

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

**Catalisadores de Paládio-Cobre Suportados
sobre Sílica e Nióbia**

Autora: Marivone Nunho Sousa de Camargo Roma

**Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz**

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

22 000 41 04

**Campinas, SP - Brasil
dezembro/1999**



UNIVERSIDADE	Be.
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	R66c
Ex.	
COMBO BC/	40605
ROC.	2 F8/00
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
REÇO	\$11,00
DATA	18/03/00
N.º CPD	

CM-00135068-2

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

R66c Roma, Marivone Nunho Sousa de Camargo
Catalisadores de paládio-cobre suportados sobre sílica e nióbia / Marivone Nunho Sousa de Camargo Roma.--
Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadores: Antonio José Gomez Cobo, Gilberto Marques da Cruz,;

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

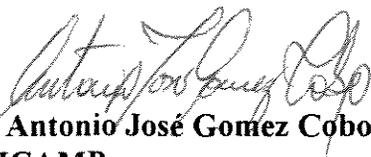
1. Catalisadores de metal. 2. Paládio. 3. Cobre. 4. Sílica. 5. Compostos de nióbio. 6. Desidrogenação. I. Cobo, Antonio José Gomez. II. Cruz, Gilberto Marques da. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

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

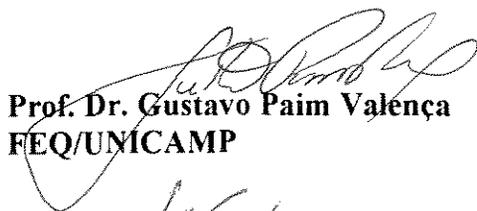
**Catalisadores de Paládio-Cobre Suportados
sobre Sílica e Nióbia**

Marivone Nunho Sousa de Camargo Roma

Tese de Doutorado defendida e aprovada, em 15 de dezembro de 1999, pela Banca Examinadora constituída pelos professores:



**Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo, Presidente
FEQ/UNICAMP**



**Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
FEQ/UNICAMP**



**Prof. Dr. David dos Santos Cunha
INPE**



**Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez
FAENQUIL**



**Prof. Dr. Luiz Fernando Moura
UFSCar**

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Marivone Nunho Sousa de Camargo Roma e aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de dezembro de 1999.



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo
Orientador

Dedicatória:

*Dedico este trabalho aqueles que me deram
muito amor e compreensão. Com eles, eu encontro
sempre o incentivo e a força necessária para querer sempre melhorar,*

*meus filhos – Bruno, Ana Claudia e Amanda Luiza
meu marido – Alvaro Alex de Camargo Roma
minha mãe – Maria Manoela Nunho Sousa
meu pai – Manoel Mauricio de Sousa (in memorium)*

Agradecimentos

Ao fim deste trabalho gostaria de externar os meus agradecimentos:

À minha família, em especial, pelo incentivo, apoio e compreensão em todos os momentos.

Aos professores Dr. Antônio José Gomez Cobo e Dr. Gilberto Marques da Cruz pela orientação, pela valiosa colaboração na discussão e revisão desta Tese.

Ao professor Dr. Ulf Schuchardt, do Instituto de Química da UNICAMP, onde realizei análises cromatográficas e por espectroscopia de massa.

Ao Dr. David dos Santos Cunha, do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, pelas análises de quimissorção de gases.

Aos professores Dr. Pedro K. Kiyohara e Dr^a Marina Silveira e à Eng^a Simone Perche de Toledo, do Instituto de Física da USP, pela colaboração na caracterização dos catalisadores por microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Dr. Hélio Tolentino e Dr^a Maria do Carmo Martins Alves, do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, pela colaboração na análise e tratamento dos dados obtidos por EXAFS.

Ao Sandro Pioli Zella, pelas explicações de operação do aparelho de RTP e cooperação nos trabalhos desenvolvidos.

À todas as pessoas que participaram, conviveram ou que sempre tiveram um sorriso para dar.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido (Projeto PICDT-FAENQUIL).

À UNICAMP pela oportunidade de realização desta Tese.

A Deus por todos os momentos de nossa vida.

Conhece-te a ti mesmo.
Sócrates

RESUMO

Catalisadores monometálicos de paládio, cobre e paládio-cobre suportados sobre sílica e nióbia foram preparados com teores de 0,5% ou 3% de Pd e 3% de Cu (% em massa). O método de impregnação ou coimpregnação seca foi empregado, utilizando-se como precursores: cloreto de paládio e sulfato de cobre. Os sólidos foram secados e submetidos a tratamentos térmicos distintos, a 300°C, sendo eles: calcinação sob ar sintético, redução sob hidrogênio ou uma associação desses.

Estes catalisadores foram submetidos a análise química elementar, quimissorção de hidrogênio, titulação hidrogênio-oxigênio, microscopia eletrônica de transmissão, espectrometria dispersiva de energia acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, redução à temperatura programada e EXAFS. Testes catalíticos foram realizados com a reação de desidrogenação do cicloexano, e uma avaliação destes catalisadores foi realizada na reação de oxidação parcial do benzeno a fenol.

Os catalisadores monometálicos com 0,5% de paládio suportado apresentaram dispersões metálicas em torno de 20%, enquanto aqueles com 3% de Pd apresentaram valores menores, em torno de 7%, independentemente dos suportes utilizados ou dos tratamentos térmicos a que foram submetidos. Tais dispersões foram determinadas pelas técnicas de adsorção de gases. A análise de catalisadores suportados sobre sílica por microscopia eletrônica de transmissão confirmou tais resultados. Os catalisadores calcinados e reduzidos foram submetidos a análise por redução à temperatura programada, e os perfis indicaram uma interação entre os dois metais suportados. A análise por EXAFS de sistemas suportados em sílica indicou que houve a formação de ligas Pd-Cu, uma com alto teor em Pd e outra com alto teor em Cu.

O emprego da nióbia como suporte dos catalisadores monometálicos de paládio levou a um aumento de cerca de 40% na frequência de rotação inicial medida na reação de desidrogenação do cicloexano, a 300°C, quando comparados com os valores obtidos com os sistemas sobre sílica. A energia de ativação da reação de desidrogenação do cicloexano, entre 260 e 300°C, igual 67 kJ/mol foi determinada utilizando-se o catalisador 3%Pd/Nb₂O₅ reduzido. Os catalisadores bimetálicos suportados apresentaram atividade insignificante nesta reação, bem como o catalisador 3%Cu suportado não mostrou qualquer atividade.

Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação do benzeno com oxigênio na presença de ácido acético e água, a 250°C e 1 atm, em fase gasosa, empregando-se um reator tubular contínuo. Os produtos condensáveis foram armadilhados em etanol, a 0°C, durante 16 horas de reação. Embora, as conversões de benzeno obtidas tenham sido muito baixas, a adição de 3%Cu ao sistema contendo 0,5%Pd/SiO₂ calcinado melhorou significativamente a produção de fenol mantendo uma seletividade de 88%.

Os resultados do presente trabalho permitem concluir que o excesso de cobre em sistemas bimetálicos Pd-Cu modifica as propriedades catalíticas e de adsorção do Pd, devido a interação Pd-Cu.

Palavras-chave: catalisadores bimetálicos de paládio-cobre, paládio, cobre, sílica, nióbia, desidrogenação do cicloexano, oxidação do benzeno

ABSTRACT

Palladium catalysts, copper and palladium-copper supported on silica and niobia were prepared with metallic contents of 0,5% or 3% of Pd and 3% of Cu (% mass). The incipient impregnation or coimpregnation method by using palladium chloride and copper sulfate was employed. After its drying, different thermal treatments at 300°C were carried out: calcination under synthetic air flow, reduction under hydrogen flow and its associations.

These catalysts were characterized by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, hydrogen chemisorption, H₂-O₂ titration, transmission electron microscopy, energy dispersive spectrometry by scanning electron microscopy, temperature programmed reduction and extended X-ray absorption fine structure. The catalytic systems had its activities evaluated in the cyclohexane dehydrogenation and benzene oxidation reactions.

The chemisorption results indicated that the metallic dispersion decreased from 20% to 7% when the content of Pd was increased from 0.5% to 3%. Such results were confirmed by transmission electron microscopy in specific case of Pd/SiO₂. TPR analysis of calcined and reduced catalysts suggested a possible interaction among the two supported metals. EXAFS characterization of silica supported systems confirmed the formation of Pd-Cu alloys in the bimetallic systems with high Pd or Cu contents.

With regard to Pd/Nb₂O₅ catalysts, the turnover number obtained in the cyclohexane dehydrogenation at 300°C was 40% higher than those obtained with the Pd/SiO₂ systems. The activation energy for cyclohexane dehydrogenation reaction, in the range 260°C to 300°C, was of 67 kJ/mol. The bimetallic catalysts showed very low turnover numbers (practically close to zero), and the catalysts 3%Cu supported did not show any activity.

The catalytic systems were employed in the benzene oxidation reaction with oxygen in the presence of acetic acid and water. These reactions were conducted at 250°C and 1atm by using a continuous tubular reactor. The products of reaction were trapped in ethanol at 0°C during 16 hours. Although, in these conditions, the benzene conversion had been very low, the addition of 3%Cu on 0.5%Pd/SiO₂ calcined improved significantly the phenol production maintaining 88% of selectivity.

The results of the present work suggest that an excess of copper for bimetallic systems Pd-Cu modify the catalytic and adsorption properties of palladium due to an interaction Pd-Cu.

Keywords: bimetallic catalysts, palladium-copper, niobia, silica, cyclohexane dehydrogenation, benzene oxidation.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1 - Catalisadores Monometálicos de Paládio.....	3
1.2 - Catalisadores Bimetálicos com Paládio.....	28
1.3 - Catalisadores de Paládio-Cobre.....	31
1.4 - Reações com Catalisadores de Pd-Cu.....	42
1.4.1 - Oxidação Direta do Benzeno a Fenol.....	42
1.4.2 - Desidrogenação do Cicloexano.....	50
1.5 - Conclusões Parciais.....	56
Capítulo 2 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	57
2.1 - Introdução.....	57
2.2 - Preparação dos Catalisadores.....	57
2.2.1 - Os Suportes.....	58
2.2.2 - Impregnação dos Suportes e Tratamentos Térmicos.....	59
2.3 - Caracterização dos Catalisadores.....	61
2.3.1 - Análise Química Elementar.....	63
2.3.2 - Volumetria de Gases.....	63
2.3.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	70
2.3.4 - Espectrometria Dispersiva de Energia.....	71
2.3.5 - Redução à Temperatura Programada.....	72

2.3.6 - EXAFS	76
2.3.7 - Testes Catalíticos com a Reação de Desidrogenação do Cicloexano	78
2.4 -Emprego dos Catalisadores na Reação de Oxidação Parcial do Benzeno.....	84
Capítulo 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
3.1 - Composição Química dos Catalisadores.....	90
3.2 - Estudo da Formação das Fases Ativas	96
3.3 - Características da Fase Metálica dos Catalisadores.....	102
3.4 -Avaliação Catalítica na Reação de Oxidação Parcial do Benzeno	128
3.5 - Interação Pd-Cu nos Catalisadores Bimetálicos.....	132
Capítulo 4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	135
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Isotermas hidrogênio-paládio de 80°C a 313°C. (ABEN, 1968).....	8
Figura 1.2 - Isotermas hidrogênio-paládio para Pd suportado e mássico. (ABEN, 1968).....	9
Figura 1.3 - Relação entre a estequiometria do β -PdHx e a sua temperatura de decomposição. (PINNA et al., 1997)	23
Figura 1.4 - Relação entre a estequiometria do β -PdHx e a dispersão dos catalisadores. (PINNA et al., 1997)	24
Figura 1.5 – Diagrama de fases do sistema Pd-Cu. (MASSALSKI, 1968).....	32
Figura 1.6 - Perfis de redução à temperatura programada de catalisadores de Pd e Cu suportados em sílica. (NORONHA et al.,1991).....	34
Figura 1.7 - Perfis de redução à temperatura programada de catalisadores de Pd e Cu suportados em nióbia (NORONHA et al.,1991).	35
Figura 1.8 – Isoterma de quimissorção de hidrogênio sobre catalisadores Ni-Cu, à temperatura ambiente (SINFELT, 1974).	52
Figura 1.9 -Atividades de catalisadores Ni-Cu nas reações desidrogenação docicloexano a benzeno e de hidrogenólise do etano a metano, a 316°C. (SINFELT, 1974).....	53
Figura 1.10 - Atividade na desidrogenação do cicloexano a 300°C versus hidrogênio quimissorvido a 25°C para catalisadores de Pt, Rh e Pt-Rh suportados sobre céria-alumina (ROGEMOND, 1997).....	55
Figura 2.1 – Dispositivo experimental de caracterização por volumetria de	

gases.	64
Figura 2.2 - Isotermas de adsorção de H ₂ a 70°C, sobre o catalisador 3Pd/SiO ₂ reduzido.	69
Figura 2.3 - Esquema do dispositivo experimental de Redução à Temperatura Programada.	75
Figura 2.4 - Esquema do dispositivo experimental para a reação de desidrogenação do cicloexano	79
Figura 2.5 – Esquema do dispositivo experimental para a reação de oxidação do benzeno.	85
Figura 2.6 – Cromatograma característico da análise dos produtos da reação de oxidação do benzeno.	89
Figura 3.1 - Micrografia do catalisador 3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅ reduzido obtida por MEV (ampliação de 3500 vezes).	95
Figura 3.2 - Mapeamento do Pd obtido por MEV do catalisador 3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅ reduzido.	95
Figura 3.3 - Mapeamento do Cu obtido por MEV do catalisador 3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅ reduzido.	96
Figura 3.4 - Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores suportados sobre sílica calcinados.	97
Figura 3.5 - Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores suportados sobre nióbia calcinados.	99
Figura 3.6 – Fotografia obtida por MET com o catalisador 0,5Pd/SiO ₂ reduzido.	105
Figura 3.7 – Micrografia obtida por MET com o catalisador 3Pd/SiO ₂ reduzido.	106
Figura 3.8 – Micrografia obtida por MET com o catalisador 3Pd-3Cu/SiO ₂ reduzido.	107

