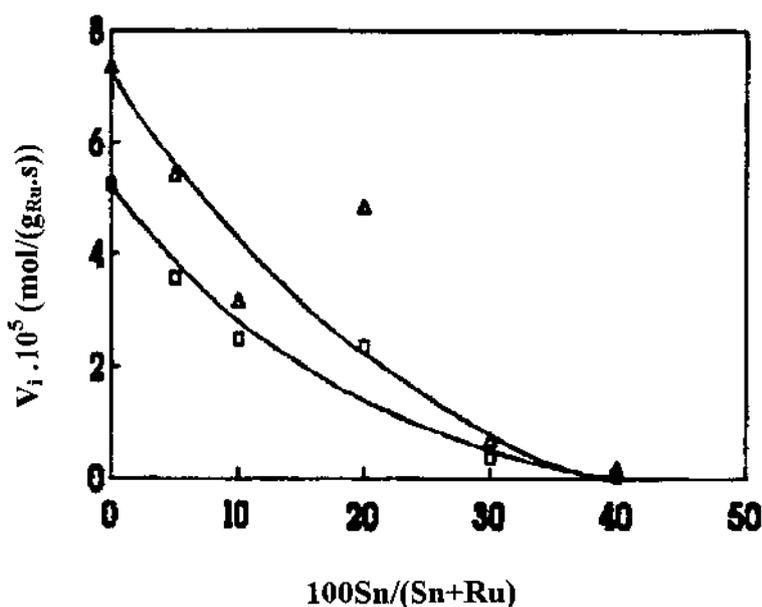


Figura 2.3 – Ilustração do efeito do conteúdo de Sn sobre as taxas iniciais das reações de hidrogenação do cinamaldeído (□) e citral (Δ).

NERI *et al* (1996) fizeram um estudo comparativo do desempenho de catalisadores constituídos de Ru suportado em Al₂O₃, promovido por Sn, Ge ou Pb, sobre as seletividades das reações de hidrogenação do citral e cinamaldeído a 60 °C e 1 atm. Os catalisadores foram preparados em duas séries diferentes, uma pelo uso da técnica de Reação à Superfície Controlada (CSR) e a outra pelo método de co-impregnação, sendo todas as amostras reduzidas a 250 °C. Com base nos dados de quimissorção de H₂ de catalisadores preparados via CSR, para os quais a razão H/Ru decresceu com a adição

de Sn, Ge e Pb, os autores concluíram que a adição de um segundo elemento conduz a um bloqueio dos sítios ativos de Ru. Contrariamente, para as amostras co-impregnadas, a adição de um segundo componente acarretou um aumento na razão H/Ru, o que foi atribuído a presença de Sn oxidado, o qual atua como um espaçador das partículas de Ru. Dentre os elementos estudados Sn foi o único a alterar drasticamente a distribuição de produto aumentando a seletividade aos álcoois insaturados. A formação seletiva de geraniol e nerol alcançou 75% a uma conversão de 50%, para a razão Sn/Ru igual a 0,47, sendo que estes valores foram praticamente idênticos para ambos os métodos de preparação utilizados. Curiosamente, é reportado um aumento na atividade catalítica com a presença de Sn, para ambas as séries estudadas, o que é atribuído a uma diminuição na força de adsorção de um dos componentes da reação.

Resultados de EXAFS juntamente com o aumento da dispersão observado, levaram os autores a afirmar que o Sn se encontrava, principalmente, na forma iônica, concordando com a idéia que a ativação preferencial da carbonila em aldeídos α,β -insaturados está associada com Sn oxidado. Adicionalmente, foi encontrado que a seletividade a nerol e geraniol se mantém constante para a faixa de dispersão estudada (0,05-0,9), evidenciando que a seletividade do citral não é influenciada pelo tamanho de partículas.

ENGLISH *et al* (1997a) estudaram a hidrogenação do crotonaldeído em fase líquida e gasosa, sobre catalisadores monometálicos de Pt/SiO₂ preparados por troca iônica, calcinados e reduzidos a 400 °C. Os catalisadores bimetálicos foram preparados por impregnação do segundo metal no catalisador calcinado e reduzido de forma que a razão atômica Pt:Promotor fosse de 4:1. Com respeito à seletividade aos álcoois insaturados, o comportamento dos catalisadores se mostrou independente do meio de reação. A adição de Ni, Co e Fe ao sistema Pt/SiO₂ apresentou um efeito benéfico tanto sobre a atividade como na seletividade. Este efeito positivo sobre a seletividade a álcool crotilico foi atribuído à existência de sítios polares na fase bimetálica favorecendo a interação com o grupo carbonila, aumentando sua taxa de hidrogenação. A adição de Sn, Ga e Ge aumentou a formação de álcool crotilico, mas diminuiu a atividade do catalisador. De acordo com os pesquisadores estes promotores estariam formando óxidos cataliticamente inativos

decorando parte da superfície da Pt, e por atuarem como sítios ácidos de Lewis ativariam a carbonila por meio de interações com o par de elétrons do oxigênio da carbonila, esclarecendo, assim, o aumento da seletividade observado. A presença de La, Bi e Sb não ocasionou mudanças no comportamento da seletividade.

MARINELLI *et al* (1995) abordaram a influência do promotor Sn em catalisadores de Pt suportados em SiO₂ sobre as seletividades das reações de hidrogenação, em fase gasosa, da acroleína, crotonaldeído, 3-metil crotonaldeído e metil vinil cetona. Os catalisadores, obtidos via impregnação, apresentavam teor de Pt de 5%, em peso, sendo que o segundo metal foi impregnado de modo a se obter a razão atômica Pt:Promotor de 4:1.

Com exceção da metil vinil cetona, a formação de álcoois insaturados aumentou significativamente com catalisadores promovidos por Sn, o que foi explicado em termos das espécies SnO_x que não foram reduzidas, as quais ativariam seletivamente a ligação C=O possibilitando sua hidrogenação.

FARIA (1998) *et al* investigaram a influência do Sn nos sistema Pt/C sobre a seletividade a álcoois insaturados a partir da hidrogenação do citral em fase líquida, 126 °C e 50 atm. Os catalisadores foram preparados por impregnação líquida incipiente, o teor metálico de Pt foi mantido em 1% em peso, variando-se a carga de Sn, de forma que as relações mássicas de Pt:Sn se situassem entre 4:1 e 1:2. Os perfis de TPR juntamente com dados de Difração de Raios-X apresentaram indicativos de interações entre os dois metais, o que foi confirmado pelos testes catalíticos. A seletividade aos álcoois bi-insaturados nerol e geraniol foi beneficiada pela presença de Sn nos sistemas catalíticos, a qual atingiu um ótimo de 74% a conversão de 29%, para a razão Pt:Sn igual a 2:1. Os autores observaram que apesar do Sn ser considerado um veneno, este produz um efeito acentuado na conversão até um valor limite de 50% da fase metálica, e atribuíram o efeito promotor do Sn sobre a seletividade às interações deste com a Pt promovendo a ativação preferencial da carbonila.

COUPÉ (1998) também pesquisou o efeito do Sn em catalisadores de Rh suportados em SiO₂ sobre a seletividade da hidrogenação do citral, 126 °C e 50 atm. Neste trabalho o autor empregou catalisadores com razão atômica Rh/Sn de 0,92, preparados por

meio de duas técnicas diferentes, Reação à Superfície Controlada e co-impregnação. Os catalisadores foram calcinados a 500 °C e reduzidos a 300 °C. O desempenho do Sn com relação a redução preferencial da carbonila foi excelente, sendo que para catalisadores co-impregnados a formação de nerol e geraniol chegou a alcançar 95% para uma conversão de 82%, o que foi atribuído a uma forte interação entre os metais na superfície da partícula. Um estudo similar da reação de hidrogenação do citral foi realizado por LOBÃO (1999). A autora empregou as mesmas condições de reação e o mesmo sistema catalítico usados por COUPÉ (1998), sendo que neste caso os catalisadores foram reduzidos diretamente a 400°C, sem o prévio tratamento de calcinação. Verificou-se que o Sn foi altamente seletivo à redução preferencial da carbonila, formando basicamente geraniol e nerol atingindo 97% a uma conversão de 50%. A autora também estudou os sistemas Pt-Fe/TiO₂ e Rh-Sn/TiO₂, co-impregnados em excesso de solvente. Para catalisadores constituídos de Pt/TiO₂, reduzido a 190 °C, a formação de nerol e geraniol foi 47% à conversão de 81%. Com a presença de Fe no sistema a seletividade aumentou expressivamente para 95% à conversão 98%, o que foi atribuído à formação de ligas Pt-Fe. Para o sistema Rh-Sn/TiO₂, reduzido a 400 °C, também foi observado o efeito benéfico do Sn, para o qual a redução seletiva da carbonila chegou a alcançar 88% a conversão de 100%. É conveniente ressaltar, que os catalisadores monometálicos de Rh, suportados tanto em TiO₂ como em SiO₂ foram totalmente não seletivos. De acordo com as informações obtidas, pode-se constatar claramente que o Sn, independente do suporte usado, induz a formação de compostos resultantes da hidrogenação preferencial da carbonila. Tal comportamento foi atribuído à existência de sítios de adsorção específicos para a hidrogenação da carbonila e eliminação completa dos sítios de adsorção da olefina diferentes daqueles presentes nos catalisadores monometálicos. Com efeito, dados de espectroscopia de Mössbauer e TPR confirmaram tal proposição.

Récentemente, KLUSOŇ e CERVENÝ (1997) publicaram uma revisão abordando o sistema Ru-Sn para a hidrogenação seletiva da carbonila em compostos α,β -insaturados, e concluíram, basicamente, que a formação de álcoois insaturados, beneficiada em presença de Sn, pode ser atribuída:

- à ocupação preferencial do Sn pelos sítios de baixa coordenação responsáveis pela hidrogenação da ligação olefínica;
- à modificação das propriedades eletrônicas do metal nobre por transferência de elétrons do Sn para os sítios ativos o que diminui a probabilidade de hidrogenação da ligação C=C;
- a Sn na forma iônica que interage com a ligação C=O promovendo sua hidrogenação pela transferência de hidrogênio de um sítio de Ru-H adjacente.

Os autores ainda ressaltam que apesar do decréscimo observado na atividade da reação devido a diminuição de átomos de Ru na superfície, o aumento da atividade específica de hidrogenação da carbonila indica que novos e mais ativos sítios são formados.

2.3 - Efeito do Suporte

TAUSTER *et al* (1978) investigaram as interações entre metal e suporte com metais do grupo VIII suportados em TiO₂. Os pesquisadores utilizaram catalisadores impregnados com Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt, todos com carga metálica de 2% em peso, reduzidos a duas temperaturas diferentes, 200 °C ou 500 °C. As análises de quimissorção de H₂ e CO indicaram que as amostras reduzidas a 500 °C perderam a capacidade de quimissorção, o que segundo dados de microscopia eletrônica não foi provocado pela aglomeração das partículas metálicas. Assim, tal incapacidade de quimissorver H₂ e CO apresentada pelas amostras reduzidas a 500 °C foi tomada como uma evidência de interação química entre o metal nobre e o suporte, ou seja, como forte interação metal suporte (SMSI), ocasionada pela redução em alta temperatura.

VANNICE e SEN (1989) estudaram a hidrogenação do crotonaldeído em fase gasosa sobre catalisadores de Pt suportados em SiO₂, η-Al₂O₃ e TiO₂ reduzidos a 200 °C ou 500 °C. Para os catalisadores reduzidos na temperatura mais baixa a formação de álcool crotilico foi pequena em ambos os suportes usados. Contudo, para catalisadores suportados em TiO₂, reduzidos a 500 °C, a seletividade em direção ao correspondente álcool insaturado foi beneficiada, o que estaria relacionado ao estado SMSI do sistema, no qual ativaría a

ligação carbonila por meio de sítios envolvendo subóxidos de titânia do tipo TiO_x (espécies Ti^{3+} ou Ti^{2+}), formados na interface metal-suporte durante a redução em alta temperatura. Com efeito a explicação concorda com dados de quimissorção de H_2 para a amostra Pt/ TiO_2 , reduzida a 500 °C, em que a razão H/Pt decresceu drasticamente, devido a cobertura dos sítios de Pt pela migração de espécies TiO_x do suporte. O efeito benéfico sobre a seletividade apresentado por essa amostra foi atribuído à adsorção e ativação da ligação C=O em sítios criados pela eliminação de átomos de oxigênio do suporte, devido a alta temperatura de redução, resultando em uma superfície com vagas de oxigênio (“oxygen vacancies”). De qualquer forma, o uso da titânia como suporte resultou em um significativo aumento da formação de álcool crotilico até mesmo para amostras reduzidas em baixa temperatura. Ainda com o emprego desse mesmo sistema, VANNICE (1990) constatou que, de fato, a titânia conduz o caminho de reação em direção à formação de álcoois insaturados, sendo que os catalisadores reduzidos a altas temperaturas apresentam um decréscimo da atividade global da reação, mas um acréscimo notável da seletividade. Conforme a Figura 2.4 o autor sugeriu que a molécula de crotonaldeído provavelmente adsorve na Pt através da ligação C=C como espécie di- σ -adsorvida, na interface metal-suporte, o que confere um amplo movimento ao oxigênio da ligação carbonila, permitindo sua interação com sítios TiO_x da superfície, ativando a ligação C=O que é mais facilmente hidrogenada com o hidrogênio adsorvido na superfície da Pt.

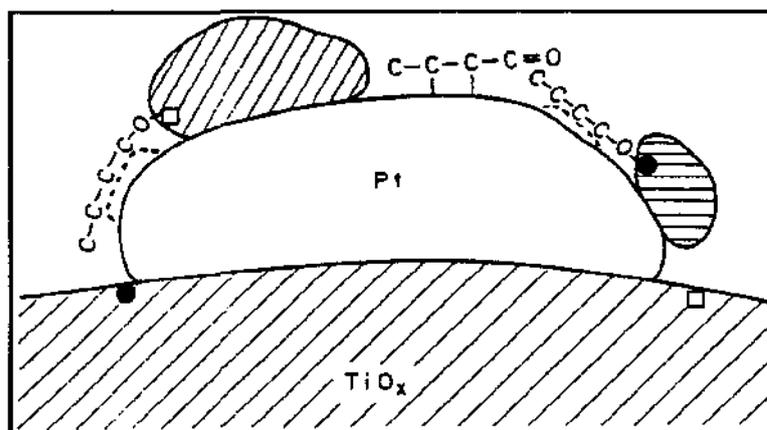


Figura 2.4 – Modelo de interação metal suporte (SMSI), (●) cátions Ti^{3+} e (□) vagas de oxigênio, (VANNICE, 1992).

WISMEIJER *et al* (1986), investigaram a relação da seletividade da reação de hidrogenação do citronelal em fase líquida, 30 °C e 1 atm, com a natureza do suporte, empregando catalisadores impregnados de Ru suportado em TiO₂ ou SiO₂. Os autores constataram que catalisadores suportados em TiO₂, quando reduzidos a altas temperaturas, conduzem à formação seletiva de produtos resultantes da hidrogenação da C=O, o que não foi observado com o uso de SiO₂. Os pesquisadores concluíram que este aumento da seletividade foi causado pelo fenômeno de “spillover” de hidrogênio, devido a um melhor contato de Ru com o suporte.

MILONE *et al* (1999) também analisaram o papel exercido pelo suporte na hidrogenação do citronelal, 60 °C e 1 atm, com Ru suportado em SiO₂ ou C. Os catalisadores foram obtidos via impregnação líquida incipiente de forma que a carga de Ru fosse de 2% em peso. Os resultados se mostraram altamente dependentes da área superficial e da natureza do suporte, sendo observado que a diminuição da área superficial da SiO₂ acarreta em um decréscimo da formação de isopulegol, direcionando a seletividade ao isômero de cadeia aberta citronelol, o que segundo os autores se deve à diminuição do número de sítios ácidos. Logo, tal comportamento sugere a possibilidade de modificar o curso da reação por mudanças na acidez do suporte. A isomerização sobre Ru/C foi pequena, levando-se em conta que este é mais básico em relação a SiO₂.

KASPAR *et al* (1992) publicaram um estudo abordando a influência da temperatura de redução sobre a seletividade da reação de hidrogenação do crotonaldeído, em fase gasosa. Os catalisadores de Rh, Ru, Os e Ir suportados em TiO₂ foram obtidos via impregnação líquida incipiente, e reduzidos a 200 °C ou 500 °C. Para catalisadores reduzidos na temperatura mais baixa somente Os e Ir apresentaram a formação de álcoois insaturados, enquanto que para aquelas amostras reduzidas a 500 °C houve um significativo aumento da redução preferencial da carbonila para todos os metais estudados, com exceção do Rh que se mostrou totalmente não seletivo. Este ganho de seletividade foi explicado em termos da forte interação metal suporte (SMSI) que se caracteriza pelo recobrimento das partículas metálicas por subóxidos de titânia TiO_x, induzidos pela alta temperatura de redução, gerando novos sítios catalíticos seletivos a hidrogenação do grupo carbonila.

COQ *et al* (1993a) pesquisaram a seletividade da reação de hidrogenação da

acroleína, em fase gasosa, sobre Ru, Ir, Pt, Ni e Co suportados em γ -Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂ e grafite. O efeito da natureza do suporte na hidrogenação seletiva da acroleína pode ser observado na Tabela 2.1. O catalisador Ru/TiO₂ foi mais seletivo à redução preferencial da carbonila quando reduzido em alta temperatura, 550 °C, do que quando reduzido a 250°C. Conforme já observado por outros autores, isso ocorreu como causa do estado especial em que o suporte TiO₂ se encontrava, ou seja, ao SMSI, em que subóxidos de titânia migram do suporte para a superfície das partículas metálicas, favorecendo a ativação preferencial da ligação C=O e posterior hidrogenação. Entretanto a maior seletividade em direção a álcool alílico foi obtida com Ru/ZrO₂ reduzido a 350 °C, o que segundo os pesquisadores pode ser atribuído à formação de uma fase bimetálica do tipo Ru_{1-x}Zr_x que ativaria a ligação carbonílica favorecendo a formação de álcool insaturado. De maneira análoga, COQ *et al* (1993b) investigando a hidrogenação do cinamaldeído em fase líquida, 110 °C e 45 atm, concluíram que, de fato, a formação de álcoois alílicos é favorecida sobre catalisadores de Ru suportados em TiO₂ ou ZrO₂ quando reduzidos em temperatura alta, 550 °C, como causa da forte interação metal suporte, SMSI.

Tabela 2.1 – Efeito do suporte em catalisadores de Ru sobre a seletividade da reação de hidrogenação, em fase gasosa, da acroleína.

| Catalisador | T_{Redução} (°C) | Conversão (%) | Álcool Insaturado (%) |
|--|---|--------------------------------|--|
| 1,1%Ru/Al ₂ O ₃ | 350 | 0,7 | 31,4 |
| 1,10%Ru/Al ₂ O ₃ | 350 | 0,42 | 45,2 |
| 1,1%Ru/TiO ₂ (LTR) | 250 | 0,87 | 10,9 |
| 1,1%Ru/TiO ₂ (HTR) | 550 | 0,62 | 37,7 |
| 1,3%Ru/SiO ₂ | 350 | 0,70 | 57,1 |
| 1,2%Ru/ZrO ₂ | 350 | 0,74 | 74,3 |
| 1,2%Ru/grafite | 350 | 0,60 | 3,3 |

Dando continuidade as pesquisas à respeito da interação metal suporte, SILVA *et al* (1997) abordaram este efeito sobre a seletividade da reação de hidrogenação do aldeído cinâmico em fase líquida, a 60 °C e 40 atm. A maior seletividade, 87%, ao correspondente álcool insaturado foi observado com o catalisador de Pt/TiO₂ reduzido a 190 °C, enquanto que para Pt/C este valor foi de apenas 32%. Embora a temperatura de redução destes catalisadores (190 °C) seja inferior àquelas nas quais se observa a ocorrência do efeito SMSI, os autores sugeriram que espécies subestequiométricas de titânia (TiO_x) são formadas durante a redução do catalisador o que explicaria a alta seletividade exibida por tais amostras, visto que as espécies TiO_x são capazes de interagir com o átomo de oxigênio da ligação C=O, resultando em sua hidrogenação preferencial.

ENGLISH *et al* (1997b) avaliaram o efeito da natureza do suporte, SiO₂ ou TiO₂, sobre a seletividade à álcoois insaturados a partir da hidrogenação do crotonaldeído em fase gasosa. Os catalisadores de Pt/SiO₂ foram reduzidos a 400 e a 800 °C, e os de Pt/ TiO₂ foram submetidos a três tratamentos de redução diferentes, 200, 500 °C e a um ciclo oxidação-redução (redução a 500 °C (2h), calcinação a 400 °C (2h) e re-redução a 200 °C (1h)). Os autores observaram que os catalisadores de Pt suportada em SiO₂ e TiO₂, quando reduzidos em baixa temperatura apresentaram comportamentos similares de atividade e seletividade. Entretanto, catalisadores de Pt/ TiO₂ quando reduzidos em altas temperaturas propiciam a formação de álcool alílico, o que novamente é atribuído ao estado SMSI, no qual a presença de cátions de Ti acentua a interação do catalisador com a ligação C=O da molécula de crotonaldeído favorecendo sua hidrogenação. Estes resultados vem mais uma vez confirmar o papel benéfico exercido pelo uso da TiO₂ como suporte para a produção seletiva de álcoois alílicos.

3 - Preparação e Caracterização dos Catalisadores

3.1 – Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores empregados neste trabalho foram obtidos pelo método de impregnação e co-impregnação dada a facilidade de manipulação ao longo do processo de preparação, por um lado e, por outro, devido ao excelente desempenho exibido por esses catalisadores na hidrogenação seletiva de compostos polifuncionais. Como exemplo, pode-se citar o catalisador Pt-Fe/TiO₂ usado por SILVA (1995) na hidrogenação do aldeído cinâmico, o catalisador Ru-Sn/TiO₂ empregado por SANTOS (1999) na hidrogenação do ácido oleico, ou ainda o sistema catalítico Rh-Sn/TiO₂ usado por LOBÃO (1999) na hidrogenação do Citral.

A Tabela 3.1 apresenta os catalisadores, preparados neste trabalho, constituídos de Ru suportados em TiO₂ ou Al₂O₃.

Tabela 3.1 – Catalisadores de Ru suportados em TiO₂ e Al₂O₃.

| Catalisador | Razão Atômica |
|--|------------------------|
| | $\frac{Sn}{(Sn + Ru)}$ |
| 2%Ru/TiO ₂ | 0 |
| 2%Ru-0,3%Sn/TiO ₂ | 0,1 |
| 2%Ru-0,6%Sn/TiO ₂ | 0,2 |
| 2%Ru-1,2%Sn/TiO ₂ | 0,3 |
| 2%Ru-2,4%Sn/TiO ₂ | 0,5 |
| 2%Ru-4,7%Sn/TiO ₂ | 0,7 |
| 2%Ru/Al ₂ O ₃ | 0 |
| 2%Ru-4,7%Sn/Al ₂ O ₃ | 0,7 |

3.1.1 – Materiais Empregados

Os precursores metálicos utilizados na preparação dos catalisadores foram:

- Cloreto de Rutênio (III) hidratado, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, contendo 0,5 moles de água de hidratação por mol de cloreto de rutênio anidro, fornecido pela Aldrich;
- Cloreto de Estanho (II) hidratado, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, da Reagen;

Os óxidos empregados como suporte na preparação dos catalisadores foram:

- Dióxido de Titânio, com percentual de anatásio maior que 99%, adquirido da Fluka;
- Óxido de Alumínio ácido tipo 504 C, da Fluka.

O solvente empregado para a dissolução dos sais metálicos, na etapa de impregnação, foi o etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), grau de pureza maior que 99% da Merck.

3.1.2 – Métodos de Preparação

a. Tratamento do Suporte

a.1. Óxido de Titânio

O óxido de titânio, antes de ser usado como suporte, foi triturado em graal, e, por se tratar de um material higroscópico, foi previamente seco em estufa a 120 °C por 1 hora, depois classificado em peneiras com diâmetro de 250 e 400 mesh. O material utilizado foi o retido na peneira de diâmetro de 400 mesh, cujo tamanho médio de partícula era de 0,045 mm.

Antes da impregnação dos sais metálicos, o suporte foi tratado em atmosfera de argônio (Ar) a 500 °C durante 4 horas, para eliminar contaminantes orgânicos adsorvidos durante o processo de fabricação (SILVA, 1995); a temperatura de 500 °C foi atingida com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, empregando-se uma vazão de gás de 40 mL/min.

a.2. Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio, para ser usado como suporte nos catalisadores impregnados, foi classificado em peneiras com diâmetro de 250 e 400 mesh com o intuito de se obter partículas com diâmetro médio de 0,045 mm, como no caso do óxido de titânio descrito anteriormente.

A alumina peneirada foi tratada termicamente em fluxo de argônio a 500 °C por 4 horas para remoção superficial de impurezas; a velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min, e a vazão de gás utilizada de 40 mL/min.

b. Preparação dos Catalisadores Monometálicos

b.1 Suportado em Óxido de Titânio

O catalisador Ru/TiO₂ foi preparado com carga metálica nominal de 2% em peso (Tabela 3.1). Deste modo, pesou-se 5 gramas de óxido de titânio tratado, como descrito no item anterior, e transferido para um balão com capacidade de 1000 mL, que se adapta a um sistema esmerilhado de um evaporador rotatório. A amostra foi umedecida com 4,8 mL de água deionizada para que o suporte aderisse à parede do vidro na forma de uma pasta, e, a esta foi adicionada uma solução contendo 0,2366 grama de cloreto de rutênio (III) hidratado previamente dissolvido em 3,5 mL de etanol absoluto. A massa de precursor de rutênio foi calculada de modo a atender a carga nominal estipulada, e o volume de solvente foi determinado segundo o volume de poros do suporte óxido de titânio que é de aproximadamente 0,7001mL/g, tal como obtido pelo método de porosimetria de mercúrio e confirmado pela técnica do ponto úmido. Após a adição da solução etanólica, a suspensão foi mantida em rotação constante por 15 horas, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte na temperatura ambiente. Decorrido o tempo de impregnação, o excesso de solvente foi eliminado por evaporação a vácuo juntamente com o aumento da temperatura do sistema para 60 °C. O balão contendo o catalisador foi removido para uma

estufa a 120 °C, onde permaneceu por 15 horas para secagem em ar, obtendo-se assim o precursor hidratado. Em seguida os catalisadores foram secos em fluxo de argônio por mais 15 horas a 120 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e vazão de gás de 20 mL/min.

b.2 Suportado em Óxido de Alumínio

A preparação do catalisador Ru/Al₂O₃ foi realizada segundo a carga nominal de 2% em peso (Tabela 3.1), para comparar o efeito do suporte nas reações de hidrogenação do citral. Neste caso, foram tomados 10 gramas de óxido de alumínio tratado, como já descrito, e transferidos para o balão do rotaevaporador. O suporte foi umedecido com 9,5 mL de água deionizada para a formação de uma pasta aderente à parede do vidro. Em seguida, adicionou-se ao balão 0,4760 grama de cloreto de rutênio (III) hidratado dissolvido em 8,5 mL de etanol absoluto. A massa do sal precursor foi determinada conforme a carga metálica nominal e o volume de etanol foi usado conforme o volume de poros do óxido de alumina, 0,85 mL/g, o qual foi obtido pelo método do ponto úmido. Após a adição da solução etanólica contendo o sal precursor de rutênio, o balão foi mantido em rotação constante por 15 horas. Terminado o tempo de impregnação, o solvente foi eliminado por rotação a vácuo na temperatura de 60 °C, e transferido para uma estufa a 120 °C para secagem em ar por 15 horas. E em seguida foram secos em atmosfera de argônio, também pelo tempo de 15 horas, a 120 °C, a qual foi atingida com o emprego de uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A vazão de argônio utilizada foi de 20 mL/min.

c. Preparação dos Catalisadores Bimetálicos

c.1 Suportados em Óxido de Titânio

Para preparar os catalisadores bimetálicos Ru-Sn/TiO₂ com as cargas nominais de 2% de rutênio e 0,3% de estanho (Tabela 3.1), foram colocados 10 gramas do óxido de

titânio tratado no balão do evaporador rotatório, e umedecidos com 9,5 mL de água deionizada com o intuito de formar uma pasta, como já relatado. As soluções alcóolicas contendo os sais precursores foram preparadas separadamente. A solução contendo o cloreto de rutênio (III) hidratado foi obtida dissolvendo-se 0,4607 grama de sal precursor em 4 mL de etanol absoluto. Similarmente, preparou-se a solução etanólica de cloreto de estanho (II), dissolvendo-se 0,0677 grama de sal precursor em 3 mL de etanol. As massas dos sais precursores foram calculadas de acordo com as cargas metálicas nominais. A carga metálica de estanho foi calculada conhecendo-se a carga metálica de rutênio e a razão Sn:Ru igual a 0,13.

A solução alcóolica contendo o sal de estanho foi misturada à de rutênio, com leve agitação para a obtenção de uma fase líquida homogênea. O volume de etanol usado para diluir separadamente os sais precursores de rutênio e de estanho foi calculado para que o volume final da mistura fosse de 7 mL, conforme o volume de poros estimado para a titânia. A solução resultante dos precursores cloreto foi adicionada ao balão contendo o suporte umedecido com água deionizada. As demais etapas procederam como na preparação dos catalisadores monometálicos.

Conforme a Tabela 3.1, foram preparados mais quatro catalisadores bimetálicos Ru-Sn/TiO₂, nos quais a carga nominal de rutênio foi mantida constante, 2% em peso, variando-se apenas a carga nominal de estanho, cuja preparação procedeu de forma idêntica à do catalisador bimetálico descrito acima, considerando apenas que a massa dos sais precursores de rutênio e estanho foram calculadas de maneira a atender a carga metálica nominal, previamente especificada para cada catalisador.

c.2. Suportado em Óxido de Alumínio

Para a preparação do catalisador bimetálico suportado em alumina (Tabela 3.1), introduziu-se 8,8100 gramas de óxido de alumínio num balão de 1000 mL de um evaporador rotatório e umedecidos com 8,4 mL de água deionizada, formando, assim, uma pasta. Tal como na preparação dos catalisadores suportados em óxido de

titânio, as soluções alcóolicas dos sais precursores de rutênio e estanho foram preparadas separadamente. A solução alcóolica contendo o cloreto de rutênio (III) foi preparada dissolvendo 0,4403 grama do sal precursor em 4,0 mL de etanol. A massa do sal precursor de rutênio foi calculada com base na carga metálica nominal, 2% em peso, estipulada para o catalisador. De modo análogo, foi obtida a solução de cloreto de estanho (II), dissolvendo-se 0,8442 grama de precursor em 3,5 mL de etanol, cuja massa foi calculada com o objetivo de atender a carga nominal de estanho no catalisador.

d. Calcinação dos Catalisadores

O catalisador após a etapa de secagem foi submetido a um tratamento térmico em atmosfera oxidante de ar sintético para a obtenção do precursor na forma de óxidos metálicos.

Para a calcinação, o catalisador foi colocado em uma célula de vidro pirex ou uma de quartzo, no caso de temperaturas elevadas ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esta célula foi inserida em um forno cilíndrico conectado a um programador de temperatura, onde foram estabelecidas as condições do tratamento. A alimentação de ar sintético se deu pela parte inferior da célula com uma vazão de 50 mL/min. Para os catalisadores suportados em titânia, a temperatura de calcinação foi de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, e, para os catalisadores suportados em alumina a temperatura empregada foi de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para ambos os casos, o tempo de calcinação foi de 4 horas e a taxa de aquecimento usada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A temperatura de calcinação foi determinada por SANTOS (1999) tomando como base o perfil termogravimétrico (TGA) de perda de massa em atmosfera oxidante (ar sintético) ou em atmosfera de gás inerte (nitrogênio) para cada catalisador.

e. Redução dos Catalisadores

A redução do catalisador é realizada com a finalidade de se obter o elemento ativo

em seu estado metálico, pois é nesta forma que exerce sua função hydrogenante/deshydrogenante. A ativação dos precursores óxidos sob fluxo de H₂ conduz a formação destas fases ativas. Portanto, os catalisadores calcinados foram submetidos a uma redução em atmosfera de hidrogênio diluído em N₂.