Figura 3.9 – Micrografias obtidas por MET dos catalisadores 3Pd/SiO ₂	109
Figura 3.10 – Distribuição dos diâmetros de partículas nos catalisadores suportados sobre sílica.....	111
Figura 3.11 – Espectro EXAFS da absorção de raios-X na borda K do Pd para catalisadores Pd-Cu/SiO ₂ reduzidos.	113
Figura 3.12 – Função Distribuição Radial obtida por EXAFS na borda K do Pd para catalisadores Pd-Cu/SiO ₂ reduzidos.	114
Figura 3.13 - Contribuições da primeira camada ao espectro de absorção, na borda K do Pd, obtido com o catalisador 3Pd/SiO ₂ reduzido	114
Figura 3.14 - Contribuições da primeira camada ao espectro de absorção, na borda K do Pd, obtido com o catalisador 3Pd3Cu/SiO ₂ reduzido	115
Figura 3.15 – Espectro EXAFS da absorção de raios-X na borda K do Cu para o catalisador 3Pd3Cu/SiO ₂ reduzido.	117
Figura 3.16 – Função Distribuição Radial obtida por EXAFS na borda K do Cu para o catalisador 3Pd3Cu/SiO ₂ reduzido.	118
Figura 3.17 - Contribuições da primeira camada ao espectro de absorção, na borda K do Cu obtido com o catalisador 3Pd3Cu/SiO ₂ reduzido	118
Figura 3.18 – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores suportados sobre sílica reoxidados.	122
Figura 3.19 – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores suportados sobre nióbia reoxidados.	123

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Métodos de Preparação de Catalisadores de Paládio.....	4
Tabela 1.2 - Dispersão (D) e diâmetro médio das partículas (d) de Pd nos catalisadores.(RAHAMAN & VANNICE, 1991)	17
Tabela 1.3 – Dispersão (D) e diâmetro médio das partículas (d) em catalisadores 0,3% Pd/SiO ₂ reduzidos a 300°C previamente calcinados em diferentes temperaturas. (SEPÚLVEDA & FÍGOLI, 1993).....	19
Tabela 1.4 - Resultados da caracterização de catalisadores por quimissorção e microscopia eletrônica de transmissão. (TÖRÖK et al., 1994).....	20
Tabela 1.5 - Dispersão (D) de catalisadores Pd/SiO ₂ submetidos a calcinação e redução. (BONIVARDI & BALTANÁS,1994)	21
Tabela 1.6 - Propriedades de catalisadores 0,5%Pd/F72, determinadas por quimissorção de H ₂ . (ARAMENDIA et al., 1995)	22
Tabela 1.7 – Reação de acetoxilação do benzeno sobre catalisadores de Pd/SiO ₂ e Pd-Au/SiO ₂ . (ARPE & HÖRNIG, 1970).....	45
Tabela 2.1 – Composição química da SiO ₂	58
Tabela 2.2 – Composição química do Nb ₂ O ₅ .5H ₂ O.....	58
Tabela 2.3 - Composições nominais dos catalisadores preparados.....	61
Tabela 2.4 – Métodos mais usados na caracterização de catalisadores.....	62
Tabela 3.1 - Composição dos Catalisadores Preparados	91
Tabela 3.2 – Composição química dos catalisadores obtida por EDS.	93
Tabela 3.3 - Características da fase metálica dos catalisadores, obtidas por	

volumetria de gases.	102
Tabela 3.4 – Diâmetros Médios das Partículas Metálicas nos Sistemas Pd/SiO ₂ e Pd-Cu/SiO ₂ reduzidos.....	108
Tabela 3.5 – Distribuição dos tamanhos das partículas obtidas por MET com catalisadores reduzidos.	110
Tabela 3.6 – Parâmetros estruturais medidos por EXAFS na borda K do Pd para catalisadores reduzidos e a referência de Pd ⁰	116
Tabela 3.7 – Parâmetros estruturais medidos por EXAFS na borda K do Cu para o catalisador 3Pd3Cu/SiO ₂ reduzido.	119
Tabela 3.8 - Resultados dos testes catalíticos na reação de desidrogenação do cicloexano, a 300°C.	125
Tabela 3.9 – Desempenho dos catalisadores Pd-Cu/SiO ₂ na oxidação parcial do benzeno.....	129
Tabela 3.10 – Desempenho dos catalisadores Pd-Cu/Nb ₂ O ₅ na oxidação do benzeno.	130

NOMENCLATURA

- A_j – amplitude do sinal devido ao absorvedor/retrodifusor (EXAFS)
- A.T.G. – análise termo-gravimétrica
- B.E.T.- Brunauer-Emmett- Teller
- c – velocidade da luz
- C – constante da lei de Victoreen (EXAFS)
- GCMS – espectrometria de massa acoplada a cromatografia gasosa
- D – dispersão metálica
- DCT – detetor de condutividade térmica
- DIC – detetor de ionização de chama
- dp – diâmetro médio de partícula
- DRX – difração de raios-X
- E₀ – energia da borda de absorção (EXAFS)
- EDS – espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (energy dispersive spectroscopy)
- EXAFS – extended X-ray absorption fine structure
- FDR – função distribuição radial
- FR₀ – frequência de rotação inicial
- ICP –espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry)
- IV – infravermelho
- mcat – massa de catalisador
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- MET – microscopia eletrônica de transmissão
- N_j – número de coordenação
- PLT – programador linear de temperatura
- QH – quimissorção de hidrogênio
- R_j – distância entre o átomo absorvedor central e os átomos da j-ésima esfera de coordenação
- RTP – redução à temperatura programada

S - seletividade

S_M – área metálica específica

SMSI – interação metal-suporte forte (strong metal-support interaction)

T_{amb} – temperatura ambiente

TT – tratamento térmico

V_0 – velocidade inicial de reação

V_P – volume poroso específico

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy

Y – número de sítios

INTRODUÇÃO

Os metais de transição do grupo VIII da tabela periódica têm sido identificados como catalisadores bastante ativos para diversos tipos de reação, tanto para as de oxidação quanto as de redução. Dentre esses metais, o paládio (Pd) tem mostrado alta atividade para diversas reações e, embora verifique-se uma evolução no número de trabalhos realizados nos últimos anos, as propriedades catalíticas deste metal oferecem ainda numerosas oportunidades para o desenvolvimento de pesquisas.

Na década de 50, observou-se que a adição de um segundo elemento a um metal pode provocar profundas alterações nas propriedades catalíticas e de adsorção. Neste período, apareceram diversos trabalhos sobre catalisadores bimetálicos compostos por metais do grupo VIII, ativos para reações com hidrocarbonetos, e por metais do grupo IB, inativos para estas reações. Uma grande atenção foi dada aos catalisadores Pd-Ag e Pd-Au, sendo observado que a formação da liga entre os dois metais provoca grandes mudanças na seletividade, beneficiando a obtenção do produto de interesse. A formação dos bimetálicos produz também grandes mudanças nas propriedades de adsorção, como tem sido constatado através de vários estudos de adsorção de hidrogênio.

O interesse pelos catalisadores bimetálicos Pd-Cu tem aumentado desde os primeiros estudos realizados por DE JONGSTE et al. (1980), sendo a sílica e a alumina os suportes mais empregados. No entanto, ainda há poucos trabalhos sobre tais bimetálicos suportados em óxidos redutíveis. A nióbia, denominação usada para o pentóxido de nióbio, tem sido estudada em numerosas aplicações catalíticas como: controle de poluição, oxidação seletiva, reações com hidrocarbonetos, hidrogenação e desidrogenação, entre outras. A maior aplicação da nióbia tem sido na área de oxidação seletiva, atuando como promotora de outros óxidos como a sílica, a titânia e a alumina, melhorando a atividade e seletividade desses materiais.

Introdução

Desta forma, o melhor conhecimento dos bimetálicos Pd-Cu suportados em nióbia (Nb_2O_5), aliado ao interesse da aplicação deste óxido facilmente obtido em nosso país, motivaram a realização do presente estudo. A revisão da literatura especializada apresentou um número elevado de publicações empregando a sílica como suporte de catalisadores metálicos. Tal fato, foi importante para a sua escolha como um suporte com propriedades e características bem definidas, a fim de possibilitar a comparação dos resultados de tais sistemas com aqueles suportados em nióbia.

Assim, o objetivo deste trabalho é o estudo de sistemas Pd-Cu suportados sobre nióbia e sílica, em diferentes proporções Pd/Cu e tratados sob diferentes condições térmicas como a calcinação e a redução diretas, e em alguns casos, a associação destes dois tratamentos. O emprego de tais sistemas na oxidação de benzeno e na reação de desidrogenação do cicloexano é também objetivo deste trabalho.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre técnicas de preparação de catalisadores contendo paládio e cobre suportados, bem como de suas principais características e aplicações em catálise heterogênea.

1.1 – Catalisadores Monometálicos de Paládio

Catalisadores metálicos à base de elementos químicos do Grupo VIII são largamente empregados em processos industriais. Dado o alto custo de tais elementos, é necessário explorá-los ao máximo, o que se faz depositando-os sobre um suporte com a finalidade de expor todos os átomos metálicos, ou seja, atingir 100% de dispersão metálica. De uma boa seleção do suporte e da técnica de preparação adotada dependerá a obtenção de catalisadores com as propriedades químicas e físicas desejadas. Além disso, é necessário conhecer a influência de vários fatores envolvidos nos procedimentos de preparação, dentre os quais pode-se citar: a natureza dos precursores metálicos, o método de preparação e os tratamentos térmicos realizados. Outros aspectos a serem considerados incluem, por exemplo, a ocorrência simultânea de absorção e adsorção quando das caracterizações empregando o hidrogênio, bem como a existência de uma forte interação do paládio com alguns suportes, casos já relatados quando do emprego da titânia e da nióbia.

A Tabela 1.1 reúne informações da literatura sobre trabalhos relativos à preparação de catalisadores de paládio suportado.

Tabela 1.1 - Métodos de Preparação de Catalisadores de Paládio

Referência	Suporte	Método	Teor de Metal(%)	Sal Precursor	Secagem	Calcinação	Redução
Sinfelt e Yates, 1967	SiO ₂	IS	10	PdCl ₂ + HCl	105°C/ 1 noite		450°C/2 h
Aben, 1968	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	IS, TI	0,53 a 15	PdCl ₂ + HCl Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	120°C/3 h	500°C/ 3h	400°C/1 h
Boudart e Hwang, 1975	SiO ₂	IS, TI	2,4 e 2,84	PdCl ₂ + HCl Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂		500°C/ 1 noite	380°C/1 h
Bozon-Verduraz et al., 1978	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂	IS, TI	1,5 a 12	PdCl ₂ + HCl Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	120°C/3 h		200°C/1 h e 300°C (IS); 100°C/2 h(TI)
Tauster et al., 1978a	TiO ₂	IS	2	PdCl ₂ + HCl	120°C/16 h		175°C/1 h ou 500°C/1 h
Omar et al., 1979	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂	IS, TI	1,25 a 10	PdCl ₂ + HCl Pd(NO ₃) ₂ Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	120°C/3 h		300°C/6 h
Vannice et al., 1981	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , TiO ₂	IS	2	PdCl ₂ + HCl	ar/16 h		120°C/30 min, 260°C/30 min e 400°C/1 h
Wang et al., 1981	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂	IS	1,86 a 10,28	PdCl ₂	ar/16 h	500°C/ 3h	400°C/1 h ou 700°C/2 h
Gubitosa et al., 1983	SiO ₂	I	0,60 a 4,95	H ₂ PdCl ₄ Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ Pd(NH ₃) ₄ (OH) ₂ Pd(C ₃ H ₅) ₂	110°C		400°C/2 h
Chen et al., 1983	Al ₂ O ₃	IS	0,3 a 3	PdCl ₂ + HCl		300°C/5 min	135°C/2 h