Tabela 3.2 – Temperatura de redução dos catalisadores preparados.

| Catalisador | Razão Atômica | Temperatura de Redução (°C) |
|--|------------------------|--------------------------------|
| | $\frac{Sn}{(Sn + Ru)}$ | |
| 2%Ru/TiO ₂ | 0 | 250 |
| | | 400 |
| 2%Ru-0,3%Sn/TiO ₂ | 0,1 | 250 |
| | | 400 |
| 2%Ru-0,6%Sn/TiO ₂ | 0,2 | 250 |
| | | 400 |
| 2%Ru-1,2%Sn/TiO ₂ | 0,3 | 250 |
| | | 400 |
| 2%Ru-2,4%Sn/TiO ₂ | 0,5 | 250 |
| | | 400 |
| 2%Ru-4,7%Sn/TiO ₂ | 0,7 | 250 |
| | | 400 |
| 2%Ru/Al ₂ O ₃ | 0 | 400 |
| 2%Ru-4,7%Sn/Al ₂ O ₃ | 0,7 | 400 |

Os catalisadores suportados em óxido de titânio foram reduzidos a duas temperaturas distintas, a 250 °C e a 400 °C (Tabela 3.2). Estes valores, estão em parte baseados nos testes de Redução à Temperatura Programada (TPR) apresentados no **item 3.2.2**. Por outro lado, estes valores foram também escolhidos para se observar o efeito da interação metal suporte.

3.2 – Caracterização dos Catalisadores

3.2.1 – Fluorescência de Raios-X

A fluorescência de raios-X (XRF), ou emissão, é uma técnica amplamente empregada para identificação qualitativa de elementos com número atômico maior que o do oxigênio (>8), e para análises semi-quantitativa e quantitativa de elementos. O princípio da técnica se baseia na absorção de raios-X que gera íons eletronicamente excitados, os quais após um breve período, retornam a seu estado normal por transições envolvendo elétrons do maior nível de energia, acompanhados pela emissão de radiação-X (fluorescência).

A aplicação da técnica de fluorescência de raios-X (XRF) foi realizada com o intuito de se determinar o teor real de metal presente nas amostras, possibilitando a comparação destes valores com aquele sugerido pela carga nominal em peso, permitindo uma estimativa da eficiência do método de preparação dos catalisadores. Por este aspecto, conforme os dados da Tabela 3.3, pode-se afirmar que o método de impregnação foi eficiente quanto à obtenção da carga metálica desejada.

A quantificação de rutênio e estanho nas amostras foi obtida por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios-X, **Spectrace 5000 Tracor X-Ray**. A tensão e corrente do tubo empregadas na análise foram, respectivamente, 49 kV e 0,20 mA.

Tabela 3.3 – Resultados de Fluorescência de Raios-X de amostras calcinadas a 400 °C em atmosfera oxidante de ar sintético.

| Catalisador | Carga metálica (% em peso) | | | |
|------------------------|----------------------------|-----|--------------------------------|-----|
| | Nominal | | Fluorescência de Raios-X (XRF) | |
| | Ru | Sn | Ru | Sn |
| Ru/TiO ₂ | 2 | 0 | 2,1 | 0 |
| Ru-Sn/TiO ₂ | 2 | 4,7 | 2,3 | 5,2 |

3.2.2 – Redução à Temperatura Programada (TPR)

O método de redução à temperatura programada (TPR) é empregado para a caracterização físico-química de sólidos, sendo que independe de qualquer outra propriedade específica do material analisado, além de sua redutibilidade. A técnica consiste em colocar o material sólido em contato com uma mistura de gás redutor (nitrogênio ou argônio contendo um pequeno volume percentual de hidrogênio) e provocar um aumento linear de temperatura. Inicialmente tem-se a mistura gasosa passando através da amostra a temperatura ambiente até atingir a temperatura na qual o catalisador começa a ser reduzido. A taxa de redução é continuamente acompanhada pela medida da composição do gás efluente do reator. Quando a redução termina, a concentração de hidrogênio no gás redutor retorna a seu valor normal, formando-se, assim, um pico de consumo de hidrogênio, caracterizando a redução de alguma espécie metálica presente no catalisador.

Um perfil de redução é constituído de um ou mais picos, dependendo do sólido analisado. A análise de um perfil de TPR envolve a posição e a área de cada pico. A posição do pico está relacionada com o estado químico da espécie presente, ao passo que a área fornece o consumo de hidrogênio, o que torna viável o cálculo do grau de redução, e, conseqüentemente, o estado médio de oxidação do material sólido.

A análise de um perfil de TPR de um catalisador bimetálico é feita relacionando-a com a do catalisador monometálico. Em geral, um deslocamento da temperatura de redução pode ser indício de algum tipo de interação metal-metal.

A montagem esquemática experimental empregada nos testes de TPR está representada na Figura 3.1, e é composta por:

- Um reator de quartzo, na forma de tubo em U;
- Um forno elétrico;
- Um programador linear de temperatura;
- Um detector de condutividade térmica;
- Um cilindro contendo a mistura redutora, 98% N₂ e 2%H₂;

- Um cilindro de gás inerte de referência, N_2 ;
- Um leito de peneira molecular 5A, para a remoção da água formada durante a redução;
- Um fluxímetro de filme para leitura da vazão gasosa;
- Um par de termopares para medir e controlar a temperatura do leito catalítico.

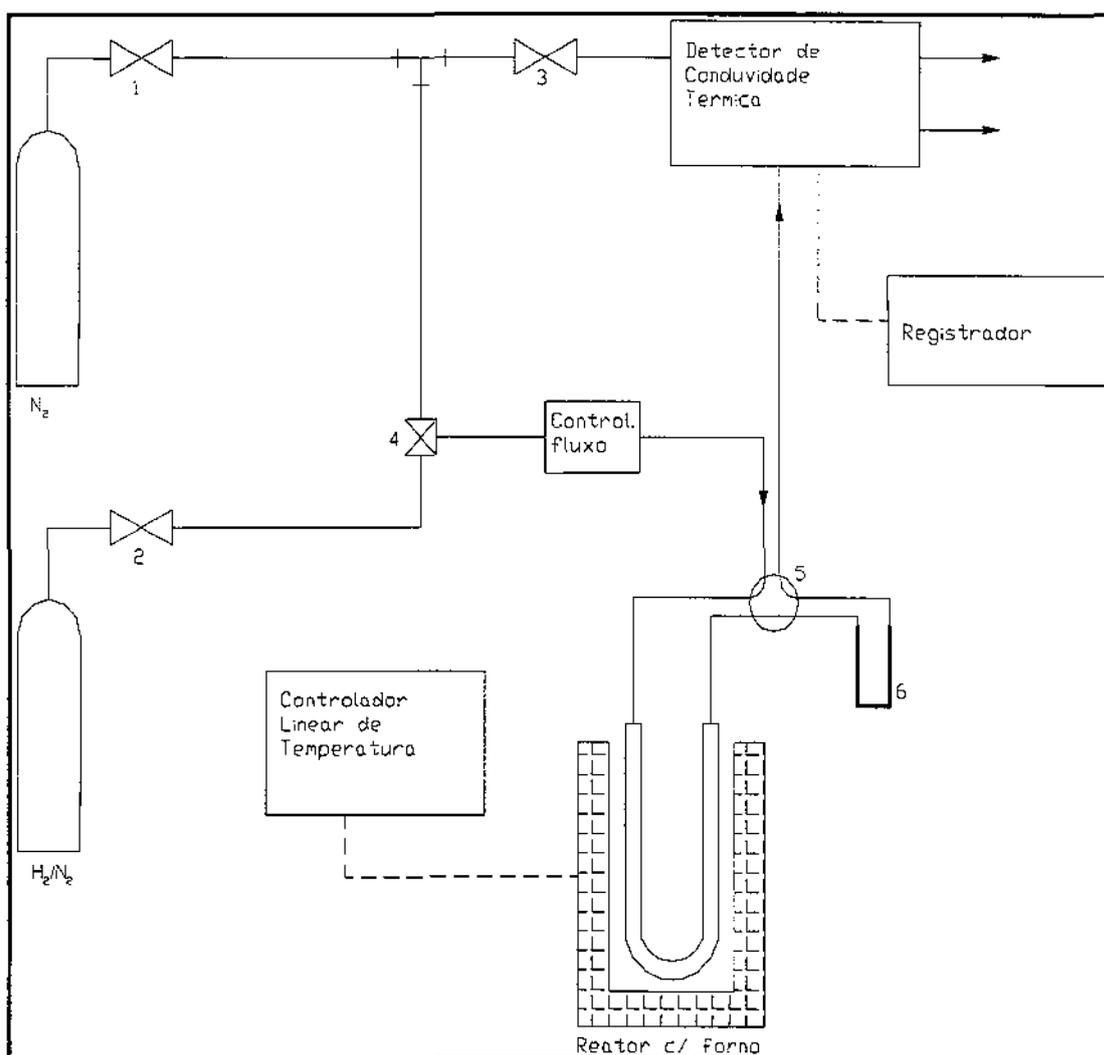


Figura 3.1 – Montagem esquemática experimental do TPR.

3.2.2.1 – Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio

Os perfis de TPR dos catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados em óxido de titânio estão representados nas Figuras 3.2 e 3.3, respectivamente. (as razões atômicas dos catalisadores Ru-Sn apresentados estão indicadas na Tabela 3.1).

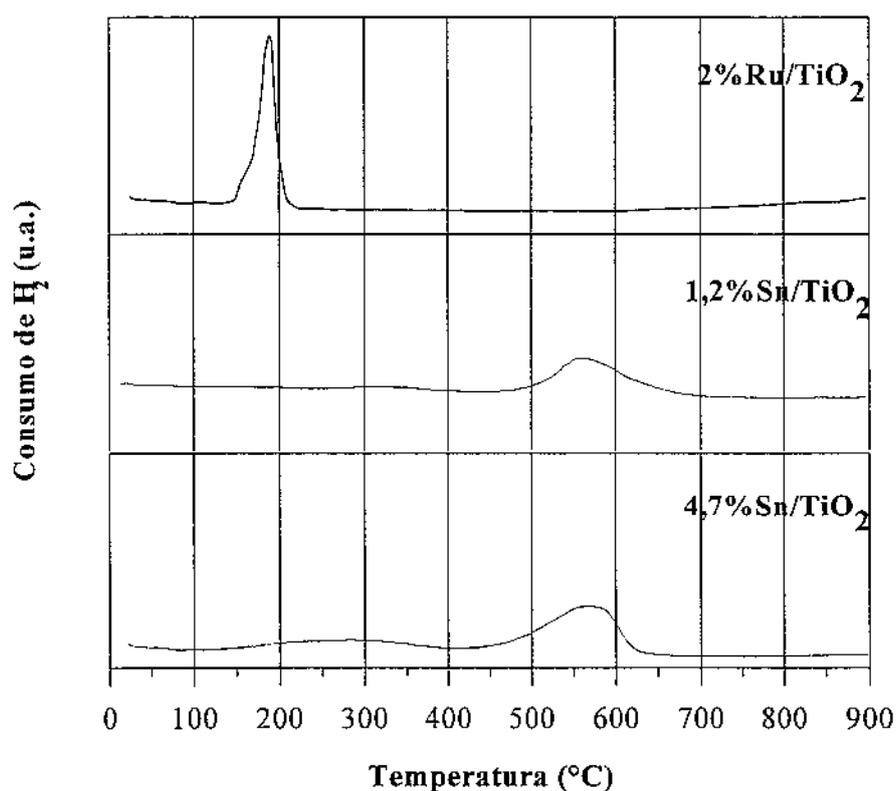


Figura 3.2 – Perfis de TPR dos catalisadores monometálicos suportados em TiO₂, calcinados a 400 °C em atmosfera oxidante de ar sintéticos.

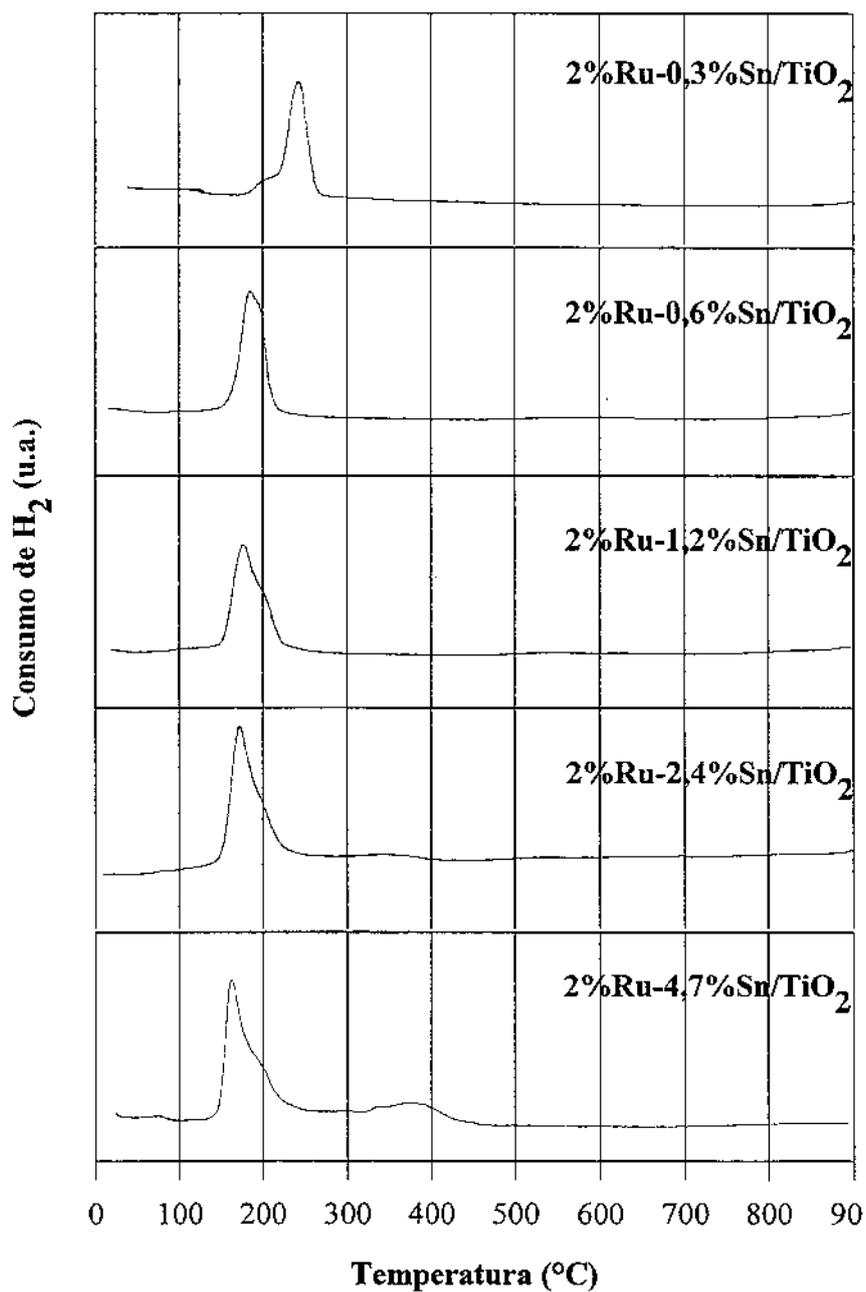


Figura 3.3 – Perfis de TPR dos catalisadores bimetalícos suportados em TiO_2 , calcinados a 400 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera oxidante de ar sintético.

3.2.2.2. Catalisadores Suportados em Óxido de Alumínio

A Figura 3.4 mostra os perfis de TPR dos catalisadores suportados em óxido de alumínio. Neste caso, os ensaios de TPR foram feitos com catalisadores calcinados a 600°C durante 4 horas.

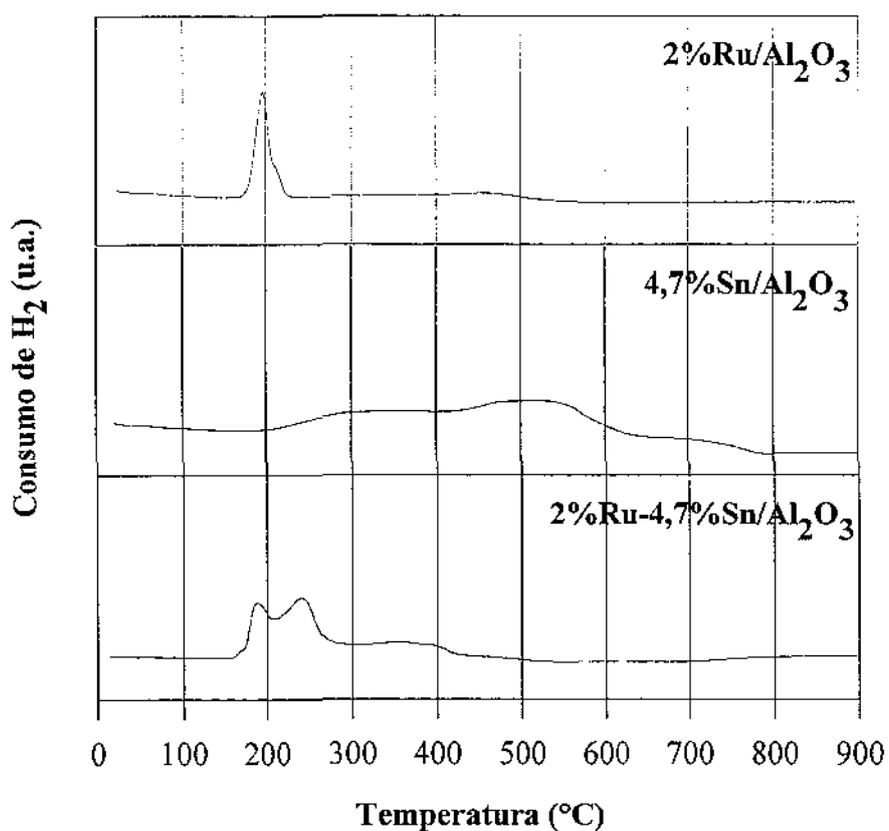


Figura 3.4 – Perfis de TPR dos catalisadores suportados em Al₂O₃, calcinados a 600 °C em atmosfera oxidante de ar sintético.

3.2.3 – Quimissorção de Oxigênio

A quimissorção é um método analítico empregado para determinar a área metálica acessível aos reagentes, a dispersão do metal no suporte e o tamanho médio de partículas metálicas. A caracterização da fase metálica consiste na adsorção seletiva de um gás até ocorrer a formação de uma monocamada da espécie quimissorvida, obtendo-se, assim uma razão entre o número de moléculas adsorvidas e o número de átomos metálicos.

A dispersão de um metal é definida como o número de átomos metálicos na superfície pelo número total de átomos metálicos e pode ser obtida diretamente por (ERTL *et al.*, 1997):

$$D = \frac{100v_m n M}{22.414 m wt} \quad (3.1)$$

sendo,

v_m o volume de O₂ na monocamada quimissorvida, cm³;

n a estequiometria de quimissorção (átomos de Ru: átomos de oxigênio);

m a massa de catalisador na amostra, g;

wt a carga metálica do catalisador, %;

M a massa atômica do metal.

22.414 é igual ao volume em cm³ para um atomograma (gás ideal).

A área metálica dos catalisadores preparados anteriormente foi caracterizada empregando o oxigênio como gás de quimissorção, utilizando-se a razão estequiométrica O/Ru_s igual a 1 segundo a reação de quimissorção (TAYLOR, 1975):



R_s designa um átomo de rutênio na superfície.

As amostras foram analisadas num equipamento **Micromeritics Asap 2010C**, o qual opera na faixa de pressão de 15 e 400 mmHg.

Os catalisadores 2%Ru/TiO₂, 2%Ru-0,3%Sn/TiO₂, 2%Ru-2,4%Sn/TiO₂ e 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, reduzidos a 250 °C foram analisados pela técnica de quimissorção de O₂. Nas amostras 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, bem como naquelas reduzidas a 400 °C, não foi possível determinar a dispersão.

A quimissorção de O₂ das amostras analisadas foi obtida na temperatura de 27 °C, com pressão entre 50 e 400 mmHg, sendo que o tempo de evacuação entre a primeira e segunda isoterma foi de 15 min. Os valores de dispersão obtidos podem ser encontrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Resultados de Dispersão (catalisadores reduzidos a 250 °C).

| Catalisador | Razão Atômica | Dispersão (%) |
|------------------------------|------------------------|---------------|
| | $\frac{Sn}{(Sn + Ru)}$ | |
| 2%Ru/TiO ₂ | 0 | 6,0 |
| 2%Ru-0,3%Sn/TiO ₂ | 0,1 | 28,2 |
| 2%Ru-2,4%Sn/TiO ₂ | 0,5 | 72,7 |
| 2%Ru-4,7%Sn/TiO ₂ | 0,7 | - |

3.2.4 – Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer foram obtidos usando-se um espectrômetro de aceleração constante, movendo uma fonte de Ca^{119m}SnO₃ à temperatura do nitrogênio líquido, -188 °C. Os espectros foram ajustados através de programas computacionais apropriados para esse fim, considerando curvas Lorentzianas. Os ajustes, cujo critério de convergência e qualidade se faz pelo parâmetro χ^2 , que fornecem os melhores valores dos parâmetros de análise. A Figura 3.5 ilustra um exemplo de espectro de Mössbauer, no qual

estão representados os parâmetros envolvidos em sua análise.

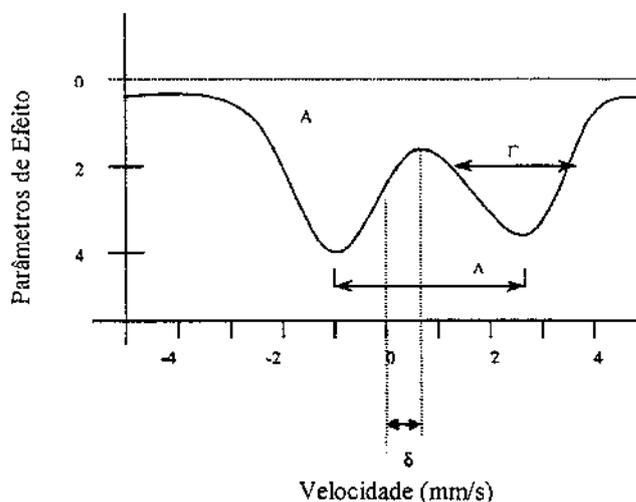


Figura 3.5 – Representação de um espectro Mössbauer.

A análise qualitativa para cada um dos parâmetros de Mössbauer pode ser definida como:

- **Desvio Isomérico (δ)** - Com relação ao estanho, a análise qualitativa do parâmetro desvio isomérico foi decisiva para identificar o estado de oxidação das espécies de estanho presentes na amostra. O desvio isomérico é proporcional à densidade de cargas eletrônicas no núcleo do Sn. Como os elétrons s tem uma densidade finita no núcleo, um aumento na população dos orbitais s aumenta o valor do desvio (δ). Por outro lado, um aumento na população de outros orbitais (p e d) reduz o valor do desvio devido ao efeito de blindagem sobre os elétrons s. Como os íons Sn^{2+} e Sn^{4+} são espécies $5s^2$ e $4d^{10}$, respectivamente. Os valores extremos do desvio isomérico para esses íons são $+5,6$ mm/s e -3 mm/s. Assim, a espectroscopia de Mössbauer, por meio do parâmetro δ , assegura a distinção das espécies Sn^{2+} e Sn^{4+} .

- **Desdobramento Quadrupolar (Δ)** - Este parâmetro representa a medida do gradiente de campo elétrico no núcleo do Sn, fornecendo dados sobre a simetria da distribuição de cargas ao redor do núcleo, principalmente os elétrons de valência. Assim, quanto mais simétrica a distribuição de cargas menores serão os valores de Δ .

- **Largura da Linha (Γ)** - Ela está relacionada com os aspectos dinâmicos dos átomos de Sn, o que não é de interesse no presente caso.

- Área sob a Curva (A) - Sua análise é relevante em casos que apresentem mais de um sítio.

Os espectros de Mössbauer obtidos dos catalisadores (calcinaados e reduzidos) estão disponíveis nas Figuras 3.6 e 3.7. Na Tabela 3.5 são encontrados os valores de δ e Δ para as amostras estudadas.

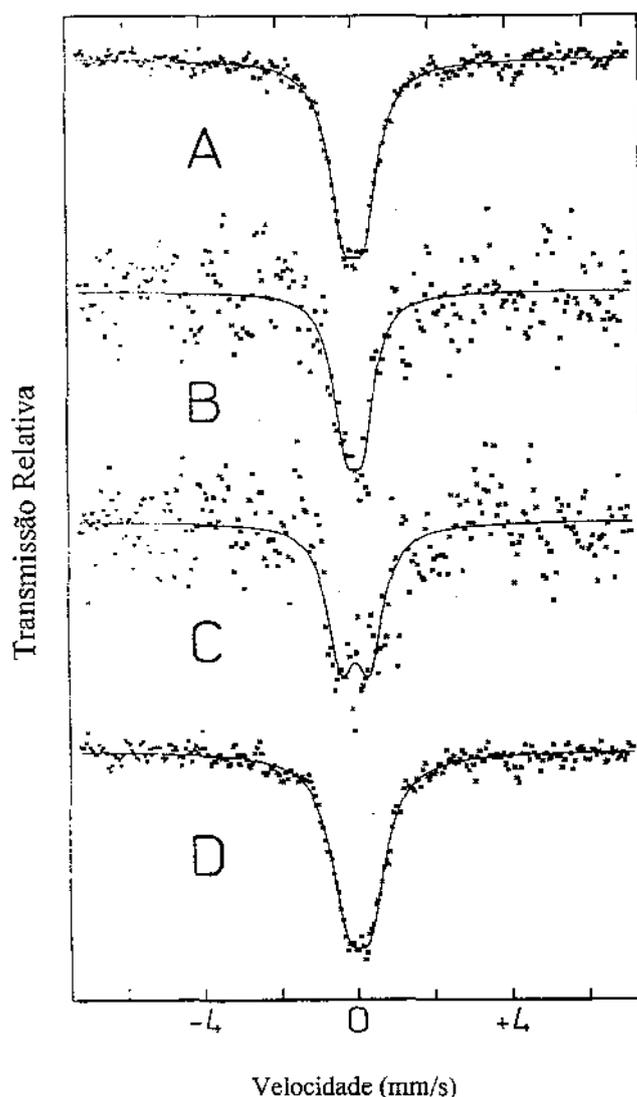


Figura 3.6 – Ilustração dos espectros Mössbauer referente aos catalisadores: **A**, 4,7%Sn/TiO₂ (reduzido 400 °C); **B**, 2%Ru-0,3%Sn/TiO₂ (reduzido a 250 °C); **C**, 2%Ru-0,3%Sn/TiO₂ (reduzido a 400 °C) e **D**, 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂ (reduzido a 250 °C).

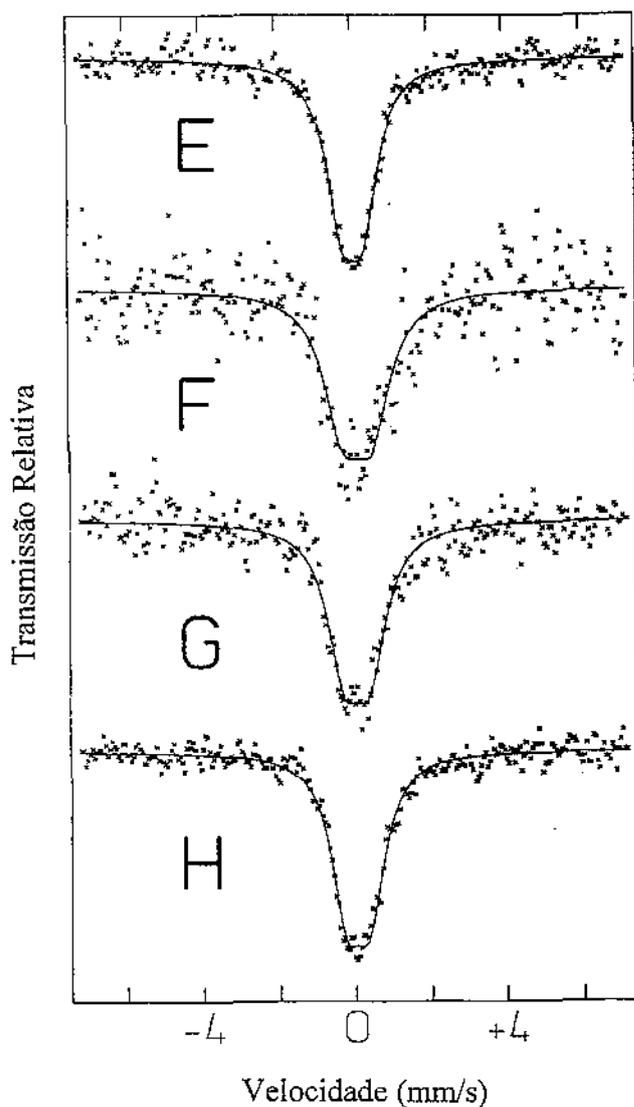


Figura 3.7 – Ilustração dos espectros Mössbauer referente aos catalisadores: E, 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂ (reduzido a 400 °C); F, 2%Ru-0,6%Sn/TiO₂ (reduzido a 250 °C); G, 2%Ru-0,6%Sn/TiO₂ (reduzido a 400 °C) e H, 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ (reduzido a 400 °C).

Tabela 3.5 – Parâmetros Mössbauer dos compostos de Sn, medidos a – 188 °C.

| Catalisadores | Temperatura de redução (°C) | δ (mm/s) | Δ (mm/s) |
|--|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| 4,7%Sn/TiO ₂ | 400 | 0,04 | 0,54 |
| 2%Ru-0,3%Sn/TiO ₂ | 250 | 0,02 | 0,44 |
| | 400 | 0,00 | 0,74 |
| 2%Ru-0,6%Sn /TiO ₂ | 250 | 0,12 | 0,76 |
| | 400 | 0,06 | 0,66 |
| 2%Ru-4,7%Sn/TiO ₂ | 250 | 0,04 | 0,59 |
| | 400 | 0,03 | 0,56 |
| 2%Ru-4,7%Sn/Al ₂ O ₃ | 400 | 0,04 | 0,61 |

3.3 – Testes Catalíticos

O desempenho dos catalisadores à base de rutênio, preparados como descrito anteriormente, foi testado na reação de hidrogenação do aldeído citral quanto à atividade e seletividade aos álcoois bi-insaturados nerol e geraniol.

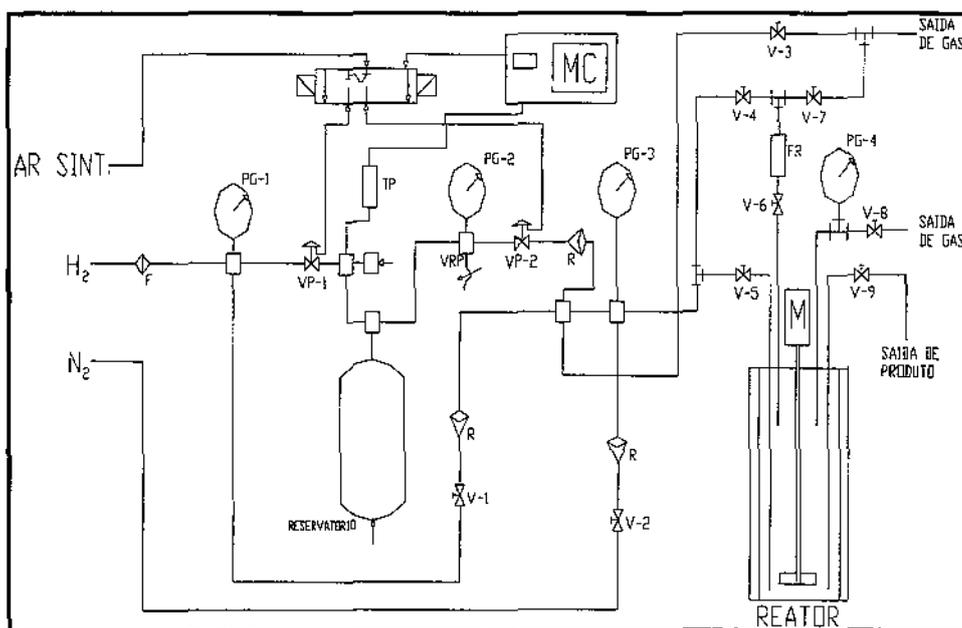
Os testes catalíticos foram realizados a 126°C e 50 atm de pressão de hidrogênio, e sob uma agitação constante de 1500 rpm. As condições experimentais de temperatura e pressão foram estabelecidas por COUPÉ (1998) segundo vários testes preliminares, e, adotadas por LOBÃO (1999), ambos na hidrogenação catalítica do citral. A velocidade de agitação de 1500 rpm foi considerada por SILVA (1995) como suficiente para manter o sistema isento de limitações difusionais. O solvente empregado nos ensaios foi o n-heptano devido a seu caráter apolar, o que segundo GILBERT e MERCIER (1993) impede a formação de acetais, os quais se formam devido à interações do solvente com o aldeído.