Referência	Suporte	Método	Teor de Metal(%)	Sal Precursor	Secagem	Calcinação	Redução
Boitiaux et al., 1983	Al ₂ O ₃	I	0,17 a 0,76	Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	120°C	200-600°C	300-800°C
Fleisch et al., 1984	SiO ₂ e La ₂ O ₃	IS, TI	0,75 a 9	PdCl ₂ + HCl	vácuo a 65°C	350°C/2 h	300°C/3 h
Bracey e Burch, 1984	SiO ₂ e TiO ₂	I	2	PdCl ₂	127°C/16 h	300°C/1 h	200-500°C
Chang et al., 1985	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , C, TiO ₂	TI, I	1 a 5	PdCl ₂ + HCl Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	110°C	400°C	400°C
Rieck e Bell, 1985	SiO ₂ , La ₂ O ₃	IS, TI	1,9 a 9	H ₄ PdCl ₄ + HCl	120°C/3 h	350°C/2 h	300°C/3 h
Rieck e Bell, 1986	SiO ₂ e TiO ₂	IS, TI	1,7 - 2	H ₄ PdCl ₄ + HCl	120°C/3 h	350°C/2 h	150-500°C
Rieck e Bell, 1987	SiO ₂	TI	0,66	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂	vácuo a Tamb	350°C/2 h	200-800°C/2 h
Gao e Schmidt, 1989	SiO ₂	IS	5	PdCl ₂	ar	800°C/4 h	250°C e 650°C por 4 h
Hicks et al., 1990	Al ₂ O ₃	TI		H ₂ PdCl ₄	105°C/ 1 noite	500-900°C/ 2 h	300°C/1 h
Rahaman & Vannice, 1991	MgO, SiO ₂ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂	IS TI	0,54 - 1,1	PdCl ₂ + HCl Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ , Pd(acac) ₂	Tamb ou 120°C/ 1 noite		120°C, 175°C ou 400°C/1 h
Leon & Vannice, 1991	SiO ₂	TI	1,23-2,48	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	120°C	300-500°C	300°C ou 400°C
Sepúlveda & Fígoli, 1993	SiO ₂	IS, TI	0,3	Pd(NO ₃) ₂ , Pd(Ac) ₂ , PdCl ₂	110°C	100-600°C/ 2 h	300°C
Török, 1994	SiO ₂	I	3	PdCl ₂			500°C/16 h

Referência	Suporte	Método	Teor de Metal(%)	Sal Precursor	Secagem	Calcinação	Redução
Bonivardi & Baltanás, 1994	SiO ₂	TI	1,1 a 7,7	Pd(AcO) ₂		150-450°C/ 2 h	200-450°C/2 h
Aramendía et al., 1995	SiO ₂ -AlPO ₄ Sepiolita	I	0,5	Na ₂ PdCl ₄	120°C/12 h		450-600°C/1 h
Dropsch & Baerns, 1997	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂	IS	2 - 10	Pd(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	130°C/4 h	400°C/14 h	200°C ou 500°C/3 h
Pinna et al., 1997	SiO ₂		2,4			400-600°C	250°C
Burch & Ramli, 1998	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	IS	1	Pd(NO ₃) ₂	120°C/4 h	500°C/16 h	350°C/1 h
Gotti & Prins, 1998	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	IS	3 e 4,5	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ PdCl ₂ , Pd(NO ₃) ₂	120°C/16 h	450°C/2 h	450°C/1 h
Maia et al., 1988	Nb ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃	IS	2	PdCl ₂	110°C/20 h		300°C ou 500°C
Noronha et al., 1990	Nb ₂ O ₅	IS	1,82	PdCl ₂ Pd(NO ₃) ₂	vácuo a 80°C ou 120°C/18 h	400°C/2 h	500°C
Noronha et al., 1991	Nb ₂ O ₅ , SiO ₂	IS I	2	PdCl ₂	120°C/18 h	400°C	300°C ou 500°C
Noronha et al., 1996	Nb ₂ O ₅	I	1,3	Pd(NO ₃) ₂	120°C/16 h	400°C/2 h	300°C/16 h ou 500°C/2 h
Higashio & Nakayama, 1996	Nb ₂ O ₅ .n H ₂ O	I	0,1	PdCl ₂		red. c/ N ₂ H ₄ e calc. 300°C	

TI - troca iônica, I - impregnação úmida e IS - Impregnação seca

SINFELT & YATES (1967) usaram o método de impregnação a seco para a preparação de um catalisador 10%Pd/SiO₂, o qual foi empregado na reação de hidrogenólise do etano. Após secagem ao ar a 105°C por cerca de 12 horas, o catalisador foi reduzido sob fluxo de hidrogênio a 450°C por um período de 2 horas. A área metálica específica, igual a 47 m²/g de metal, foi determinada por quimissorção de CO, e conduziu a um diâmetro médio das partículas de paládio de 10,6 nm. Tal dimensão média foi confirmada pelos resultados obtidos por Difração de Raios-X.

ABEN (1968) estudou a quimissorção do hidrogênio em catalisadores de paládio suportados sobre sílica ou alumina. No caso específico da sílica, os catalisadores foram preparados por duas técnicas: impregnação úmida (precursor PdCl₂) e troca iônica (precursor Pd(NH₃)₄Cl₂). O autor empregou uma temperatura de redução igual a 400°C, a fim de evitar a sinterização pronunciada do metal. O estudo desses catalisadores tratados sob hidrogênio por 20 h, a temperaturas entre 400 e 800°C, mostrou que a razão H/Pd diminui drasticamente após o tratamento nas temperaturas mais altas. O diâmetro médio das partículas variou de 2,2 nm a 6,85 nm, em função da temperatura de redução empregada. Estes resultados foram confirmados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), indicando que a quimissorção de H₂ é uma ferramenta para a determinação da área metálica de catalisadores de paládio, desde que as condições dessa análise sejam bem escolhidas. O autor, além de apresentar dados referentes a diversas isotermas de H₂, mostrados na Figura 1.1, indica as condições de Nernst (1963) como sendo aceitáveis para a determinação de áreas metálicas em catalisadores de paládio, tais como, por exemplo: temperatura de 70°C e pressão de H₂ de 1 Torr. Trabalhando-se assim, a absorção de hidrogênio fica reduzida à aproximadamente 0,002 átomos de H por átomo de Pd e a estequiometria de adsorção irreversível é de um átomo de H por átomo de Pd exposto.

Através de três isotermas construídas a partir de dados obtidos pelo método de análise proposto, analisando-se catalisadores com três tamanhos médios distintos de partículas metálicas, quais sejam, Pd/SiO₂ com dimensões médias de 2,5 nm e 13 nm e Pd

mássico com dimensões superiores a 50 nm, o autor mostrou que a forma inicial das isotermas é comum aos três casos, sendo devida à fase α do hidreto. A diferença subsequente, devida à difusão do hidrogênio nos cristalitos do metal, comprova que a fase β -PdH decresce com o tamanho de partícula, conforme pode ser observado na Figura 1.2.

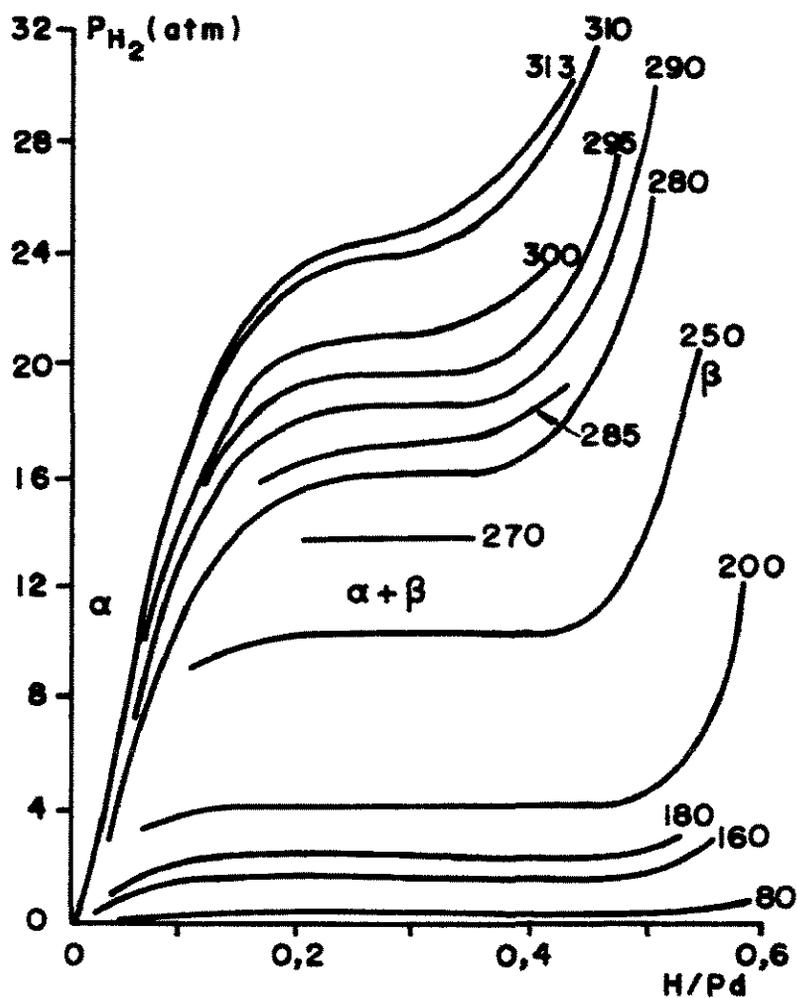


Figura 1.1 - Isotermas hidrogênio-paládio de 80°C a 313°C. (ABEN, 1968)

BENSON et al. (1973), utilizando catalisadores comerciais 5%Pd/Al₂O₃, estudaram a determinação da área metálica de paládio empregando titulações H₂-O₂. Os

autores em questão constataram que à temperatura de 30°C, a fase beta começa a se formar quando a pressão de hidrogênio atinge 17 Torr, enquanto que a 100°C esta fase só aparece a partir de 350 Torr. Efetuando titulações H₂-O₂ a 100°C, verificaram ser este o método mais sensível para a determinação da área metálica específica dos catalisadores, já que três átomos de hidrogênio são consumidos para cada átomo de paládio superficial. Uma outra vantagem da titulação é que tal técnica pode ser usada com catalisadores reduzidos que foram expostos ao ar, sem a necessidade de uma pré-ativação a alta temperatura, a qual poderia alterar a dispersão da fase metálica.

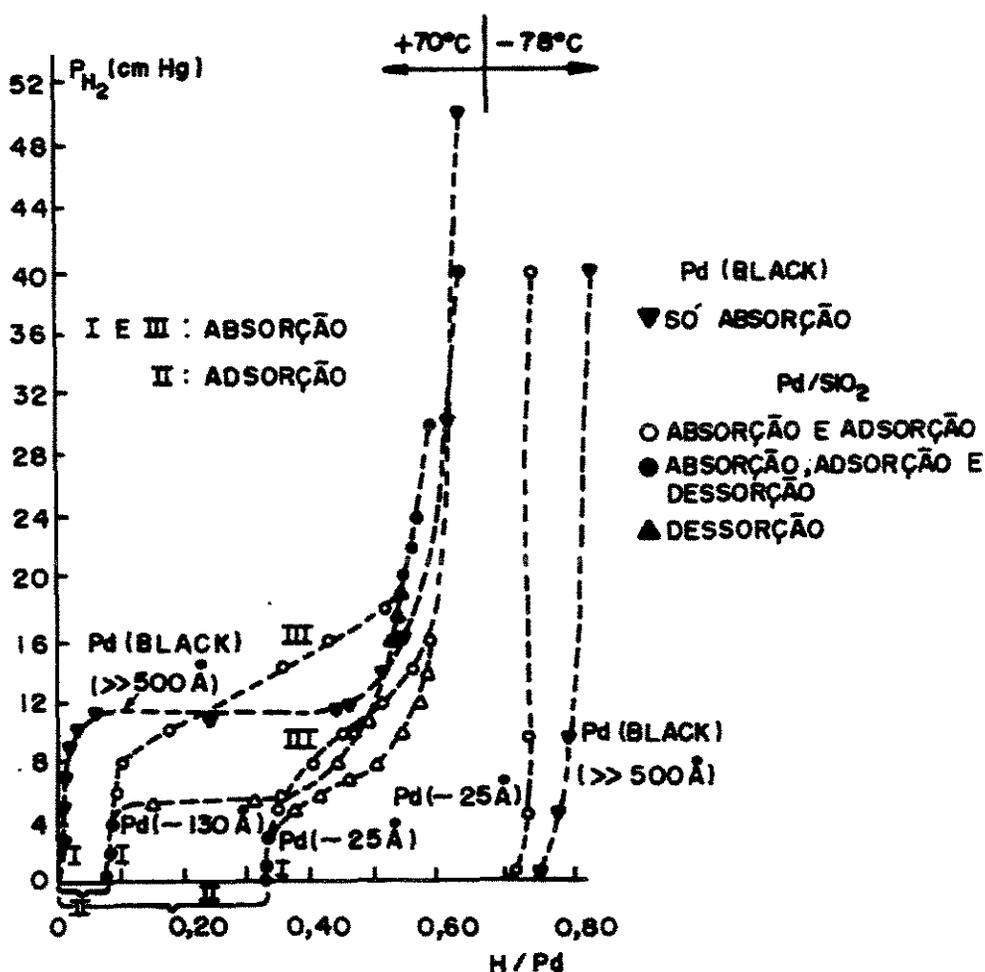


Figura 1.2 - Isotermas hidrogênio-paládio para Pd suportado e mássico.
(ABEN, 1968)

BOUDART & HWANG (1975) após estudarem diferentes técnicas para a preparação de catalisadores de paládio suportado sobre sílica, observaram que aqueles preparados por troca iônica apresentavam uma dispersão da fase metálica maior do que aqueles preparados pelo método de impregnação seca. Os autores verificaram que a solubilidade do hidrogênio em paládio diminui linearmente com o aumento da porcentagem de dispersão do metal, sendo nula quando a dispersão é de 100%.

BOZON-VERDURAZ et al. (1978) usaram duas técnicas para a preparação de catalisadores de paládio suportados sobre SiO_2 , Al_2O_3 e TiO_2 : impregnação seca e troca iônica. As análises dos catalisadores reduzidos efetuadas por XPS mostraram que o método de troca iônica levou a dispersões mais altas daquele metal.

TAUSTER et al. (1978a) prepararam catalisadores de Os, Pt, Ir, Ru, Rh e Pd suportados sobre TiO_2 . O precursor de paládio foi uma solução de PdCl_2 e o método de preparação empregado foi o da impregnação seca. Foram utilizados dois tipos de tratamentos térmicos: o primeiro consistiu de uma redução a 500°C por uma hora, seguido de resfriamento sob fluxo de H_2 até 450°C , com vácuo a esta temperatura por meia hora e resfriamento sob vácuo dinâmico até a temperatura ambiente, ou redução a 175°C por uma hora, vácuo por duas horas e resfriamento sob vácuo dinâmico até a temperatura ambiente. Os autores constataram que a redução a 175°C conduz a um catalisador bem disperso, que exhibe capacidade de adsorção tanto de H_2 como de CO . No entanto, a redução do catalisador a 500°C diminui sua capacidade de adsorção a praticamente zero. Medidas de MET e de DRX mostraram que a perda da capacidade de adsorção não é devida ao estado de aglomeração do metal. Dessa forma, os autores consideraram o fenômeno da supressão da capacidade de quimissorção de hidrogênio e de monóxido de carbono como sendo devido a uma interação metal-suporte forte, ou seja, a existência de SMSI (strong metal-support interaction). Tal interação pode ser eliminada por um tratamento sob oxigênio; assim um catalisador reduzido a 500°C ($\text{H}/\text{M} = 0,05$), quando oxidado a 400°C por uma hora e novamente reduzido a 175°C , retomou o mesmo valor de H/M (cerca de 0,93) apresentado quando do emprego de uma simples redução a 175°C . Tal fato levou os

autores a concluir que a forte interação do paládio com o suporte (SMSI) pode ser revertida.

OMAR et al. (1979) estudaram catalisadores de paládio suportado em sílica, alumina ou titânia, preparados por impregnação seca, sendo estes destinados à reação de oxidação do etileno. Três catalisadores contendo 10%Pd/SiO₂, preparados com precursores diferentes, PdCl₂, Pd(NO₃)₂ e Pd(NH₃)₄Cl₂, mostraram que a dispersão, de aproximadamente 7%, não depende da natureza do sal precursor utilizado. Nestes casos, os valores das áreas metálicas específicas foram de aproximadamente 40 m²/g de metal, tendo-se diâmetros médios de partículas com aproximadamente 12,5 nm. A partir das medidas cinéticas efetuadas em um microreator dinâmico diferencial, à pressão atmosférica e para temperaturas de reação entre 100 e 230°C, os autores constataram que para a maioria das amostras, catalisadores reduzidos *in situ*, a atividade para a oxidação do etileno e a seletividade em ácido acético eram baixas até a temperatura de 110°C, tendo sido encontrado os melhores resultados quando empregado o catalisador de Pd suportado em SiO₂. Em seguida, ao utilizarem na oxidação do etileno dois valores diferentes para a razão molar oxigênio/etileno, uma para a obtenção de uma mistura rica em oxigênio e outra para a obtenção de uma mistura pobre, os autores observaram que com a utilização de misturas ricas em oxigênio tanto a atividade como a seletividade aumentaram significativamente, sendo idênticas para todos os catalisadores analisados. Os autores propuseram que o trabalho em condições de alta conversão teria levado à destruição das interações paládio-suporte e a uma modificação da superfície dos catalisadores.

VANNICE et al. (1981) prepararam diversos catalisadores de paládio suportado sobre sílica, alumina, sílica-alumina e titânia, com um teor metálico aproximado de 2%. O método de impregnação seca foi utilizado, com solução impregnante de cloreto de paládio. Os materiais foram a seguir secados à temperatura ambiente por 16 h em ar e reduzidos empregando-se três patamares de temperatura: 120°C por 30 min, 260°C por 30 min e 400°C por 1 h. Os tamanhos das partículas metálicas, determinados a partir de quimissorção de hidrogênio e quimissorção de monóxido de carbono, apresentaram concordância entre os valores obtidos pelas duas técnicas, sendo aproximadamente 5,7 nm

para o catalisador 1,93%Pd/SiO₂ e 6,2 nm para o catalisador 1,86%Pd/TiO₂.

WANG et al. (1981) numa continuação do trabalho citado anteriormente, caracterizaram os diferentes catalisadores por difração de raios-X, além do emprego das quimissorções de hidrogênio e de monóxido de carbono, obtendo concordância de resultados. Nas medidas de quimissorção admitiram as hipóteses de existência de partículas metálicas na forma esférica, estequiometrias de adsorção iguais a um, tanto para H/Pd quanto para CO/Pd e utilizaram o valor da densidade de sítios metálicos de Pd igual a $1,3 \times 10^{19}$ sítios.m⁻². Efetuando as medidas de quimissorção de hidrogênio a 27°C e 225 Torr, os autores verificaram que a razão de hidrogênio absorvido por átomo de paládio foi de 0,52, no caso do catalisador 1,93% Pd/SiO₂. As frequências de rotação na reação de hidrogenação do CO, efetuada a 275°C, pressão total de 1 atm e com razão molar H₂/CO= 3, aumentaram na seguinte ordem: Pd/SiO₂ << Pd/SiO₂-Al₂O₃, Pd/Al₂O₃ < Pd/TiO₂. Os autores justificaram a maior atividade apresentada pelo catalisador Pd/TiO₂ como sendo devida a uma maior concentração de hidrogênio na superfície do metal, compensando a redução acentuada da cobertura de CO.

BOND (1982) em um trabalho genérico sobre a modificação das propriedades catalíticas devidas às interações metal-suporte, classifica estas últimas em fracas (por exemplo em SiO₂ e Al₂O₃), médias (em zeólitas) ou fortes - SMSI (metais suportados em óxidos redutíveis, como por exemplo a TiO₂). Segundo o autor, os metais depositados sobre as zeólitas tornam-se deficientes em elétrons, enquanto que sobre titânia reduzida eles estão enriquecidos em elétrons.

GUBITOSA et al. (1983) pesquisaram o emprego de diferentes precursores de paládio na preparação de catalisadores suportados sobre sílica, a fim de avaliar as influências das técnicas de preparação sobre a dispersão da fase metálica. Os autores constataram que as melhores dispersões foram obtidas com o emprego de complexos amínicos (dispersão metálica entre 62% e 77%). Análises por Redução à Temperatura Programada foram realizadas a fim de estudar a redutibilidade dos catalisadores, sendo observado que a redutibilidade diminui na seguinte ordem: H₂PdCl₄ > Pd(C₃H₅)₂ >

$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 = \text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$. O catalisador preparado a partir de uma solução de H_2PdCl_4 mostrou a formação de PdO. Essa fase óxida de Pd foi facilmente reduzida pelo hidrogênio mesmo à temperatura ambiente.

CHEN et al. (1983) prepararam catalisadores com teores de 0,3 até 3% de paládio suportado sobre alumina, utilizando o método de impregnação seca. Os tratamentos térmicos empregados incluíram calcinação a 300°C por 5 min sob 150 Torr de oxigênio, redução com hidrogênio a 135°C por 2 h e a seguir vácuo a 380°C por 18 h. Os autores observaram que a dispersão dos catalisadores diminuiu com o aumento do teor de paládio no catalisador. A dispersão do catalisador 0,3%Pd/Al₂O₃ foi igual a 44,4%, enquanto que para o catalisador 3%Pd/Al₂O₃ foi de 13,4%. Tais resultados foram obtidos com o emprego de sete diferentes técnicas de quimissorção, inclusive titulação H₂-O₂ à temperatura ambiente, com concordância entre os resultados obtidos.

BOITIAUX et al. (1983) usaram acetilacetato de paládio como precursor para a impregnação de uma alumina de baixa área específica. O catalisador foi secado a 120°C, a fim de evaporar o benzeno usado como solvente na impregnação. Os diversos tratamentos térmicos de calcinação e de redução empregados levaram à obtenção de catalisadores apresentando dispersões diferentes, as quais foram determinadas por quimissorção de CO. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão confirmaram que catalisadores calcinados a 300°C e reduzidos até 350°C alcançaram dispersões muito próximas a 100% com diâmetro médio das partículas metálicas inferior a 1,0 nm.

FLEISCH et al. (1984) empregaram o método de impregnação a seco para a preparação de catalisadores de Pd suportado sobre sílica, a partir do precursor H_2PdCl_4 obtido através de PdCl₂ e HCl, segundo o método de Aben (1968). Os catalisadores Pd/SiO₂ com teores de 0,75; 2,0; 5,1 e 9% mostraram dispersões de 28, 35, 26 e 18%, respectivamente.

BRACEY e BURCH (1984) estudaram a influência da temperatura de redução sobre a morfologia de catalisadores de paládio suportado sobre sílica e titânia. Através do método de impregnação úmida, os autores prepararam catalisadores contendo 2% em

massa de paládio empregando soluções aquosas de PdCl_2 . O excesso de água foi retirado com o auxílio de um rotavapor, após o que os catalisadores foram secados em estufa a 127°C por 16 h, seguindo-se uma calcinação sob fluxo de ar a 300°C por 1 h. Para as medidas de área metálica específica por volumetria de hidrogênio e de monóxido de carbono, os catalisadores foram reduzidos entre 200 e 500°C , tendo sido observado que a dispersão do paládio ficou em torno de 12%, independentemente do suporte empregado. Este valor é menor do que aquele normalmente esperado para catalisadores Pd/SiO_2 , tendo tal fato sido atribuído ao método de preparação empregado. Os catalisadores Pd/TiO_2 reduzidos em temperaturas superiores a 400°C mostraram baixas capacidades de adsorção hidrogênio ou CO, bem como menores atividades para a hidrogenólise do etano realizada a 400°C , o que foi explicado pelos autores com a hipótese da presença de SMSI.

CHANG et al. (1985) desenvolveram estudos de redução à temperatura programada sobre catalisadores com teores de paládio de 1 a 5% suportado sobre sílica, titânia, alumina. Para os dois métodos de preparação empregados, impregnação úmida e troca iônica, observaram que o paládio foi reduzido a temperaturas menores que 200°C . Segundo os autores, os tratamentos térmicos sob hidrogênio a temperaturas superiores a 300°C pode levar a SMSI e a sinterização, sendo a absorção de hidrogênio pelo paládio suprimida pela SMSI. Os catalisadores de Pd/SiO_2 reduzidos em duas temperaturas diferentes, a 400°C e 600°C , não apresentaram SMSI, enquanto o catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou SMSI quando foi submetido a redução na temperatura de 600°C , o que pode ser removido por um tratamento de calcinação a 400°C . Para as mesmas condições de redução, tanto a sinterização dos catalisadores suportados quanto à tendência de formação de SMSI seguiu a tendência: $\text{Pd}/\text{TiO}_2 > \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{SiO}_2$.

RIECK & BELL (1985, 1986) desenvolveram estudos sobre a interação de hidrogênio e CO com catalisadores de paládio suportado sobre sílica, lantânia e titânia. Os catalisadores suportados sobre sílica foram preparados a partir de uma solução de H_2PdCl_4 em HCl 1N, empregando dois métodos de impregnação: a impregnação seca e a troca iônica. As amostras foram secadas, calcinadas a 350°C por 2 h sob fluxo de mistura 21%

O₂ em He, e a seguir reduzidas sob H₂ a 300°C por 3 h. Para os catalisadores com composições 2% e 9% de Pd/SiO₂ as dispersões foram de 35% e 18%, respectivamente, tendo sido medidas através de titulação H₂-O₂. Os tamanhos médios das partículas metálicas calculados para tais catalisadores foram de 3 nm e 6 nm, respectivamente. Os autores estudaram a dispersão do paládio em função da temperatura de redução, numa faixa de temperatura de 150°C a 500°C. Nenhuma variação de dispersão foi observada tanto para os catalisadores suportados em sílica como em titânia, os quais foram reduzidos a 150, 300 e 400°C. RIECK & BELL (1987) complementaram estes estudos com catalisadores 0,66%Pd/SiO₂, então preparados por troca iônica a partir de uma solução aquosa de Pd(NH₃)₄Cl₂, a 25°C, com pH = 12 ajustado com a adição de NH₄OH. Os materiais foram secados sob vácuo à temperatura ambiente, as condições de calcinação foram as mesmas anteriormente descritas e foram reduzidos por 2 h numa temperatura de redução na faixa de 200°C a 800°C. Os resultados obtidos mostraram uma dispersão do paládio igual a 85% quando a temperatura de redução do catalisador foi de 200°C, enquanto que o aumento da temperatura de redução levou a dispersões menores, como exemplo o tratamento na temperatura de 800°C levou a obtenção de 28% de dispersão. Os autores observaram a influência da dispersão do paládio na reação de hidrogenação do monóxido de carbono a metano, tendo sido encontrado que a frequência de rotação para a metanação aumenta com a diminuição da dispersão.