3.3.1 – Metodologia Experimental

Na Figura 3.8 é apresentado um esquema da aparelhagem experimental empregada nos testes catalíticos, que consiste, basicamente, de um reator **Parr** de alta pressão e um sistema de alimentação gasosa.

O reator **Parr** com capacidade de 300 mL é constituído de aço inoxidável 316, e é equipado com um eixo de agitação mecânica com regulagem de velocidade. Na parte superior da autoclave se encontra conectado um frasco de aço para acomodação dos reagentes, que por sua vez está interligado pela sua outra extremidade ao sistema de alimentação de gás reagente. A coleta de amostras é efetuada por meio de uma válvula que contém uma adaptação para saída de líquidos. Esta válvula apresenta também uma placa porosa para retenção do catalisador durante a retirada das amostras. O sistema reacional é acoplado a um módulo controlador de temperatura que, por meio de um termopar instalado dentro do reator, possibilita o controle da temperatura durante o ensaio catalítico.

O sistema de alimentação de gás reagente é composto de um reservatório de alta pressão para armazenamento gasoso, uma válvula de controle manual de fluxo e um módulo controlador de pressão. A queda de pressão no reservatório é registrada por um transdutor que envia sinais para um microcomputador em conexão com o sistema.



- 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 3.8 – Ilustração da aparelhagem experimental empregada nos testes catalíticos.

Todas as reações foram realizadas segundo o seguinte procedimento:

- Introduziram-se 600 mg de catalisador previamente reduzido juntamente com 60 mL do solvente n-heptano (Carlo Erba) no reator, que foi em seguida hermeticamente fechado. Por meio de uma seringa de 25 mL foi introduzida no frasco de reagente uma solução contendo 3,2 gramas de citral (Aldrich) e 0,32 gramas de n-tetradecano (Aldrich) diluídos em n-heptano até somar um volume de 20 mL. Os valores nominais das concentrações de citral e n-tetradecano adicionados ao meio reacional eram, respectivamente, 263,0 e 20,2 mmol/L. O tetradecano injetado foi empregado como padrão interno na análise cromatográfica. O sistema foi purgado com N₂, para eliminar o ar, e em seguida o processo de purga foi repetido com H₂, ambos por três vezes.

- Para a ativação “*in situ*” do catalisador, o reator foi pressurizado a 40 atm e aquecido a 97 °C, sob agitação constante de 1500 rpm. Com a autoclave na temperatura desejada e a pressão de H₂ em 50 atm, deu-se início ao processo de ativação do catalisador, com a duração de uma hora.

- Após o período de ativação, aumentou-se a temperatura para 126 °C e a pressão de H₂ foi mantida em 50 atm. Com o sistema nas condições esperadas para o ensaio catalítico, interrompeu-se momentaneamente a alimentação de H₂, e diminuiu-se a pressão no reator em 10 atm, ocasionando uma diferença de pressão em relação ao frasco contendo os reagentes. Esta queda de pressão juntamente com a abertura da alimentação de gás reagente ao frasco, possibilitou a injeção da solução do substrato com o padrão interno ao meio reacional. Imediatamente se reestabeleceu a alimentação de H₂, o frasco de reagentes foi isolado do processo, e simultaneamente o sistema de aquisição de dados foi acionado, dando-se início à reação de hidrogenação do citral. Em intervalos regulares de tempo amostras foram retiradas do reator e analisadas por cromatografia gasosa.

3.4 – Análise Cromatográfica

A concentração dos compostos presentes no reator foi determinada por cromatografia gasosa, empregando-se o método do padrão interno. O padrão interno

usado foi o n-tetradecano, considerando que este é inerte em relação à reação estudada e apresenta uma excelente separação diante dos demais compostos.

A hidrogenação catalítica do citral pode gerar diversos produtos (Figura 1.2), inclusive compostos resultantes de reações secundárias, como ciclização, isomerização e hidrogenólise. No entanto, alguns compostos não puderam ser identificados por não se dispor de padrões para calibração. Estes compostos, que por questões de conveniência foram denominados como “**outros**”, são: 3,7-dimetil-2-octenal, 3,7-dimetil-2-octanol e 3,7-dimetil-2-octenal e mentol.

Os principais produtos obtidos a partir da hidrogenação do citral e para os quais foi possível obter curvas de calibração, são: 3,7-dimetil-6-octenal (citronelal), 3,7-dimetil-6-octenol (citronelol), 3,7-dimetil-2-octanol, *trans*-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol (geraniol) e *cis*-3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol (nerol) (Figura 1.2).

É interessante ressaltar que o isopulegol, um derivado da ciclização do citronelal, pôde ser identificado com o auxílio de um espectrômetro de massa, mas a construção de uma curva de calibração para sua quantificação não foi viável, devido à inexistência de padrão comercial para este composto, como já citado. Contudo, como as curvas de calibração construídas para os demais compostos apresentaram valores muito próximos entre si, as concentrações de isopulegol e dos produtos **outros**, foram determinadas com base na média das curvas experimentais obtidas para as outras substâncias.

O aparelho utilizado para as análises de cromatografia gasosa foi um **Hewlett Packard 5890 Série II**, o qual dispõe de um programa de computador para o estudo dos cromatogramas obtidos denominado de **HP 3365 Series II – Chemstation**. A coluna empregada nas análises foi uma **HP-5** capilar, de 30 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro, cuja fase estacionária é um filme de metil fenil siloxano. O detector usado foi de ionização de chama, e o gás de arraste foi o hélio. As condições empregadas nas análises são ilustradas na Figura 3.9.

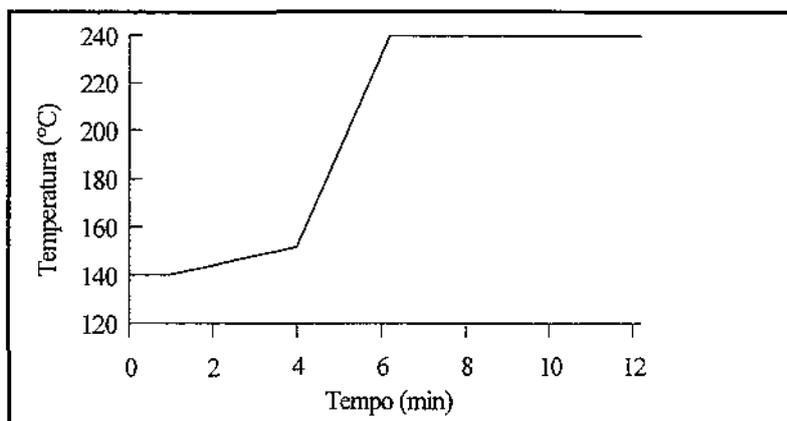


Figura 3.9 – Programação da temperatura usada na análise cromatográfica.

Primeiro Patamar: 140 °C por 1 min
Primeira Rampa: 4 °C /min até 152 °C
Segunda Rampa: 40 °C/min até 240 °C
Segundo Patamar: 240 °C por 6 min
Temperatura do Detector: 300 °C
Temperatura do Injetor: 300 °C

Um cromatograma característico obtido das análises realizadas com os produtos da hidrogenação do citral pode ser visualizado na Figura 3.10.

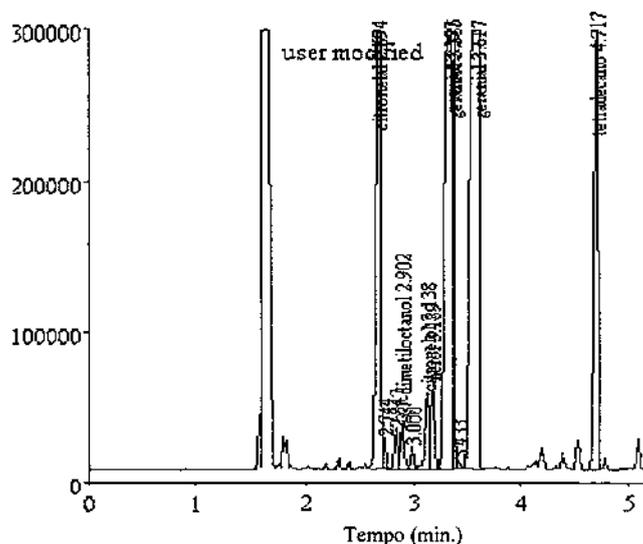


Figura 3.10 – Cromatograma típico da análise dos produtos da hidrogenação do citral.

3.5 – Expressões Usadas Para o Cálculo dos Resultados

Com os valores das concentrações conhecidos para cada tempo de reação, foram feitos os cálculos necessários ao estudo em questão.

A composição molar percentual de cada composto para um dado tempo de reação é dada por:

$$[\text{Composição, \%}] = \frac{C_i}{\sum_i^n C_i} * 100 \quad (3.3)$$

onde,

C_i é a concentração do composto i , em mmol/L;

$\sum_i^n C_i$ corresponde a soma dos n compostos identificados na amostra, em mmol/L.

A fração de citral consumida na reação, ou seja, a conversão de citral para um dado instante analisado, foi obtida por:

$$X_c = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (3.4)$$

sendo

X_c a conversão percentual de citral no tempo t ;

C_0 a concentração inicial de citral, em mmol/L;

C_t a concentração de citral no tempo t , em mmol/L.

A seletividade aos álcoois bi-insaturados, nerol e geraniol, foi calculada por:

$$[\%, \text{Seletividade}] = \frac{[C_{\text{geraniol}} + C_{\text{nerol}}]_t}{\sum_i [C_{\text{produtos}}]_t} * 100 \quad (3.5)$$

onde

$[C_{geraniol} + C_{nerol}]_t$, corresponde à soma das concentrações de nerol e geraniol num dado tempo t , em mmol/L;

$\sum_i^n [C_{produtos}]_t$, é a soma das concentrações de cada produto encontrado na amostra para o instante t , em mmol/L.

3.6 – Resultados dos Testes Catalíticos

O estudo da hidrogenação catalítica do citral foi realizado considerando os seguintes fatores:

- efeito do suporte;
- efeito do promotor Sn em relação aos catalisador monometálico suportado em óxido de alumínio;
- efeito da variação do teor de Sn nos catalisadores suportados em óxido de titânio, para razão atômica $\frac{(Sn)}{(Sn + Ru)}$ situada na faixa de 0,1 a 0,7
- efeito da temperatura de redução, somente para os catalisadores suportados em óxido de titânio.

3.6.1 – Efeito do Suporte

As Figuras 3.11, 3.12 ilustram os resultados da hidrogenação do citral obtidos com os catalisadores monometálicos 2%Ru/TiO₂ (reduzido a 250 °C e a 400 °C). e 2%Ru/Al₂O₃ (reduzido a 400 °C).

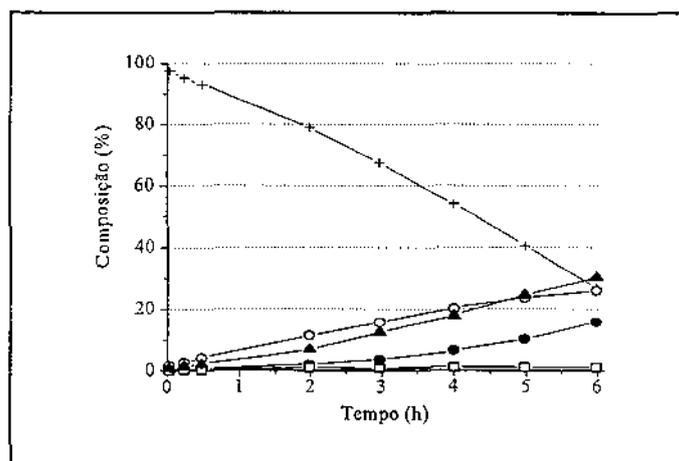


Figura 3.11 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru/TiO₂, reduzido a 250 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

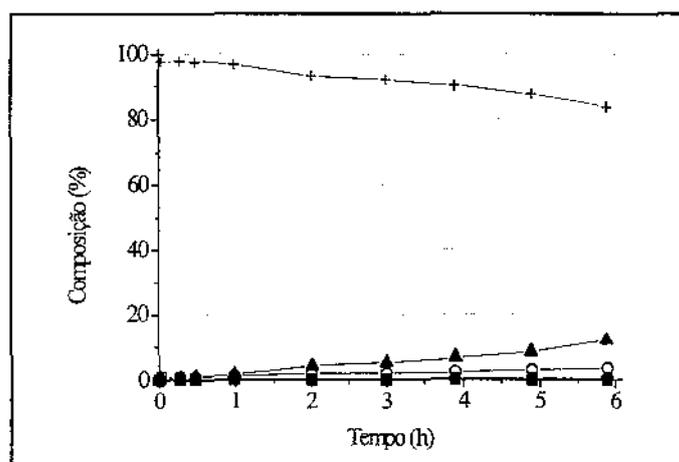


Figura 3.12 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru/TiO₂, reduzido a 400 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

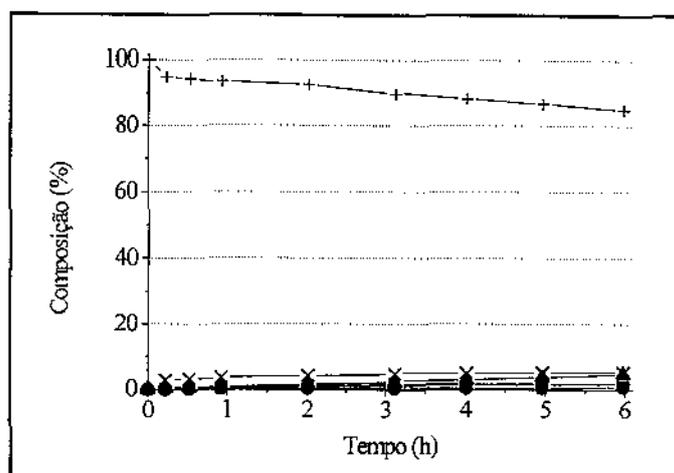


Figura 3.13 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru/Al₂O₃, reduzido a 400 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal; (●) Citronelol; (-) Isopulegol e (×) Outros.

3.6.2 – Efeito do Promotor Sn

a. Catalisador Suportado em Óxido de Alumínio

Na Figura 3.14 são apresentados os resultados da hidrogenação do citral com o catalisador 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃ reduzido a 400 °C.

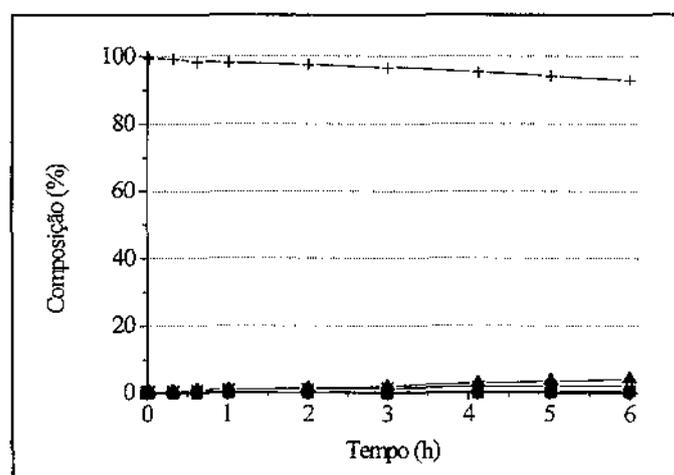


Figura 3.14 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-4,7%Sn/Al₂O₃, reduzido a 400 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal; (●) Citronelol; (-) Isopulegol e (×) Outros.

b – Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio

As figuras que se seguem mostram os resultados obtidos com os catalisadores Ru-Sn/TiO₂, para os diferentes teores de Sn e as duas temperaturas de redução.