JOYAL & BUTT (1987) prepararam catalisadores de paládio suportado sobre sílica, com teores mássicos do metal de até 2%, a partir de troca iônica com o precursor Pd(NH₃)₄(NO₃)₂. Os catalisadores com dispersões variadas (entre 5 e 80%) foram caracterizados tanto pela quimissorção de hidrogênio como pela titulação H₂-O₂, a fim de comparar estas técnicas. O último método revelou valores mais baixos de dispersão, sendo a razão dos resultados obtidos pelos dois métodos de aproximadamente 0,83, a qual se mostrou independente do tamanho médio das partículas metálicas. Os autores concluíram que nas análises realizadas por quimissorção acima de 60°C é correto usar H/Pd = 1.

GAO e SCHMIDT (1989) estudaram o efeito dos tratamentos térmicos de

oxidação e redução sobre catalisadores de Ru, Rh, Ir, Ni, Pt e Pd suportados sobre sílica. Os catalisadores foram preparados a partir da impregnação do suporte com soluções aquosas dos respectivos cloretos metálicos, de forma a obter um teor metálico de 5% em massa. As amostras foram secadas e calcinadas em ar a 800°C por 4 horas, a fim de obterem baixas dispersões metálicas. Análises dos catalisadores reduzidos, realizadas através de XPS, mostraram que os agentes ativos estão totalmente reduzidos ao seu estado de valência zero, após aquecimento sob hidrogênio a 250°C. Tal resultado foi confirmado por difração de raios-X, técnica com a qual não foi observada nenhuma raia de difração relativa a fases de óxido de paládio.

KARPINSKI (1990) publicou um trabalho de revisão sobre a catálise do paládio suportado e mássico, mostrando que há indícios da existência de paládio deficiente em elétrons no caso de catalisadores onde a dispersão do metal é de aproximadamente 100%.

HICKS et al. (1990) verificaram o efeito de estrutura de catalisadores Pd/Al₂O₃ sobre a oxidação do metano. Os catalisadores foram preparados pelo método de troca iônica, empregando-se soluções de H₂PdCl₄. Após as etapas de filtragem e lavagem com água destilada, os precursores obtidos foram secados em ar por uma noite a 105°C. O material foi dividido em três partes que foram a seguir calcinadas, em diferentes temperaturas, a 500°C, 700°C e 900°C por 2 h em ar e posteriormente reduzidas a 300°C por 1 h. As conversões obtidas na reação de oxidação aumentaram com a diminuição do tamanho de partícula metálica. Os autores sugeriram que o óxido de paládio disperso sobre alumina é muito menos ativo do que o óxido disperso sobre a superfície dos cristalitos de paládio. E ainda que, o cloro introduzido no catalisador, durante a preparação do mesmo, pode inibir a taxa de oxidação do metano.

RAHAMAN & VANNICE (1991) prepararam catalisadores de paládio sobre MgO, SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e TiO₂. O catalisador Pd/SiO₂ foi preparado por troca iônica, a partir de uma solução de Pd(NH₃)₄(NO₃)₂.2H₂O. Para os demais suportes foi usada a impregnação seca, tendo sido empregado o acetilacetonato de paládio no caso do suporte MgO, enquanto que para os suportes Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e TiO₂ o precursor

utilizado foi PdCl₂. Alguns precursores foram pré-tratados a 27°C por 30 min sob fluxo de He e então a 120°C por 1 h. Em seguida, o fluxo de He foi substituído pelo de H₂ e as amostras foram reduzidas a 120°C ou a 175°C por 1 h. Alguns precursores foram também reduzidos a 400°C por 1 h, tendo sido previamente tratados sob He a 120°C por 30 min e a 260°C por 30 min. Todos os catalisadores foram caracterizados por quimissorção de hidrogênio, empregando-se a estequiometria de adsorção irreversível H/Pd = 1. O diâmetro médio dos cristalites de Pd, *d*, foi determinado pela fórmula: $d(\text{nm}) = 1,13/D$, onde *D* é a dispersão. A variação da temperatura de redução levou à obtenção de dispersões entre 21% e 56% conforme Tabela 1.2. Pode-se observar que, apesar do tratamento de redução para o catalisador 2,67%Pd/SiO₂ ter sido a 400°C, a dispersão metálica obtida foi igual a 56%, correspondendo a um diâmetro médio das partículas metálicas igual a 2 nm.

Tabela 1.2 - Dispersão (D) e diâmetro médio das partículas (d) de Pd nos catalisadores. (RAHAMAN & VANNICE, 1991)

Catalisador	Temperatura de redução(°C)	D(%)	d(nm)
1,3% Pd/MgO	175	25	4,5
0,5% Pd/Al ₂ O ₃	400	44	2,6
1,1% Pd/TiO ₂	175	56	2,0
1,1% Pd/TiO ₂	400	21	5,4
1,1% Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	120	48	2,4
1,1% Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	175	33	3,4
1,1% Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	400	25	4,5
2,67% Pd/SiO ₂	400	56	2,0

Os catalisadores foram empregados nas reações de hidrogenação do tolueno, do o-, m- e p-xilenos, comparando-se os resultados obtidos àqueles da hidrogenação do benzeno. As maiores frequências de rotação nessas reações foram obtidas com o emprego dos catalisadores reduzidos com melhor dispersão tendo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e de TiO_2 como suportes, e as mesmas decresceram na seguinte ordem: benzeno > tolueno \geq p-xileno \geq m-xileno > o-xileno. Esta última tendência foi atribuída a um efeito eletrônico da adição de grupos metila sobre o anel aromático, embora um efeito estérico também pareça ser responsável pelas baixas taxas obtidas durante a hidrogenação do o-xileno. Todas as reações foram de primeira ordem em relação ao H_2 e de ordem zero em relação ao composto aromático. As energias de ativação obtidas foram próximas àquela da hidrogenação do benzeno, com valores médios de 11,8; 12,0; 12,7 e 13,7 kcal/mol para tolueno, m-xileno, o-xileno e p-xileno, respectivamente.

LEON & VANNICE (1991) prepararam catalisadores de paládio suportado sobre sílica, com teores metálicos de 1,23% e 2,48%, empregando a técnica de troca iônica a partir de solução de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Após filtração e lavagem com água, o precursor foi secado a 120°C ao ar por várias horas. Alguns catalisadores foram reduzidos diretamente e outros foram calcinados antes da redução. Os tratamentos térmicos foram realizados a temperaturas de 300, 400 e 500°C , para a calcinação, e de 300 e 400°C para a redução. Os autores constataram que a estequiometria de adsorção do hidrogênio, (H/Pd) variou desde 1,45 a -196°C até 0,05 a 400°C .

SEPÚLVEDA & FÍGOLI (1993) prepararam catalisadores Pd/ SiO_2 por troca iônica, empregando como sal precursor PdCl_2 , previamente dissolvido em NH_4OH a pH = 11. A sílica, com área específica de $270 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, foi mantida em solução de NH_4OH , antes e durante a adição da solução de paládio. Após secagem a 110°C , os sólidos foram calcinados a diferentes temperaturas sob fluxo de ar durante 2 h, sendo a seguir reduzidos a 300°C por 2 h. Os autores constataram para catalisadores contendo 0,3% de Pd um aumento da dispersão da fase metálica com o aumento da temperatura de calcinação até 500°C , conforme Tabela 1.3, tendo sido obtido um valor máximo de 95% da dispersão a 300°C ,

entretanto a dispersão diminuiu para 15% quando a temperatura de calcinação foi igual a 600°C. Os autores imputaram tal queda da dispersão, quando de calcinações acima de 500°C, ao fenômeno de sinterização.

Tabela 1.3 – Dispersão (D) e diâmetro médio das partículas (d) em catalisadores 0,3% Pd/SiO₂ reduzidos a 300°C previamente calcinados em diferentes temperaturas. (SEPÚLVEDA & FÍGOLI, 1993)

Temperatura de calcinação(°C)	D(%)	d(nm)
100	53	2,18
200	85	1,36
300	95	1,22
400	90	1,29
500	89	1,30
600	15	7,70

TÖRÖK et al. (1994) prepararam catalisadores de Pt, Rh e Pd suportados em sílica, a partir de cloretos desses elementos. Após impregnação, os materiais foram reduzidos a 500°C por 16 h sob fluxo de hidrogênio. A dispersão metálica foi determinada por quimissorção de hidrogênio, no caso de catalisadores de platina e de ródio, e por quimissorção de CO para o catalisador de paládio. Os resultados obtidos foram comparados com análises realizadas por microscopia eletrônica de transmissão, havendo concordância dos resultados obtidos pelas duas técnicas, conforme Tabela 1.4. O catalisador 3,0%Pd/SiO₂ apresentou 15,4% de dispersão metálica e diâmetro médio de

partículas igual a 6,9 nm.

Tabela 1.4 - Resultados da caracterização de catalisadores por quimissorção e microscopia eletrônica de transmissão (MET). (TÖRÖK et al., 1994)

Catalisador	Quimissorção ^a		MET	
	D(%) ^b	d(nm) ^c	d(nm) ^c	D(%) ^b
3,0%Pd/SiO ₂	15,4	6,9	6,5	16,4
3,0%Pt/SiO ₂	11,8	8,6	8,8	11,5
3,2%Rh/SiO ₂	27,0	3,9	4,3	24,4

a) Estequiometria de quimissorção: H/Pt = H/Rh = CO/Pd = 1; b) dispersão = número de átomos metálicos expostos/número total de átomos metálicos; c) diâmetro médio das partículas.

BONIVARDI & BALTANÁS (1994) prepararam catalisadores de paládio pelo método de troca iônica, usando acetato de paládio em solução aquosa de hidróxido de amônio, com composições iguais a 2,2% e 3,7% Pd/SiO₂. Amostras desses catalisadores foram submetidas a tratamentos térmicos diferentes: redução direta ou calcinação seguida de redução, conforme Tabela 1.5. Os autores observaram que quando os catalisadores foram preparados incluindo-se o tratamento prévio de calcinação, as dispersões obtidas foram maiores do que quando houve apenas a redução direta. Verificou-se também a grande influência da temperatura de redução que segue a calcinação, sobre a dispersão metálica. À menor temperatura de redução empregada, 200°C, foi alcançada uma dispersão de 96% para o caso do catalisador 2,2 %Pd/SiO₂.

Tabela 1.5 - Dispersão (D) de catalisadores Pd/SiO₂ submetidos a calcinação e redução.(BONIVARDI & BALTANÁS,1994)

Catalisador	Tratamento Térmico		D(%)
	calcinação (2h)	redução (2h)	
2,2% Pd/SiO ₂	370°C	200°C	96
2,2% Pd/SiO ₂	150°C	450°C	60
3,7% Pd/SiO ₂	370°C	450°C	57
3,7% Pd/SiO ₂	-	450°C	31

ARAMENDIA et al. (1995) estudaram catalisadores de Pd utilizando como suporte uma sílica modificada denominada F72 (sílica modificada por AlPO₄ na proporção 80:20 w/w SiO₂/AlPO₄). Os catalisadores com teor de 0,5% de Pd foram preparados a partir da imersão do suporte numa solução aquosa de Na₂PdCl₄, seguindo-se a evaporação do solvente em excesso e secagem a 120°C ao ar por 12h. Amostras do precursor foram submetidas por 1h a temperaturas de redução compreendidas entre 450 e 600°C. Com o aumento da temperatura de redução, a dispersão da fase metálica variou desde 57% até 34%, conforme Tabela 1.6. Durante a desidrogenação do cicloexano a 450°C, a conversão por unidade de área metálica específica diminuiu sensivelmente com o aumento da temperatura de redução do catalisador, como se a reação fosse sensível ao tamanho de partícula metálica do catalisador. Sabendo que esta reação é conhecida como insensível à estrutura, os autores propuseram que além de provocar a sinterização metálica, o aumento da temperatura de redução deve também ter efeito sobre a natureza dos sítios ativos do catalisador.

Tabela 1.6 - Propriedades de catalisadores 0,5%Pd/F72, determinadas por quimissorção de H₂. (ARAMENDIA et al., 1995)

Temperatura de redução (°C)	S_M^a (m²/g Pd)	D^b (%)	d^c (nm)
450	252	57	3,6
500	229	52	4,0
550	220	49	4,1
600	150	34	6,0

a) S_M= área metálica específica; b) D = dispersão metálica; c) d = diâmetro médio das partículas metálicas

DROPSCH & BAERNS (1997) prepararam catalisadores com teores de 2, 5 e 10% de paládio suportado sobre sílica, alumina e titânia. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação seca, a partir de uma solução de nitrato de paládio em ácido nítrico diluído. Após a impregnação, os precursores foram secados em ar a 130°C por 4 h, calcinados em ar a 400°C por 14 h e a seguir reduzidos sob fluxo de hidrogênio (40 cm³/min) nas temperaturas de 200°C ou 500°C por 3 h. Os resultados obtidos por quimissorção de CO mostraram que a temperatura de redução praticamente não afetou a dispersão dos catalisadores suportados sobre sílica, principalmente no caso do teor de paládio mais elevado. No entanto, com os catalisadores suportados sobre alumina, reduzidos à temperatura de 500°C, houve uma diminuição significativa da dispersão metálica, ainda mais pronunciada no caso da titânia.