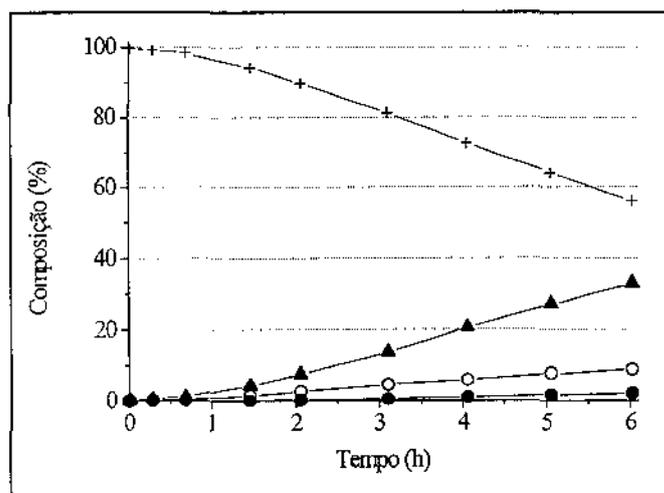


Figura 3.15 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-0,3%Sn/TiO₂, reduzido a 250 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

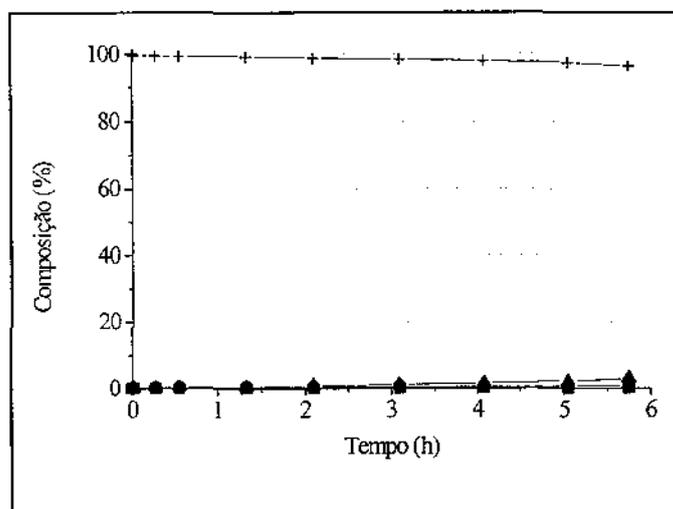


Figura 3.16 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-0,3%Sn/TiO₂, reduzido a 400 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (◻) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

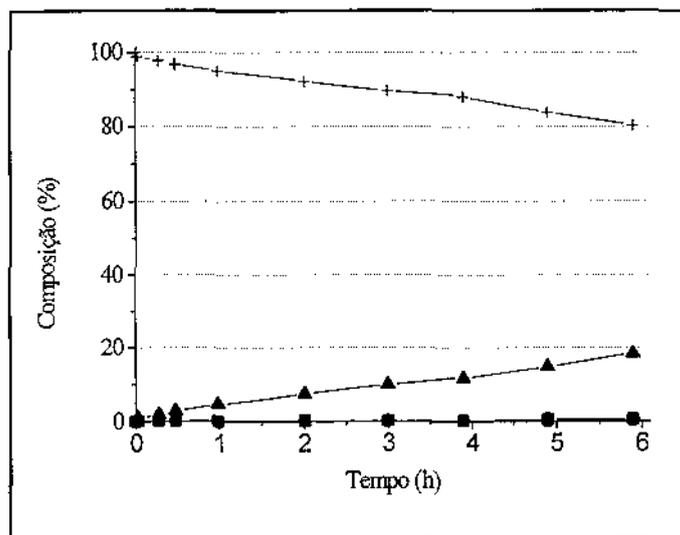


Figura 3.17 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-0,6%Sn/TiO₂, reduzido a 250 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

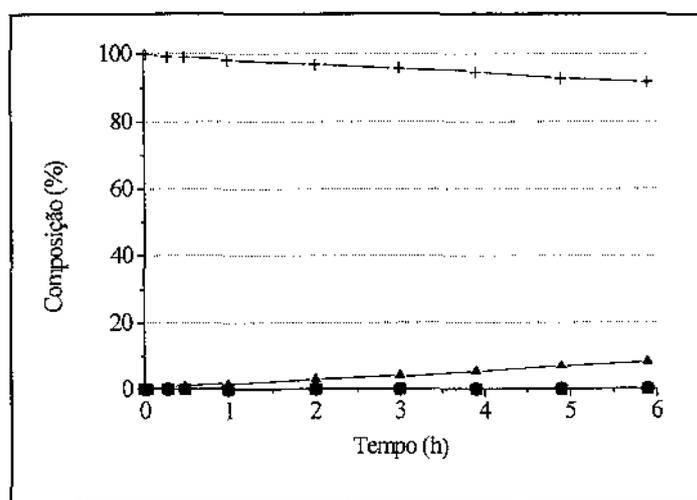


Figura 3.18 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-0,6%Sn/TiO₂, reduzido a 400 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

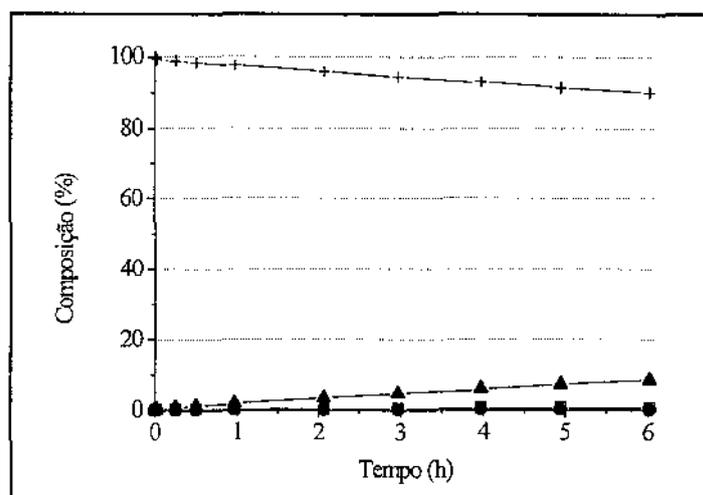


Figura 3.19 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-1,2%Sn/TiO₂, reduzido a 250 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

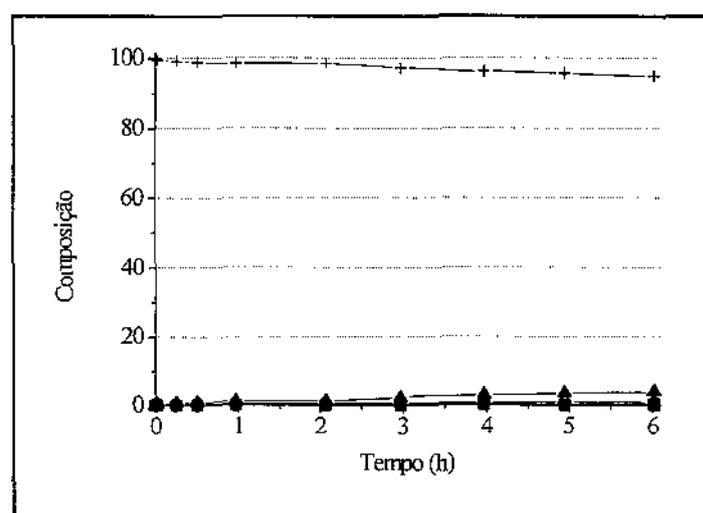


Figura 3.20 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-1,2%Sn/TiO₂, reduzido a 400 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

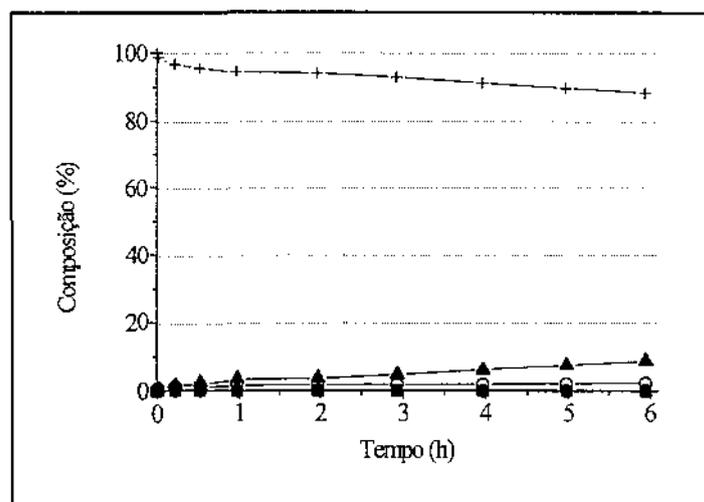


Figura 3.21 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-2,4%Sn/TiO₂, reduzido a 250 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

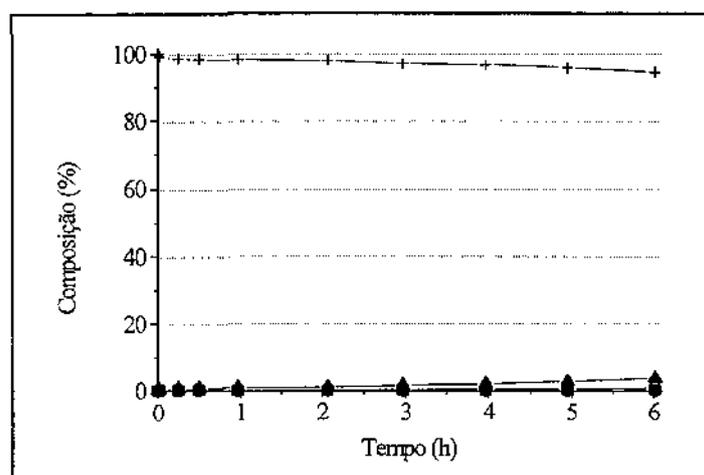


Figura 3.22 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-2,4%Sn/TiO₂, reduzido a 400 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

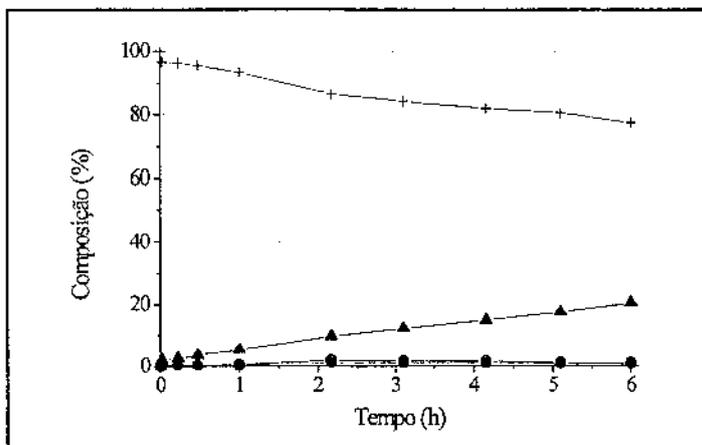


Figura 3.23 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, reduzido a 250 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

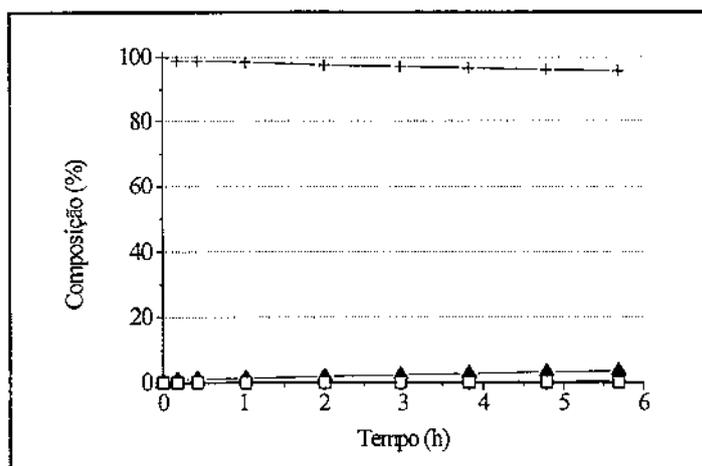


Figura 3.24 – Variação da composição do meio reacional ao longo do ensaio catalítico na presença de 2%Ru-4,7%Sn/TiO₂, reduzido a 400 °C. (+) Citral; (▲) Geraniol+Nerol; (□) 3,7-Dimetiloctanol; (○) Citronelal e (●) Citronelol.

Nas Tabelas 3.6 e 3.7 são apresentados os resultados obtidos a partir dos testes catalíticos realizados sob os aspectos considerados. É interessante ressaltar que estes cálculos foram feitos para 6 horas de reação.

Tabela 3.6 – Resultados obtidos a partir da hidrogenação do citral com o uso de catalisadores suportados em Al_2O_3 (6 horas de reação).

| Catalisador | Conv. (%) | T_{red} (°C) | Seletividade (%) | | | | |
|--------------------------------------|-----------|-----------------------|------------------|--------|---------------------|------------|----------------|
| | | | Citronelal | Outros | 3,7-dimetil octanol | Citronelol | nerol+geraniol |
| 2%Ru/ Al_2O_3 | 12 | 400 | 12 | 50 | 2 | 5 | 31 |
| 2%Ru-4,7%Sn/ Al_2O_3 | 6 | 400 | 2 | 28 | 9 | 3 | 58 |

Tabela 3.7 – Resultados obtidos a partir da hidrogenação do citral com uso de catalisadores suportados em TiO_2 (6 horas de reação).

| Catalisador | Conv. (%) | T_{red} (°C) | Seletividade (%) | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------------------|------------------|---------------------|------------|----------------|
| | | | Citronelal | 3,7-dimetil octanol | Citronelol | nerol+geraniol |
| 2%Ru/ TiO_2 | 76 | 250 | 35 | 1 | 22 | 42 |
| | 17 | 400 | 23 | 1 | 3 | 73 |
| 2%Ru-0,3%Sn/ TiO_2 | 50 | 250 | 20 | - | 5 | 75 |
| | 9 | 400 | 19 | - | 2 | 79 |
| 2%Ru-0,6%Sn/ TiO_2 | 22 | 250 | 4 | 3 | - | 93 |
| | 10 | 400 | 3 | - | 1 | 96 |
| 2%Ru-1,2%Sn/ TiO_2 | 13 | 250 | 4 | 8 | 1 | 87 |
| | 9 | 400 | 16 | 2 | 2 | 80 |
| 2%Ru-2,4%Sn/ TiO_2 | 12 | 250 | 21 | - | 2 | 77 |
| | 8 | 400 | 19 | 7 | 2 | 72 |
| 2%Ru-4,7%Sn/ TiO_2 | 21 | 250 | 5 | 1 | 5 | 89 |
| | 4 | 400 | 7 | 4 | 4 | 85 |

Nas Figuras 3.25 e 3.26 está representada a variação da seletividade a álcoois insaturados e da conversão, respectivamente, na reação de hidrogenação do citral com o teor de Sn dos catalisadores Ru-Sn/TiO₂, ambas calculadas ao fim de 6 horas de reação.

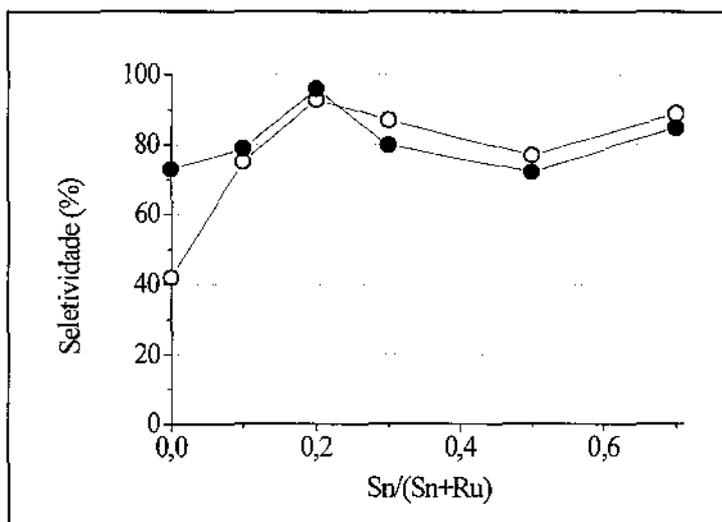


Figura 3.25 – Representação da seletividade aos álcoois nerol e geraniol de acordo com o teor de Sn nos catalisadores para 6 horas de reação.
(○) Catalisadores reduzidos a 250 °C e (●) Catalisadores reduzidos a 400 °C.