PINNA et al. (1997) prepararam catalisadores 2,4%Pd/SiO₂, calcinados a diferentes temperaturas compreendidas entre 400°C e 600°C. Após a calcinação, os sólidos foram reduzidos sob hidrogênio a 250°C e então apassivados. Desta forma, os autores obtiveram catalisadores com dispersões variando desde 30 até 80%, para os limites de temperatura de calcinação empregadas. A obtenção de catalisadores com dispersões

variadas permitiu a investigação da estequiometria do hidreto de paládio formado durante o tratamento de redução. Para tanto, duas técnicas foram utilizadas: a Dessorção à Temperatura Programada (DTP) e a Difração de Raios-X (DRX). A Difração de Raios-X foi utilizada para estimar a dispersão do metal, porém para dispersões maiores do que 40% esta técnica não fornece resultados, sendo então substituída pela técnica de quimissorção do CO. Com base nos resultados da DRX os autores assumiram a estequiometria de quimissorção Pd:CO = 2. A partir do pico de decomposição do β -PdH_x, obtido durante ensaios de DTP, o valor de x foi calculado. Os autores constataram existir uma relação linear entre o valor de x na estequiometria β -PdH_x e a temperatura do pico de liberação de H₂ correspondente à decomposição dessa espécie, conforme Figura 1.3. E ainda, observaram que a formação do β -PdH_x é diminuída com o aumento da dispersão do Pd, conforme Figura 1.4.

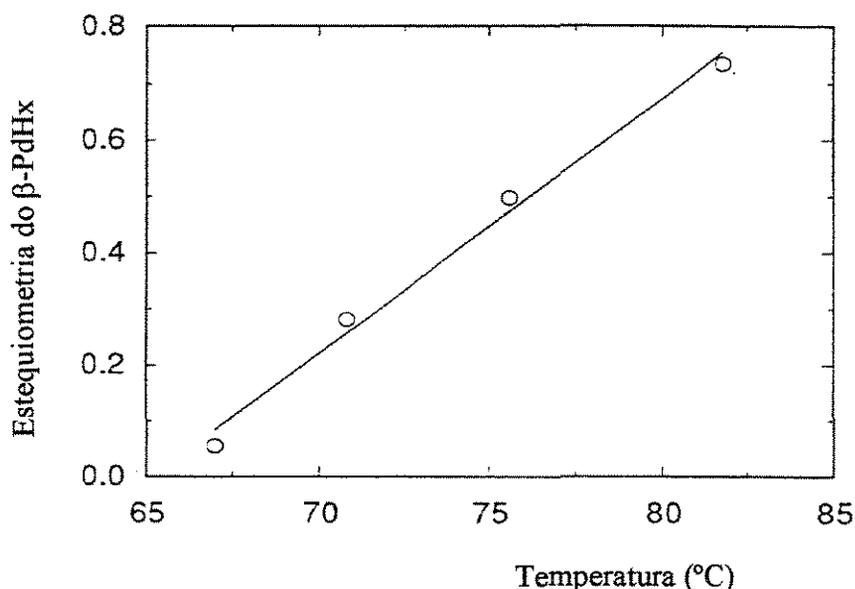


Figura 1.3 - Relação entre a estequiometria do β -PdH_x e a sua temperatura de decomposição. (PINNA et al., 1997)

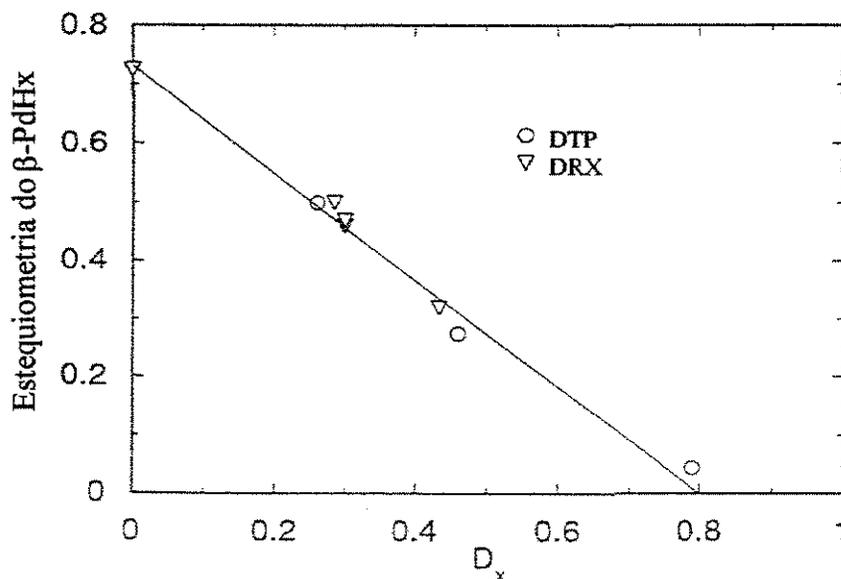


Figura 1.4 - Relação entre a estequiometria do β -PdH_x e a dispersão dos catalisadores. (PINNA et al., 1997)

BURCH & RAMLI (1998) prepararam catalisadores monometálicos de Pd, suportados em sílica e alumina, com teor igual a 1% em massa. Para a preparação destes catalisadores foi utilizada a técnica de impregnação seca, a partir de soluções de Pd(NO₃)₂. Os sólidos foram secados a 120°C por 4 horas e a seguir calcinados a 500°C por 16 horas. A dispersão metálica foi determinada por quimissorção de hidrogênio, após os catalisadores terem sido reduzidos *in situ* a 350°C por uma hora. O hidrogênio foi removido sob vácuo a 350°C durante 30 minutos, e a seguir a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. Os dados de quimissorção foram obtidos a temperatura ambiente pela introdução de doses de hidrogênio de 1 a 10 Torr. Dispersões de 28 e 19% foram obtidas para os catalisadores de Pd suportado sobre alumina e sílica, respectivamente. Nesses casos, os tamanhos médios das partículas metálicas foram de 4,0 e 5,9 nm, com áreas metálicas específicas de

1,25 e 0,85 m²/g de catalisador, respectivamente.

GOTTI & PRINS (1998) prepararam catalisadores 4,5%Pd sobre SiO₂ ultrapura. O método de impregnação seca foi empregado a partir de soluções aquosas de sais do agente ativo: Pd(NH₃)₄(NO₃)₂, Pd(NO₃)₂ ou PdCl₂. Os precursores obtidos foram secados a 120°C por 16 h e calcinados sob fluxo de ar a 450°C por 2 h, tendo sido a seguir analisados por quimissorção de hidrogênio, após redução a 450°C por 1 h. Nos catalisadores Pd/SiO₂ preparados a partir de PdCl₂ apenas traços de cloro foram detectados após redução ($Cl/Pd = 3,5 \cdot 10^{-4}$) e nenhum nitrogênio foi detectado nos catalisadores preparados a partir de sais nitrados. Os autores observaram que a natureza do sal de paládio teve influência sobre a dispersão da fase metálica nos catalisadores Pd/SiO₂, sendo os valores de dispersão obtidos para os catalisadores preparados a partir de Pd(NH₃)₄(NO₃)₂, PdCl₂ e Pd(NO₃)₂ foram iguais a 28%, 30% e 2%, respectivamente, correspondendo a diâmetros médios de partículas de 3,5 nm, 3,2 nm e 55 nm.

Dentre os diferentes suportes utilizados na preparação de catalisadores à base de paládio, um dos menos comuns é a nióbia (Nb₂O₅). Segundo TAUSTER & FUNG (1978b), que prepararam um catalisador 2% Ir/Nb₂O₅ pelo método de impregnação seca com solução de H₂IrCl₆, não há praticamente quimissorção de hidrogênio quando da redução do catalisador a 500°C, o que foi imputado à existência de forte interação metal-suporte (SMSI). KUNIMORI et al. (1984) compararam o desempenho de ródio e paládio suportados em nióbia com aqueles dos mesmos metais suportados em titânia. Os autores concluíram que, mesmo existindo o estado de SMSI em todos os sólidos preparados, os catalisadores apresentavam um comportamento diferente na reação de hidrogenação do CO, conforme o suporte utilizado.

MAIA et al. (1988) estudaram a influência da temperatura de redução sobre a atividade e a seletividade de um catalisador 2%Pd/Nb₂O₅, empregado nas reações de hidrogenação do 1-buteno e 1,3-butadieno. A preparação desse catalisador foi efetuada pelo método de impregnação seca do pentóxido de nióbio (82 m²/g), a partir de uma solução de PdCl₂. O pentóxido de nióbio foi obtido pela calcinação ao ar a 500°C do ácido

nióbico, fornecido pela CBMM Internacional Ltda. Após impregnação, o catalisador foi secado a 110°C por 20 h e a seguir reduzido sob fluxo de hidrogênio (30 cm³/min), a uma taxa de aquecimento de 2°C/min até alcançar 300°C ou 500°C, permanecendo na temperatura de redução por 13 horas. Para comparação, foi preparado também um catalisador 2% Pd/Al₂O₃. Os autores observaram uma diminuição da razão H/Pd para o catalisador Pd/Nb₂O₅, quando a temperatura de redução foi elevada de 300°C para 500°C. Com o catalisador Pd/Al₂O₃ foi obtido o mesmo valor de H/Pd, quer por quimissorção de H₂ quer por titulação H₂-O₂ (0,238 e 0,26), tendo sido admitido que a titulação H₂-O₂ consumiu 3 átomos de H por átomo de Pd exposto na superfície do catalisador (BENSON, 1973). Ao contrário, os valores H/Pd obtidos para Pd/Nb₂O₅ mostraram que a titulação consumiu muito mais do que 3 vezes a quantidade de hidrogênio quimissorvido, o que levou os autores a concluir que tal fenômeno, juntamente com aquele do decréscimo da razão H/Pd com o aumento da temperatura de redução, são evidências da existência de SMSI no caso do sistema Pd/Nb₂O₅. Para a reação de hidrogenação do 1-buteno foi observada uma diminuição da atividade e um aumento da seletividade de hidrogenação, quando a temperatura de redução foi aumentada de 300°C para 500°C. Observou-se também, uma queda da seletividade trans/cis para o 2-buteno. Os autores concluíram que os resultados estão de acordo com a formação de um estado de SMSI. Para a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno não foi observada a tendência descrita, aparentemente o estado de SMSI foi destruído durante a reação, fato este explicado pelos autores dado o reagente 1,3-butadieno utilizado conter impurezas.

NORONHA et al. (1989, 1990 e 1991) caracterizaram um catalisador 1,82%Pd/Nb₂O₅ através das técnicas de redução à temperatura programada (RTP), quimissorção de hidrogênio e titulação H₂-O₂. O catalisador foi preparado pelo método de impregnação a seco do suporte, empregando-se uma solução de PdCl₂. Por sua vez, o suporte foi obtido a partir de ácido nióbico (AD 376 - CBMM) pela calcinação ao ar a 500°C por 18 h. A área e o volume poroso específicos do suporte foram de 34 m²/g e 0,45 cm³/g, respectivamente. Após impregnação, os precursores foram secados sob vácuo a

80°C e depois ao ar a 120°C por 18 horas. Em seguida, o material foi calcinado a 400°C durante 2 h e reduzido a 300°C ou 500°C. As quimissorções de hidrogênio foram realizadas a 70°C, de acordo com ABEN (1968), a fim de evitar a formação do β -PdH_x. A quantidade de hidrogênio quimissorvido sobre o catalisador Pd/Nb₂O₅ reduzido a 500°C foi cinco vezes menor, quando comparada com aquela quimissorvida sobre o catalisador Pd/Nb₂O₅ reduzido a 300°C. Com a finalidade de uma comparação, os autores prepararam catalisadores contendo 1,35%Pd/SiO₂ nas mesmas condições acima descritas, não tendo sido observada variação apreciável nas quantidades de hidrogênio quimissorvido sobre tais catalisadores reduzidos a 300°C ou 500°C. A quantidade de hidrogênio adsorvido sobre Pd/SiO₂ é independente da temperatura de redução, estando eliminada a possibilidade de sinterização e a presença de interação metal-suporte forte (SMSI) para este suporte, o que está em acordo com a análise de BOND (1982). Para Pd/Nb₂O₅, a diminuição da quantidade de hidrogênio adsorvido com o aumento da temperatura de redução é muito similar aquele observado por TAUSTER & FUNG (1978), tendo três explicações propostas: sinterização, envenenamento e o efeito SMSI. A primeira hipótese é descartada porque o consumo de hidrogênio durante a titulação de oxigênio leva a uma área metálica muito maior do que aquela dada pelo consumo de hidrogênio durante a quimissorção direta. A recuperação da capacidade de adsorção de hidrogênio, durante uma simples titulação H₂-O₂, não poderia ocorrer se as partículas de Pd estivessem aglomeradas devido ao processo de sinterização. Uma possível contaminação não é possível pelas mesmas razões. Além disso, somente o efeito SMSI pode explicar a diminuição da adsorção de hidrogênio quando a temperatura de redução é aumentada. Esta explicação concorda com o efeito da adsorção do oxigênio a temperatura ambiente, que promove uma recuperação da capacidade de adsorção do metal.

HIGASHIO & NAKAYAMA (1996) prepararam um catalisador de 0,1% de paládio suportado sobre ácido nióbio fornecido pela CBMM. O suporte foi imerso em uma solução de cloreto de paládio, e o material resultante foi reduzido pela hidrazina sendo depois calcinado a 300°C. O catalisador foi usado para a obtenção de metilisobutilcetona

em uma única etapa, a partir de acetona e hidrogênio, tendo mostrado maior atividade catalítica e seletividade quando comparado a um catalisador similar de paládio suportado em alumina.

1.2 - Catalisadores Bimetálicos com Paládio

Os catalisadores bimetálicos têm recebido especial atenção nos últimos cinquenta anos e estudos de sistemas catalíticos bimetálicos têm sido intensificados, devido ao fato destes terem se revelado superiores aos metais isolados, em termos de atividade e seletividade para determinadas reações. Frequentemente, a adição de um segundo elemento metálico provoca grandes mudanças nas propriedades catalíticas e de adsorção do primeiro metal (PONEC, 1975; SACHTLER & SANTEM, 1977). Num dos primeiros artigos publicados sobre bimetálicos de Pd, BOND et al.(1958) estudaram catalisadores Pd-Ag suportados sobre alumina, que foram utilizados na reação de hidrogenação do acetileno, tendo estes mostrado melhor desempenho quando comparados aos catalisadores monometálicos de Pd.

A seguir, serão apresentados alguns trabalhos relativos aos catalisadores bimetálicos suportados, onde o paládio é um de seus constituintes, buscando-se ressaltar as técnicas de preparação utilizadas e os resultados do emprego desses sistemas catalíticos.

PARYJCZAK & KARSKI (1980) preparam catalisadores 10% Pd-Pb suportados em sílica e alumina, pela impregnação úmida do suporte a partir de cloreto de paládio e nitrato de chumbo. Os materiais foram secados sob vácuo, calcinados a 500°C e reduzidos sob hidrogênio a temperaturas entre 300°C e 550°C. Os autores estudaram a adsorção de CO e de H₂ sobre esses catalisadores bimetálicos, observando que a quantidade de gás adsorvida diminuiu com o aumento do teor de chumbo. Além disso, constataram que com o aumento da temperatura de redução desde 300°C até 550°C, a quantidade de hidrogênio

adsorvido à temperatura ambiente diminuiu. As análises por adsorção de CO e de H₂ tiveram excelente concordância, pois, à temperatura ambiente, a quantidade de CO adsorvida foi duas vezes aquela do H₂, indicando que uma molécula de CO ocupa um sítio de adsorção.

McCABE & MITCHELL (1987) estudaram o efeito sinérgico da associação Pd e Ag em catalisadores suportados sobre γ -alumina, empregados nas reações de oxidação do metanol e do monóxido de carbono. Para tanto, catalisadores 0,01%Pd, 5%Ag e 0,01%Pd-5%Ag suportados foram utilizados. Os autores observaram maiores atividades com o catalisador bimetálico para ambas as reações de oxidação. As maiores taxas de oxidação e menores quantidades de produtos de oxidação parcial do metanol, com relação ao esperado para uma mistura física dos catalisadores monometálicos, foram atribuídas à existência de uma interação do Pd com a Ag.

ADURIZ et al. (1989) prepararam catalisadores bimetálicos Pd-Sn, Pd-Sb, Pd-Pb e Pd-Ge suportados sobre alumina, usando precursores clorados ou organometálicos. Primeiramente, um precursor monometálico de paládio foi preparado, secado a 110°C por uma noite, calcinado a 300°C por 4 horas e a seguir reduzido a 300°C. O sólido resultante, contendo 0,09% de Pd, foi então impregnado com uma solução do sal do segundo metal e submetido a tratamentos térmicos idênticos aos descritos para o sólido monometálico. Os autores não obtiveram evidências da interação entre os metais quando os catalisadores foram obtidos a partir de precursores clorados, sendo que o comportamento dos mesmos na reação de hidrogenação do isopreno foi igual ao do catalisador Pd/Al₂O₃. No entanto, os bimetálicos preparados a partir dos compostos organometálicos (tetra-n-butil-Sn, tetra-n-butil-Sb, tetra-n-butil-Pb e tetra-n-butil-Ge) em solução de n-heptano apresentaram-se sob a forma de liga. Quando da redução destes sólidos em diferentes temperaturas, 300°C ou 500°C, o segundo metal se localizou preferencialmente na camada externa dos agregados bimetálicos. Análises realizadas por quimissorção de hidrogênio em tais bimetálicos mostraram que após redução a 500°C grandes agregados metálicos são formados (diâmetros de partícula com cerca de 15 nm), enquanto a formação da fase β -PdH, a qual pode ser

observada com catalisadores monometálicos de paládio, é inibida pela adição de uma pequena quantidade do segundo metal. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão permitiram verificar a sinterização metálica quando do aumento de temperatura de redução para 500°C. Os autores constataram ainda que na reação de hidrogenação de isopreno com catalisadores bimetálicos, a atividade específica dos átomos superficiais de Pd foi diminuída, porém a seletividade para a formação de pentenos foi aumentada.

RENOUPREZ et al. (1990) estudaram catalisadores de Pd-Cr suportados sobre sílica. Os catalisadores foram preparados por vários métodos, a partir de sais inorgânicos ou por trocas iônicas sucessivas, sendo reduzidos sob hidrogênio a temperaturas diferentes, desde 217°C até 697°C. Os autores obtiveram catalisadores bimetálicos suportados sobre sílica, com tamanho médio de partículas entre 1,8 e 3,8 nm. Os catalisadores foram analisados por Microscopia Eletrônica de Transmissão tendo sido evidenciado o aumento do tamanho das partículas metálicas com o aumento da temperatura de redução, como no caso dos catalisadores Pd₅₀Cr₅₀/SiO₂ (com 0,84% de Pd) reduzidos a 400°C e 600°C que apresentaram diâmetros médios de 1,8 e 2,8 nm, respectivamente. A técnica de EXAFS foi usada para avaliação da distribuição do Cr em torno dos átomos de Pd, em função do método de preparação utilizado, tendo sido observado que o método de trocas iônicas sucessivas levou a uma melhor uniformidade das partículas bimetálicas.

ARAYA & DÍAZ (1997) prepararam catalisadores Pd-Rh/SiO₂, com teor metálico total de 2%, utilizando os métodos de coimpregnação e impregnações sucessivas. Os resultados mostraram uma influência marcante do método de preparação empregado sobre a atividade catalítica na reação de oxidação do CO. A existência de interação Pd-Rh nos catalisadores preparados por impregnações sucessivas foi constatada, porém este efeito mostrou-se fortemente dependente do tratamento térmico ao qual o catalisador foi submetido.

Dentre os catalisadores bimetálicos com Pd suportado, aqueles constituídos pela associação Pd-Cu foram relativamente pouco estudados até o presente. A seguir uma breve

revisão bibliográfica sobre tal sistema será apresentada, uma vez que o mesmo é objeto de estudo do presente trabalho.

1.3 – Catalisadores de Paládio-Cobre

A combinação de metais do Grupo VIII e do Grupo IB tem sido freqüentemente examinada. Isto porque os metais do Grupo VIII contém orbitais d parcialmente completos, enquanto os metais do Grupo IB possuem os orbitais d completamente preenchidos, sendo que alguns estudos indicaram que cada metal retém muito do seu caráter eletrônico. Dessa forma, o desempenho primário do metal do Grupo IB em muitas reações é o de um diluente inerte.

HANSEN (1958) e MASSALSKI (1986) apresentam o diagrama de fases das ligas Pd-Cu no estado sólido. De acordo com o diagrama de solidificação do sistema Pd-Cu mostrado na Figura 1.5, pode ocorrer a formação de uma série contínua de soluções sólidas, apresentando uma estrutura desordenada cúbica de face centrada (f.c.c.). Isto foi confirmado por medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, assim como pelos estudos de Difração de Raios-X das ligas. Muitos estudos foram realizados para a constatação da existência de dois tipos de fases ordenadas: Cu_3Pd e CuPd . Conforme mostrou VAN LANGEVELD (1983) paládio e cobre possuem energias livres de superfície similares. Consequentemente, o enriquecimento superficial em Cu é pequeno.

SUNDARAM et al. (1981) estudaram uma série de ligas Pd-Cu empregando a ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Nos sistemas Pd-Cu com menos de 60% (% atômica) de Cu, o comportamento sistemático das energias de ligação do nível interno foi muito semelhante àquele das ligas Pt-Cu. Os autores concluíram, dentre outros, que para estas ligas há uma transferência de carga desprezível e que o nível de Fermi da liga é idêntico àquele do Pd puro. Na faixa de concentrações de Cu superiores a 60%, os

autores inferiram uma mudança contínua do nível de Fermi entre aquele do Pd e aquele do Cu, com pequena transferência de carga.

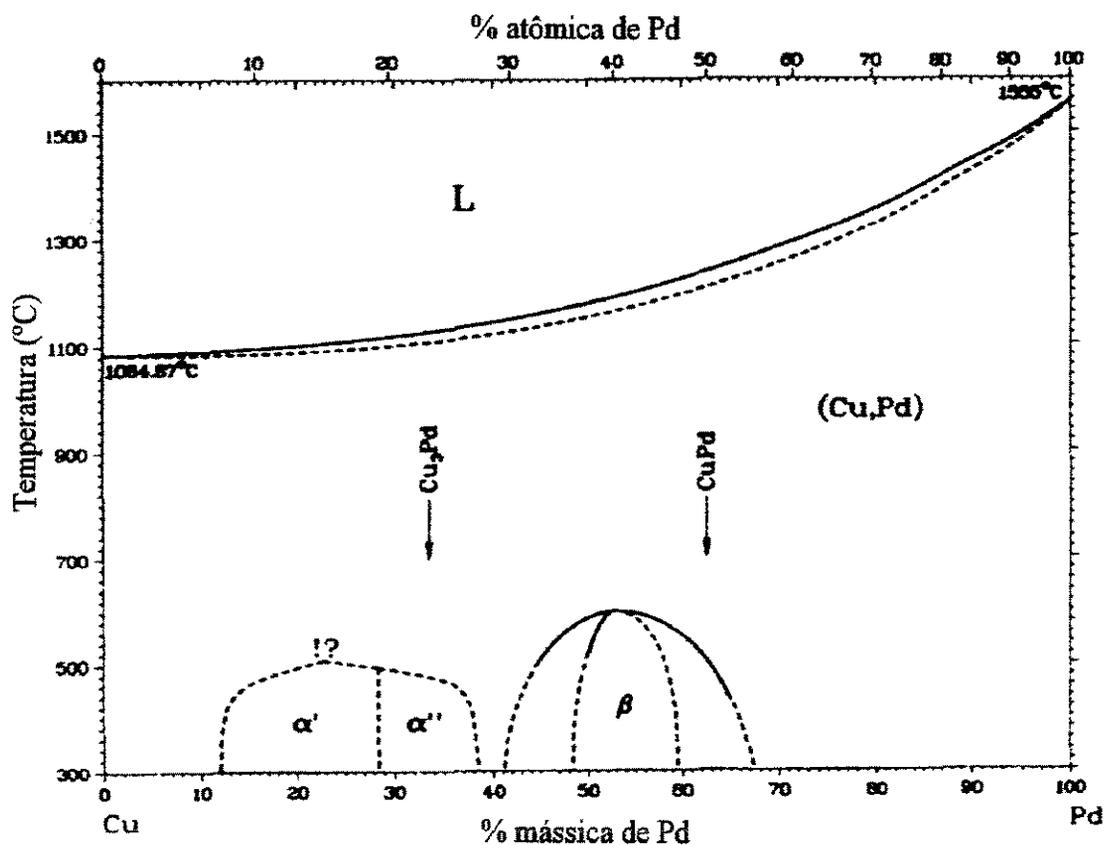


Figura 1.5 – Diagrama de fases do sistema Pd-Cu.
(MASSALSKI, 1986)

A maior parte das investigações a respeito dos catalisadores bimetálicos Pd-Cu tem estado associada a reações de conversão de hidrocarbonetos:

DE JONGSTE et al. (1980) procuraram determinar o papel do Cu na reação de hidrogenólise do pentano em presença de catalisadores bimetálicos metal de transição-Cu.

Para isto, catalisadores bimetálicos de Pd, Pt, Ir e Ni com Cu foram preparados pelo método da coimpregnação, empregando o suporte sílica. Após filtragem e secagem, todos os materiais foram tratados a 450°C sob fluxo de H₂ durante 15 horas. O catalisador 0,12%Pd-9,2%Cu/SiO₂ foi preparado sendo a concentração atômica de Pd na mistura metálica igual a 0,8%. Os autores observaram um grande aumento da atividade nos catalisadores bimetálicos Pd-Cu, quando da presença de um alto teor de Cu.