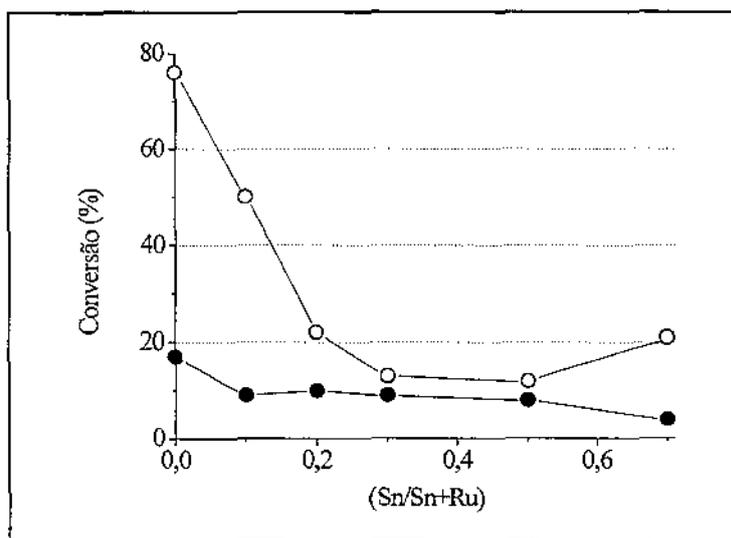


Figura 3.26 – Ilustração do efeito do teor de Sn sobre a atividade catalítica (6 horas de reação).
(○) Catalisadores reduzidos a 250 °C e (●) Catalisadores reduzidos a 400 °C.

4 – Discussão e Conclusões

4.1 Análise dos Perfis de TPR

4.1.1 – Catalisadores Suportados em TiO₂

A Figura 3.2 ilustra os perfis de TPR dos catalisadores monometálicos suportados em óxido de titânio, calcinados a 400 °C durante 4 horas em atmosfera oxidante de ar sintético. O perfil de TPR do catalisador 2%Ru/TiO₂ apresenta somente um pico, bem definido, na temperatura de 190 °C, que pode ser associado à redução da espécie Ru⁴⁺ a Ru⁰, pois de acordo com REYES *et al* (1997) em catalisadores de Ru/TiO₂ após calcinação a 400 °C, o Ru se encontra na forma RuO₂. Os catalisadores monometálicos de Sn, 1,2%Sn/TiO₂ e 4,7%Sn/TiO₂, apresentam um pico por volta de 565 °C que sugere a redução do Sn²⁺ a Sn metálico. Adicionalmente, a amostra com maior conteúdo de Sn apresenta um pico bastante alargado entre 200 °C e 400 °C, indicando a redução de Sn⁴⁺, provavelmente a Sn²⁺. Por outro lado, a espectroscopia Mössbauer dos catalisadores monometálicos de Sn não indicou a presença de Sn metálico nem de Sn²⁺. Contudo é preciso considerar que tais amostras foram reduzidas a 400 °C. De fato, LIESKE e VÖLTER (1984) estudaram o sistema Sn/Al₂O₃ impregnado, seco a 120 °C e calcinado a 500 °C. O perfil de TPR da amostra apresentou dois picos de redução ao redor de 280 °C e 560 °C, mostrando a ocorrência de duas formas de Sn, referente a Sn²⁺ e Sn⁴⁺, sendo que o pico a 560 °C foi atribuído a redução do Sn²⁺ a Sn metálico.

O estudo dos perfis de TPR dos catalisadores bimetálicos, exibidos na Figura 3.3 mostra que, com exceção da amostra 2%Ru-0,3%Sn/TiO₂ (razão atômica Sn/(Sn+Ru) igual a 0,1), a presença de Sn provoca um deslocamento do pico de redução do Ru para menores temperaturas, deslocamento que se intensifica com o aumento do conteúdos de Sn, sendo que para a amostra de razão atômica Sn/(Sn+Ru) igual a 0,7, este deslocamento é de aproximadamente 26 °C com relação ao catalisador monometálico. Além disso, nas amostras bimetálicas com 2,4% e 4,7% de Sn é possível observar um segundo pico a 370°C, sugerindo a redução de uma pequena parcela do Sn²⁺ a Sn metálico.

O catalisador de razão molar Sn/(Sn+Ru) igual a 0,1 distingue-se claramente dos perfis de TPR dos outros sistemas Ru-Sn/TiO₂. Neste caso o pico de redução do Ru foi deslocado para uma maior temperatura, a 245 °C, sendo ainda observada a formação de um ombro, mais nítido do que aquele que aparece na amostra monometálica de Ru, ao redor de 200 °C. Considerando tais observações, e embora não haja outro pico atribuível à redução do Sn, estes resultados podem ser tomados como uma evidência da interação entre os metais Ru e Sn, a qual retarda a redução do Ru, e possivelmente parte do Sn é reduzido juntamente com o Ru. Este comportamento, ou seja, o aumento da temperatura do pico de redução do metal é, em princípio característico do efeito da interação metal-aditivo. Ele sugere que nos catalisadores 2%Ru-0,3%Sn/TiO₂ existe uma interação efetiva entre o Ru e o Sn. Já para os restantes catalisadores Ru-Sn/TiO₂ com maior teor de Sn, o efeito observado foi, como se disse, o oposto, ou seja, a presença de Sn facilitaria aqui a redução do Ru! Este comportamento anômalo do TPR poderia ser explicado pela aumento da dispersão do Ru, provocado pelo SnO₂. Nota-se contudo em todos os perfis de TPR um ombro no pico de redução, que pode ser atribuído à redução de uma parte do SnO₂ presente, embora como se disse, tal redução não seja evidente nos espectros Mössbauer.

4.1.2 – Catalisadores Suportados em Al₂O₃

A Figura 3.4 mostra os perfis de TPR dos catalisadores de Ru suportados em óxido de alumínio, calcinados a 600 °C em atmosfera oxidante de ar sintético durante 4 horas.

O catalisador monometálico de Ru apresentou somente um pico de redução a 199°C, atribuível à redução de Ru⁴⁺ a Ru⁰. A amostra 4,7%Sn/Al₂O₃ apresenta dois picos muito largos, um situado entre as temperaturas de 218°C e 400 °C e o outro entre 430 °C e 636 °C, além de um ombro ao redor de 700 °C, evidenciando que o Sn se apresenta sob diferentes formas de oxidação. Estes resultados são compatíveis com dados de outros autores. Assim, BURCH (1981), estudou o comportamento do sistema Sn/Al₂O₃, preparado por impregnação, seco a 177 °C e calcinado a 500 °C, tendo constatado a presença de dois picos de redução, a 407 °C e 577 °C, indicando que o Sn estava presente em duas

espécies redutíveis distintas. O autor concluiu que o estado médio de oxidação do Sn no sólido reduzido era +2, não sendo detectada a presença de Sn metálico. De modo similar, LIESKE e VÖLTER (1984), como já citado, observaram que o Sn se encontrava em dois estados de oxidação diferentes sobre a alumina, Sn^{2+} e Sn^{4+} , sendo predominante a espécie Sn^{2+} , a qual seria estabilizada por meio de interações com a alumina, formando o aluminato de Sn.

A notável diferença observada nos perfis de TPR dos sólidos Sn/TiO_2 (Figura 3.1) e $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.4) evidencia claramente as diferenças existentes na interação do Sn com o suporte em ambos os casos. A interação do Sn/TiO_2 seria em princípio mais fraca do que a do $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que seria evidenciado pelas diferentes formas de picos de redução. Por outro lado, as informações obtidas a partir dos espectros Mössbauer (Figura 3.6 A) indicam que a redução do Sn sobre a titânia também é incompleta, onde a única espécie detectada é o Sn^{4+} .

O perfil de TPR do catalisador bimetálico $2\%\text{Ru}-4,7\%\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ evidencia a presença de dois picos de redução praticamente juntos com máximos a $191\text{ }^\circ\text{C}$ e $240\text{ }^\circ\text{C}$, além de um ombro abrangendo a faixa de temperatura a aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $420\text{ }^\circ\text{C}$. O primeiro pico não deslocou em relação ao catalisador monometálico, embora apareça em menor intensidade, sendo associado à redução da espécie Ru^{4+} , o pico localizado na temperatura de $240\text{ }^\circ\text{C}$ juntamente com um ombro entre 300 e $430\text{ }^\circ\text{C}$, sugerem a redução de uma parcela do Sn^{2+} a Sn metálico, que na ausência de Ru se reduz a maiores temperaturas.

4.2 Análise dos Resultados de Quimissorção de O_2 e Espectroscopia Mössbauer

Os dados de quimissorção de O_2 para catalisadores $\text{Ru}-\text{Sn}/\text{TiO}_2$ reduzidos a $250\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabela 3.4) indicam que a dispersão do Ru aumenta com o conteúdo de Sn. Deve-se lembrar contudo, que para a amostra de razão atômica $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Ru})$ igual a 0,7, assim como para as amostras reduzidas a $400\text{ }^\circ\text{C}$, não foi detectado O_2 quimissorvido. De maneira similar, NERI *et al* (1996), constataram que a presença de Sn em

catalisadores de Ru suportado em Al_2O_3 provocou o aumento da razão H/Ru, o que foi atribuído a presença de Sn no estado oxidado, o qual atuaria como um espaçador das partículas de Ru. O aumento da dispersão com a adição de Sn ao catalisador de Ru/ Al_2O_3 também foi observado por DESHPANDE *et al* (1990a), o que de acordo com os autores se deve ao efeito de diluição dos sítios de Ru^0 , provocado pela presença de Sn oxidado.

Deste modo, o aumento da quimissorção de O_2 com o aumento do teor de Sn nos catalisadores reduzidos a 250 °C poderia ser explicado pelo efeito espaçador dos sítios de Ru promovido pela fase SnO_2 , ainda presente até mesmo após a redução em ambas as temperaturas estudadas. Com efeito, os dados de espectroscopia Mössbauer, apresentados no item 3.2.4, e segundo os quais se detectou apenas a presença um tipo de sítio referente ao Sn na forma oxidada +4, suportam tal idéia. É interessante notar que nos trabalhos de GALVAGNO *et al* (1993a e b), a caracterização do sistema Ru-Sn suportados em C ou em Al_3O_3 também não indicou a presença de Sn metálico, enquanto que nos catalisadores de Rh-Sn utilizados por COUPÉ (1998) e LOBÃO (1999), analisados por espectroscopia Mössbauer, apresentaram três tipos de sítios referentes a Sn metálico, Sn^{2+} e Sn^{4+} . Tal observação sugere que a natureza do metal nobre pode influir na interação deste com o Sn.

Por outro lado, a perda da capacidade de quimissorção apresentada pelo catalisador de razão atômica igual a 0,7 pode ser interpretado como um efeito de recobrimento das partículas de Ru, provocado pelo alto conteúdo de Sn, considerando que este metal não quimissorve oxigênio.

Do mesmo modo, com as amostras reduzidas a 400 °C não foi observado O_2 quimissorvido, o que pode ser explicado como um bloqueio (decoração) dos sítios ativos de Ru por subóxidos de titânia (TiO_x), induzidos pela alta temperatura de redução. Tal explicação é suportada pelos trabalhos de VANNICE e SEN (1989) e de COQ *et al* (1993b), empregando os catalisadores Pt/ TiO_2 e Ru/ TiO_2 , respectivamente, os autores evidenciaram uma queda considerável da razão H/Metal para amostras reduzidas a 500 °C. Os autores explicaram esse decréscimo da capacidade de quimissorção em termos do recobrimento das partículas do metal nobre por espécies TiO_x , que migram do suporte para a superfície, durante a redução em altas temperaturas.

4.3 – Resultados dos Testes Catalíticos

4.3.1 – Efeito do Suporte

Os resultados fornecidos pelos catalisadores de Ru mostram que a seletividade é dependente da natureza do suporte. A análise dos dados mostra que para o sistema catalítico 2%Ru/TiO₂, reduzido a 250 °C, a formação de geraniol e nerol a partir da hidrogenação do citral foi de 42% (a uma conversão de 76%). Para a amostra reduzida a 400 °C, a seletividade aos álcoois bi-insaturados geraniol e nerol atingiu 73% (para uma conversão de 17%). Além dos álcoois ocorreu basicamente a formação de citronelal, citronelol e uma pequena fração de 3,7-dimetiloctanol, para ambas os tratamentos de redução.

Contudo, com o uso da alumina como suporte a formação de geraniol e nerol foi bem inferior, 31% a uma conversão de 12%, acompanhada de 50% de produtos resultantes de reações paralelas denominados **outros**, entre eles o isopulegol e o mentol derivados da ciclização do citronelal. A alumina usada como suporte se mostrou menos seletiva mesmo em presença de Sn, o qual induz a formação de álcoois insaturados. O efeito do suporte foi estudado por MILONE *et al* (1999) na hidrogenação do citronelal sobre Ru/SiO₂, constatando que a presença do grande número de sítios ácidos do suporte levaram à formação do isômero cíclico do citronelal, o isopulegol. Ao passo que com a diminuição desse sítios ácidos a formação de isopulegol foi suprimida, produzindo preferencialmente citronelol.

Por analogia com o trabalho de MILONE *et al* (1999), o efeito negativo da alumina quando comparada à titânia sobre a seletividade da reação em questão pode ser interpretado em termos de sua acidez, o que leva a formação de vários outros produtos, entre eles o isopulegol.

Por outro lado, o desempenho do catalisador suportado em TiO₂ foi mais eficaz com relação a formação dos álcoois geraniol e nerol, além de eliminar a formação de produtos de reações secundárias, sugerindo a ocorrência de interações entre o metal e o suporte. O papel benéfico exercido pela titânia foi observado por VANNICE e SEN

(1989), onde a formação de álcoois insaturados foi favorecida com o emprego de TiO_2 como suporte, até mesmo para amostras reduzidas a baixas temperaturas, o que foi atribuído a interações entre o metal e o suporte (MSI).

Catalisadores metálicos suportados em TiO_2 apresentam um melhor desempenho com respeito à seletividade quando reduzidos a maiores temperaturas, o que será discutido detalhadamente no **item 4.3.3**.

4.3.2 – Efeito do Promotor Sn e do seu Conteúdo nos Catalisadores Suportados em TiO_2

A análise dos resultados contidos nas Tabelas 3.6 e 3.7 mostram que a presença de Sn no sistema catalítico favorece a formação de geraniol e nerol, seja qual for a natureza do suporte empregado.

Para o catalisador 2%Ru-4,7%/Al₂O₃, cuja razão atômica Sn/(Sn+Ru) é de 0,7, a formação de nerol e geraniol aumentou em cerca de 27%, acompanhada de uma redução da produção dos produtos **outros**. Entretanto, o papel benéfico do Sn sobre a seletividade do catalisador Ru suportado em alumina foi bem menos acentuado comparado com o catalisador suportado em titânia. Isso pode ser atribuído a formação de espécies resultantes da interação entre o Sn e a alumina, os aluminatos de Sn que são fases quimicamente inertes e não são facilmente redutíveis.

O efeito do Sn sobre a seletividade é diferenciado quando o suporte usado é TiO_2 , além de apresentar uma melhor seletividade, pode-se notar que esta acompanha o aumento do conteúdo de Sn, atingindo um máximo à razão atômica igual a 0,2, apresentando a seguir um ligeiro decréscimo. É interessante ressaltar que esse comportamento é praticamente idêntico tanto para os catalisadores reduzidos a 250 °C como para os reduzidos a 400 °C, como ilustrado pela Figura 3.25. Juntamente ao aumento da atividade específica de hidrogenação da ligação C=O é notado um decréscimo da atividade da reação com o aumento da razão atômica Sn/(Sn+Ru), como mostrado pela Figura 3.26, o que é mais pronunciado para amostras reduzidas a 250 °C.

O papel do Sn sobre a seletividade de reações de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados tem sido questionado por diversos pesquisadores. Pode-se citar os trabalhos de GALVAGNO *et al* (1993), NERI *et al* (1996) e ENGLISH *et al* (1997a), nos quais a produção de álcoois insaturados aumentou sensivelmente com a presença de Sn nos sistemas catalíticos. Os autores associaram o aumento da seletividade a álcoois insaturados ao Sn na fase óxida, a qual atua como sítios ácidos de Lewis polarizando a ligação C=O, viabilizando a transferência de hidrogênio do sítio Ru-H adjacente. Paralelamente ao aumento da atividade específica da reação GALVAGNO *et al* (1993b) e ENGLISH *et al* (1997a) observaram um decréscimo da atividade global da reação, o que foi explicado pela diminuição do número de sítios ativos de Ru expostos na superfície.

Com base nos resultados obtidos a partir da hidrogenação do citral, segundo os quais a seletividade aumentou com o uso de sistemas catalíticos promovidos por Sn, conclui-se que este ocasiona a formação de novos sítios catalíticos, que não estavam presentes nos catalisadores monometálicos, induzindo a formação preferencial dos álcoois geraniol e nerol. Desse modo, por analogia com as conclusões dos autores acima citados e considerando os resultados de quimissorção de O₂ e espectroscopia Mössbauer, os quais detectaram a presença de Sn oxidado, pode-se concluir, do mesmo modo, que a hidrogenação preferencial da ligação C=O ocorre em sítios de Sn oxidado, que a ativam seletivamente de modo a promover sua hidrogenação. Além disso, a quimissorção de O₂ evidencia que o Sn provocou um espaçamento das partículas de Ru, o que por motivos geométricos, dificultaria a hidrogenação da ligação C=C, visto que a redução desta ligação ocorre em dois sítios Metal-H adjacentes. Em adição, o decréscimo do número de átomos de Ru resulta em um catalisador deficiente em hidrogênio quimissorvido, pois a adsorção de hidrogênio também ocorre na superfície do Ru.

Complementando, não se pode excluir o papel combinado da titânia com o Sn sobre a seletividade da reação. Entretanto, é complicado esclarecer o modo como essa interação ocorre, mas é válido fazer um paralelo entre ambos, já que se tratam de dois óxidos que atuam de maneira semelhante com relação a hidrogenação preferencial da carbonila. O TiO₂ bem como o SnO₂ são dois óxidos, os quais por meio de interações levam a formação das espécies TiO_x e SnO_x, que similarmente, aumentam a atividade

específica de hidrogenação da ligação C=O, ativando-a seletivamente por estarem na forma de sítios ácidos de Lewis, viabilizando sua redução. Concomitantemente, recobrem a superfície do metal nobre decrescendo a atividade global da reação de hidrogenação do aldeído α,β -insaturado. Assim, pode-se sugerir um efeito sinérgico entre o Ru, Sn e TiO₂, por meio de interações entre Ru-TiO₂, Ru-Sn e Sn-TiO₂.

O decréscimo da atividade observado em presença de Sn é atribuído, como já mencionado, ao recobrimento das partículas de Ru por fases óxidas de Sn. Com os dados contidos na Tabela 3.7 é possível constatar que uma pequena fração de Sn é suficiente para ocasionar uma diminuição da atividade da reação, o que acompanha o aumento da razão atômica Sn/(Sn+Ru), com exceção da razão igual a 0,7 para a amostra reduzida a 250 °C. Curiosamente, mesmo em presença do alto teor de Sn esse catalisador apresentou um aumento de atividade, o que não pode ser tomado como um erro experimental visto que a reação foi feita em duplicata, gerando resultados completamente reprodutíveis, inclusive sob o aspecto de seletividade.

4.3.3 – Efeito da Temperatura de Redução em Catalisadores Suportados em Óxido de Titânio.

O efeito da temperatura de redução sobre a seletividade da reação, como mostrado pela Tabela 3.7, é mais evidente no caso do catalisador monometálico 2%Ru/TiO₂, no qual o aumento desta temperatura para 400 °C beneficiou a formação de geraniol e nerol, atingindo 73%, enquanto que esse valor para a amostra reduzida a 250 °C foi de apenas 42%. Quanto às amostras bimetálicas, estas não apresentaram alterações significativas com respeito à seletividade, mas todas as amostras reduzidas a 400 °C foram bem menos ativas do que aquelas reduzidas em menor temperatura, o que mais uma vez sugere a ocorrência interações entre o Sn e a TiO₂.

O efeito da temperatura de redução sobre a seletividade e atividade de reações de hidrogenação de α,β -insaturados em presença de metais suportados em TiO₂ foi estudado

também por outros autores tais como VANNICE e SEN (1989), KASPAR *et al* (1992), COQ *et al* (1993a) e ENGLISH *et al* (1997b). Esses pesquisadores verificaram que amostras reduzidas em altas temperaturas favorecem a formação de álcoois insaturados, mas a atividade global da reação decresce. Os ganhos de seletividade apresentado por esses sistemas foi associado à forte interação metal suporte (SMSI), no qual os subóxidos de titânio, formados durante a redução, migram do suporte para interface metal-suporte, que por meio de interações com a ligação C=O promovem sua hidrogenação. O decréscimo da atividade da reação é explicado pelo recobrimento (decoração) dos sítios ativos do metal nobre pelas espécies TiO_x .

Similarmente, sugere-se que a melhor seletividade apresentada pelo catalisador monometálico 2%Ru/TiO₂, reduzido a 400°C, foi decorrente da forte interação metal suporte (SMSI), levando à criação de novos sítios catalíticos favoráveis à hidrogenação preferencial da ligação C=O. Com efeito, os resultados de quimissorção de O₂ dessas amostras bem como a queda observada de atividade concordam com essa idéia. Embora, no caso dos catalisadores bimetálicos não se possa prever o efeito isolado da temperatura de redução sobre a seletividade, a perda da capacidade de quimissorção de O₂ bem como o decréscimo da atividade da reação exibidos pelas amostras reduzidas a 400 °C, levam a concluir que tais catalisadores também se encontravam sob o estado SMSI.

4.4 – Comparação do Sistema Ru-Sn/TiO₂ com os Sistemas Rh-Sn/TiO₂ e Rh-Sn/SiO₂

Considerando que este trabalho consiste numa seqüência de outros que enfocam a hidrogenação catalítica do citral realizados por COUPÉ (1998) e LOBÃO (1999), é relevante fazer um paralelo entre esses resultados, ressaltando que as condições reacionais foram idênticas e os cálculos de conversão e seletividade foram todos feitos para 6 horas de reação.

COUPÉ (1998) obteve seus melhores resultados com o uso do catalisador Rh-Sn/SiO₂, preparado por co-impregnação com razão atômica Sn/(Sn+Ru) igual a 0,4. Com o

uso desse sistema a produção de geraniol e nerol alcançou 96%, sendo que a conversão do citral foi de 82%.

Note-se que o emprego do sistema Ru-Sn/TiO₂, embora tenha conduzido a bons resultados de seletividades, estes se mostraram pouco ativos até mesmo para razões atômicas inferiores a aquela empregada por COUPÉ (1998), visto que a atividade tende a decrescer com o aumento de Sn. Pode-se citar como exemplo, o catalisador cuja razão atômica Sn/(Sn+Ru) igual a 0,2, o qual apresentou o máximo de seletividade dentre as diferentes razões estudadas, mas que por outro aspecto foi pouco ativo, apresentando uma conversão de citral de apenas 22%. Esse comportamento do catalisador suportado em óxido de titânio deve estar relacionado à natureza do suporte, sugerindo que a interação do Sn com o metal nobre é modificada por interações combinadas entre TiO₂ e Ru e TiO₂ com o Sn.

Mais interessante são os resultados obtidos por LOBÃO (1999), onde empregando o sistema Rh-Sn/TiO₂ a autora verificou que o catalisador reduzido a 400 °C foi mais ativo do que aquele reduzido a 250 °C. A amostra tratada na temperatura maior atingiu 100% de conversão do citral, ao passo que para a reduzida a 250 °C a conversão foi de apenas 8%, contudo os produtos obtidos foram 100% de geraniol e nerol. Como já mencionado anteriormente, o comportamento apresentado pelo sistema Ru-Sn/TiO₂ foi contrário ao do Rh-Sn/TiO₂ quanto à temperatura de redução. Tais diferenças levam a crer que estejam relacionadas com a natureza química do Rh, visto que com outros metais do grupo VIII suportados em TiO₂, como Os, Ir e Pt, também mostram decréscimos de atividade com o aumento da temperatura de redução.

4.5 – Conclusões

- O Ru apresenta seletividade moderada à formação de álcoois insaturados a partir da hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados. Entretanto tal quadro pode ser revertido pela escolha adequada do suporte ou pela presença de aditivos.
- O uso da TiO_2 como suporte melhorou a seletividade do Ru mesmo para catalisadores tratados em menor temperatura de redução, eliminando as reações secundárias possíveis de acontecer durante a hidrogenação do citral, o que pode ser atribuído à interação metal suporte;
- Por outro lado, o emprego de Ru suportado em Al_2O_3 levou à formação de produtos originários de reações paralelas, sendo pouco seletivo aos álcoois geraniol e nerol, o que foi explicado em termos dos sítios ácidos da alumina. O efeito da adição de Sn ao catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumentou a formação dos álcoois bi-insaturados, diminuindo o percentual dos produtos **outros**, contudo esse comportamento é bem menos evidente do que no caso da TiO_2 , pois a alumina forma os chamados aluminatos de Sn, resultantes da interação do Sn com a Al_2O_3 , os quais são quimicamente inertes e não são facilmente redutíveis;
- A presença de Sn nos sistemas catalíticos foi decisiva para induzir a formação seletiva de geraniol e nerol, o que indica a presença de novos sítios catalíticos favoráveis a hidrogenação da ligação $\text{C}=\text{O}$, e que podem ser associados à presença de Sn oxidado. Ou, ainda, o aumento da seletividade com relação à redução da ligação $\text{C}=\text{O}$, pode ter sido beneficiado pela destruição dos sítios específicos à hidrogenação da ligação $\text{C}=\text{C}$ devido a efeitos geométricos, causado pelo espaçamento dos sítios ativos de Ru;
- O acréscimo da seletividade acompanhou o aumento do teor de Sn nos catalisadores atingindo um máximo, mas de qualquer modo, em presença do promotor, esta se manteve num patamar elevado;
- Juntamente com o aumento da atividade específica da reação o Sn provocou um decaimento da atividade global da reação de hidrogenação, o que pode ser esclarecido em termos do recobrimento dos sítios ativos de Ru por óxidos de Sn;

- De qualquer forma, o efeito do Sn não pode ser tomado como isolado e sim um efeito de natureza combinada, pois de acordo com os resultados pode se sugerir um efeito sinérgico entre metal, promotor e suporte;
- A maior temperatura de redução do catalisador monometálico suportado em TiO₂ promoveu o aumento da formação de geraniol e nerol, o que se explica pela natureza do suporte, que forma subóxidos do tipo TiO_x que migram para a interface metal suporte, e por se tratarem de sítios ácidos de Lewis ativam a ligação C=O, viabilizando a transferência de hidrogênio de um sítio Ru-H adjacente. O efeito da temperatura de redução nas amostras bimetálicas sobre a seletividade é menos evidente, contudo a queda da atividade da reação observada em amostras reduzidas a 400 °C indicam que estes sistemas podem estar sob o estado de forte interação metal suporte (SMSI);
- O efeito negativo da maior temperatura de redução sobre a atividade de todas as amostras reduzidas a 400 °C é esclarecido em termos do efeito de decoração das espécies subóxidos de titânia sobre a superfície do metal.

5 – Referências Bibliográficas

- ADAMS R. e GARVEY B. S., *Journal of American Chemical Society*, **48**, 477, (1926).
- BURCH, R., *Journal of Catalysis*, **71**, 348 (1981).
- BURKE Y., STARK M., ROACH S., SEM S. e CRONWELL P., *Lipids*, **321**, 51 (1997).
- COQ B., BITTAR A., DUTARTRE R. e FIGUERAS F., *Journal of Catalysis*, **128**, 275 (1991).
- COQ B., FIGUERAS F., GENESTE P., MOREAU C., MOREAU P. e WARAWDEKAR M., *Journal of Molecular Catalysis*, **78**, 211 (1993a).
- COQ B., KUMBHAR P. S., MOREAU C., MOREAU P. e WARAWDEKAR M. G., *Journal of Molecular Catalysis*, **85**, 211 (1993b).
- COUPÉ J. E. N., “Efeito do Método de Preparação de Catalisadores Rh-Sn Suportados em Sílica na Hidrogenação Seletiva do Citral a Geraniol e Nerol”
Dissertação de Mestrado – UNICAMP – Dezembro (1998).
- DELBECQ F. e SAUTET P., *Journal of Catalysis*, **152**, 217 (1995).
- DESHPANDE V. M., PATTERSON W. R. e NARASIMHAN C. S., *Journal of Catalysis*, **121**, 165 (1990a).
- DESHPANDE V. M., RAMNARAYIAN K. e NARASIMHAN C. S., *Journal of Catalysis*, **121**, 174 (1990b).
- ENGLISH M., RANADE V. S. e LERCHER J. A., *Journal of Molecular Catalysis*, **121**, 69 (1997a).
- ENGLISH M., JENTYS A. e LERCHER J. A., *Journal of Catalysis*, **166**, 25 (1997b).

- ERTL G., KNÖZINGER H. e WEITKAMP J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, **2**, (1997), editora VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (República Federal da Alemanha).
- FARIA J. L., MONTEIRO O. C., MARTINS J. P., FIGUEIREDO J. L., JORDÃO E. e MENDES M. J., *Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Cartagena de Indias, Colombia (1998).
- GALLEZOT P. e RICHARD D., *Catalysis Review – Science Engineering*, **40(1&2)**, 81 (1998).
- GALVAGNO S. e MILONE C., DONATO A., NERI G. e PIETROPAOLO R., *Catalysis Letters*, **17**, 55 (1993a).
- GALVAGNO S. e MILONE C., DONATO A., NERI G. e PIETROPAOLO R., *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, **78**, 163 (1993b).
- GILBERT L. e MERCIER C., *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, **51** (1993.).
- GIROIR-FENDLER, RICHARD D. e GALLEZOT P., *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals (M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier e G. Perot, eds.)*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. **41**. Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 171.
- KASPAR J., GRAZIANI M., ESCOBAR G. P. e TROVARELLI A., *Journal of Molecular Catalysis*, **72**, 243 (1992).
- KWAN R., YU S., HILDEBRANDT L. e ELSON C., *Faseb Journal*, **61**, 391 (1992).
- KLUSŔN P. e CERVENÝ L., *Chem. Listy*, **91**, 100 (1997).
- LI Y. X., KLABUNDE K. J. e DAVIS B. H., *Journal of Catalysis*, **128**, 1 (1991).
- LIESKE H. e VÖLTER J., *Journal of Catalysis*, **90**, 96 (1984).

- LOBÃO V. B., *Comportamento de Catalisadores Rh-Sn e Pt-Fe Suportados por Sílica e Titânia na Reação de Hidrogenação do Citral*, Tese de Doutorado – UNICAMP – Junho (1999).
- MARINELLI T. B. L. W., NABUURS S. e PONEC V., *Journal of Catalysis*, **151**, 1 (1995).
- MILONE C., GANGEMI C., INGOGLIA R., NERI G. e GALVAGNO S., *Applied Catalysis*, **184**, 89 (1999).
- NERI G., MILONE C., DONATO A., MERCADANTE L., e VISCO A. M., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **60**, 83 (1994).
- NERI G., MERCADANTE L., MILONE C., PIETROPAOLO R. e GALVAGNO S., *Journal of Molecular Catalysis*, **108**, 41 (1996).
- PONEC V., *Applied Catalysis*, **149**, 27 (1997).
- REYES P., KÖNIG M. E., PECCHI G., CONCHA I., GRANADOS M. L. e FIERRO J. L. G., *Catalysis Letters* **46**, 71 (1997).
- SANTOS O. A. A., *Hidrogenação Seletiva do Ácido Oleico em Catalisadores de Rutênio*, Tese de Doutorado – UNICAMP – Fevereiro 1999.
- SATAGOPAN V. e CHANDALIA S. B., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **59**, 257 (1994).
- SILVA, A. B., “*Hidrogenação Seletiva do Aldeído Cinâmico a Álcool Cinâmico sobre Catalisadores de Pt Suportados em Carvão Ativo e Óxido de Titânio*” – Tese de Doutorado – UNICAMP – Junho (1995).
- SILVA A. B., JORDÃO E., MENDES M. J. e FOUILLOUX P., *Applied Catalysis*, **148**, 253 (1997).
- TAUSTER S. J., FUNG S. C. e GARTEN R. L., *J. of American Chemical Society*, **100**, 170 (1978).
- TAYLOR K. C., *Journal of Catalysis*, **38**, 299 (1975).
- VANNICE M. A. e SEN B., *Journal of Catalysis*, **115**, 65 (1989).

- VANNICE M. A., *Journal of Molecular Catalysis*, **59**, 165 (1990).
- VANNICE M. A., *Catalysis Today*, **12**, 255 (1992).
- WISMEIJER A. A., KIEBOOM A. P. G. e BEKKUM H. V., *Applied Catalysis*, **25**, 181 (1986).
- ZAVALA A. V., MONTES A. O., ACOSTA D. e CORTÉS A. G., *Applied Surface Science*, **136**, 62 (1998).
- ZUCKERMAN H., *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, R. H. Herber (Ed), Plenum, New York, 267 (1984).