LEVINESS et al. (1984) estudaram catalisadores bimetálicos Pd-Cu/Al₂O₃, com frações atômicas de Pd na mistura metálica de 20 e 70%. Os catalisadores foram preparados a partir da coimpregnação do suporte com soluções de PdCl₂ e Cu(NO₃)₂, empregando um solvente à base de etanol-acetona. Após secagem, os sólidos obtidos foram calcinados a 600°C por uma hora e a seguir reduzidos a 275°C por 2 horas. Os catalisadores foram usados na reação de hidrogenação do acetileno, tendo sido observado que apesar da adição do Cu ao Pd diminuir a atividade catalítica, houve um ganho na estabilidade catalítica ao longo da reação.

NORONHA et al. (1991) estudaram catalisadores de Pd-Cu empregando dois suportes: a Nb₂O₅, capaz de produzir efeitos de SMSI, e a SiO₂, um suporte incapaz de provocar tal tipo de interação. Os catalisadores foram preparados para um teor de Pd próximo a 2% e teores variáveis de Cu de até 5%. Como precursores foram utilizados sais clorados desses dois metais. Antes da impregnação a seco, a Nb₂O₅ (34 m²/g), foi calcinada a 500°C por 18 horas. No caso da sílica, com 160 m²/g, a impregnação úmida foi utilizada, seguida de secagem sob vácuo. Os sólidos obtidos foram então secados em ar a 120°C por 18 horas e calcinados a 400°C por 2 horas. Os catalisadores foram analisados por RTP e por adsorção de CO acompanhada por espectroscopia de infravermelhos. Para os catalisadores bimetálicos, reduzidos a 300°C, uma diminuição na capacidade de quimissorção de hidrogênio foi observada com o aumento do teor de Cu. A quimissorção de hidrogênio não foi significativa para o sistema de cobre suportado. Alguns perfis de redução à temperatura programada (RTP) obtidos com catalisadores suportados em sílica são mostrados na Figura 1.6. O perfil de redução do material 1,22%Cu/SiO₂ (Figura 1.6.a)

apresenta somente um pico com um máximo a 581K (308°C). O perfil do catalisador 1,35% Pd/SiO₂ (Figura 1.6.c) mostra dois picos de consumo de hidrogênio: um à temperatura ambiente e outro a 363-473K (90-200°C), e um pico de dessorção do hidrogênio a aproximadamente 345K (72°C). Os autores atribuíram este último pico à dessorção do hidrogênio a partir da superfície do Pd ou à decomposição do hidreto de paládio, resultante do processo de redução do metal, o que estaria de acordo com CHEN et al. (1983). No caso do catalisador 1,5% Pd-1,2% Cu/SiO₂ (Figura 1.6.b), com razão atômica Pd/Cu = 1, três picos de consumo de hidrogênio foram observados: à temperatura ambiente, a 465K (192°C) e a 564K (291°C); e um pico de dessorção a 345K (72°C). Os autores atribuíram os picos de temperatura menor e maior à redução de óxidos isolados puros de Pd e Cu, respectivamente; e o pico intermediário, a 465K, foi atribuído à redução de espécies mistas de Pd-Cu oxidadas.

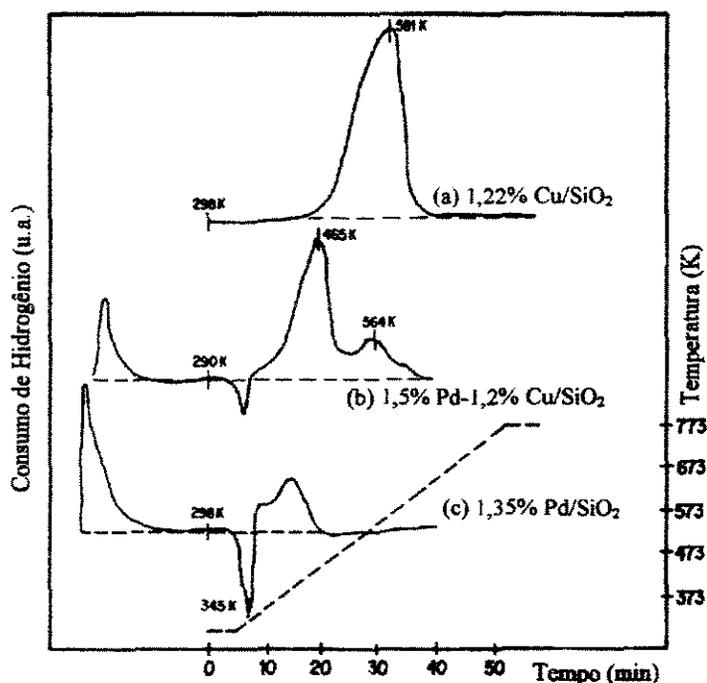


Figura 1.6 - Perfis de redução à temperatura programada de catalisadores de Pd e Cu suportados em sílica. (NORONHA et al., 1991)

Os perfis de RTP obtidos para os catalisadores Pd-Cu suportados sobre nióbia são mostrados na Figura 1.7.

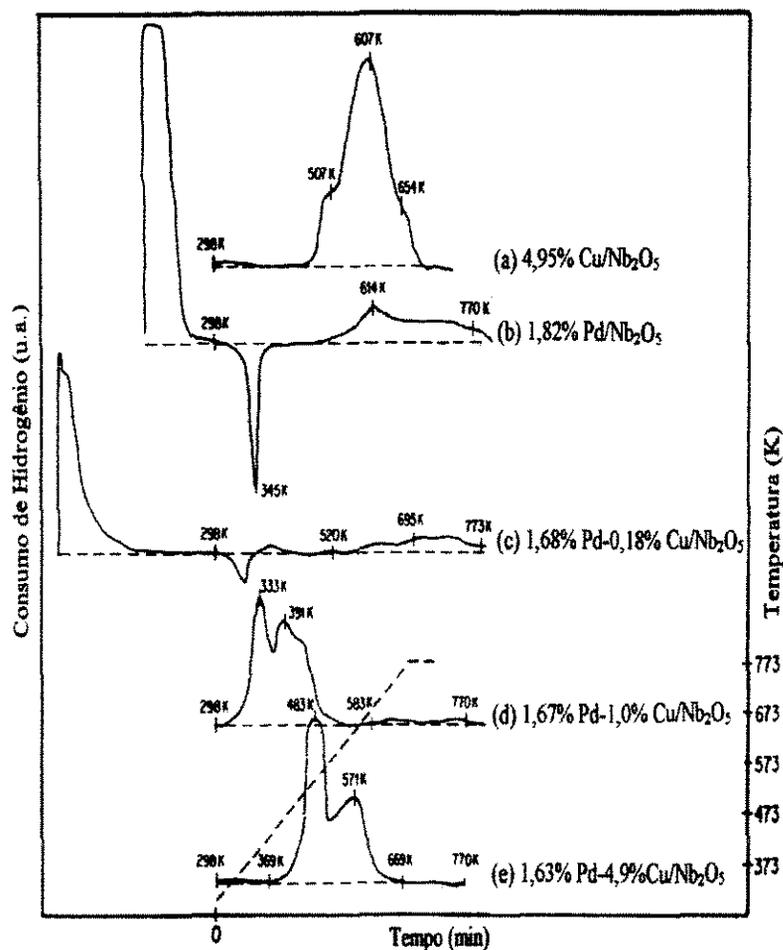


Figura 1.7 - Perfis de redução à temperatura programada de catalisadores de Pd e Cu suportados em nióbia. (NORONHA et al.,1991)

No caso do catalisador 4,95%Cu/Nb₂O₅ (Figura 1.7.a), um consumo de hidrogênio ocorreu apresentando um máximo a 607K (334°C). Para o catalisador 1,82%Pd/Nb₂O₅ (Figura 1.7.b) houve um grande consumo de hidrogênio à temperatura ambiente, seguido por um importante pico de dessorção a 343K (70°C), além de um pequeno consumo de

hidrogênio acima de 573K (300°C). Por sua vez, os perfis de redução dos catalisadores bimetalicos não foram simplesmente a combinação dos perfis de RTP dos catalisadores monometalicos suportados. O consumo de hidrogênio à temperatura ambiente e o pico de dessorção a 343K (70°C), ainda presentes no perfil do catalisador 1,68%Pd-0,18%Cu/Nb₂O₅ (Figura 1.7.c), com razão atômica Pd/Cu = 6, deixaram de ser observados com teores de Cu mais altos, ou seja, nos casos dos catalisadores 1,67%Pd-1,0%Cu/Nb₂O₅ (Figura 1.7.d), com razão atômica Pd/Cu = 1, e 1,63%Pd-4,9%Cu/Nb₂O₅ (Figura 1.7.e), com razão atômica Pd/Cu = 1/6. Os autores concluíram que a adição de Cu ao Pd modifica as propriedades adsorptivas e fisico-químicas do Pd suportado, tanto sobre a sílica quanto sobre a nióbia. A diminuição nas capacidades adsorptivas de hidrogênio e de monóxido de carbono observadas com os bimetalicos foi atribuída tanto ao efeito geométrico (diluição dos átomos de Pd pelos de Cu) quanto ao efeito eletrônico. O sistema Pd/Nb₂O₅ apresentou indícios de SMSI após redução a 500°C e nos bimetalicos a presença do Cu inibiu tal interação.

LEON & VANNICE (1991b) estudaram as propriedades de adsorção de hidrogênio, monóxido de carbono e oxigênio em catalisadores bimetalicos Pd-Cu sobre sílica. Os catalisadores monometalicos de Pd e de Cu foram preparados por troca iônica, a partir de soluções de nitratos dos metais. Os catalisadores bimetalicos foram obtidos por troca iônica ou por impregnação a seco do sistema monometalico Pd/SiO₂, através de uma solução de nitrato de cobre. Os autores observaram uma diminuição das quantidades quimissorvidas irreversivelmente com o aumento do teor de Cu no sólido. Entretanto, a quantidade de hidrogênio adsorvido reversivelmente aumentou quando o Cu está presente, o que foi atribuído a uma adsorção adicional de hidrogênio sobre o cobre, a partir de átomos de hidrogênio ativados sobre o Pd, porém facilmente removidos sob vácuo.

Em um trabalho complementar, LEON & VANNICE (1991c), discutiram as propriedades catalíticas de tais sistemas bimetalicos Pd-Cu/SiO₂ nas reações de hidrogenação do benzeno e do CO. Para a reação de hidrogenação do benzeno conduzida a 140°C, 50 Torr de benzeno e 680 Torr de H₂, os autores observaram uma grande

diminuição na atividade catalítica quando o cobre foi adicionado ao paládio. Testes cinéticos efetuados até 150°C, mostraram que os valores da energia de ativação permaneceram constantes, em torno de 11,5 kcal/mol, mesmo com a adição de Cu ao Pd. Os catalisadores monometálicos de Cu foram inativos para a hidrogenação do benzeno. A frequência de rotação determinada diminuiu de forma não linear com o aumento do teor de Cu, o que levou à conclusão de que a geometria do sítio ativo era composto por 3 átomos de Pd. Na reação de hidrogenação de CO, realizada em duas condições de pressão: 0,1 MPa e 1,5 MPa, os autores constataram que à menor pressão os catalisadores monometálicos de Cu apresentaram atividade muito baixa, enquanto a adição de Cu ao Pd promoveu a atividade catalítica cujo máximo foi obtido com o catalisador bimetálico com percentagem atômica metálica de Cu igual a 42%. Comportamento semelhante foi observado à pressão de 1,5 MPa, tendo sido obtida uma taxa máxima de formação de metano em presença de um catalisador bimetálico com 59% de Cu. Em tais condições reacionais, a seletividade para a formação de metanol aumentou com o teor de Cu no sistema Pd-Cu/SiO₂.

CHOI & VANNICE (1991a, 1991b, 1991c, 1991d, 1991e) estudaram catalisadores Pd-Cu suportados em alumina, destinados à reação de oxidação de CO. Os catalisadores foram preparados por coimpregnação a seco do suporte, a partir de cloreto de paládio (II) e cloreto de cobre (II). Após a impregnação, os materiais foram secados a 120°C por uma noite, calcinados e reduzidos. A calcinação foi realizada em ar a 400°C por 2 h e alguns catalisadores foram a seguir reduzidos a 300°C por 1 h. Os catalisadores de Pd/Al₂O₃, contendo aproximadamente 2% em massa de metal, apresentaram dispersões entre 40 e 55%, aproximadamente. O catalisador de Cu/Al₂O₃, contendo aproximadamente 12% em massa de metal, praticamente não quimissorveu hidrogênio, assim como o sistema bimetálico 2%Pd-12%Cu/Al₂O₃ (razão atômica Pd/Cu = 1/10). Na reação de oxidação do CO, sobre catalisadores apenas calcinados, os bimetálicos foram muito mais ativos do que os monometálicos. A adição de vapor d'água na alimentação ($P_{H_2O} = 5,3$ Torr) aumentou as atividades dos catalisadores de Pd e Pd-Cu, mas não a do monometálico de Cu. Por sua

vez, as atividades dos catalisadores bimetálicos apenas calcinados foram muito maiores do que aquelas apresentadas após tratamento de redução dos mesmos. A atividade pode ser ainda aumentada de 10 a 1000 vezes, pela adição de vapor d'água à mistura reacional de CO e O₂, tornando catalisadores muito ativos a 27°C.

PEREIRA et al. (1993) prepararam catalisadores bimetálicos Pd-Cu suportados sobre nióbia, que foram utilizados na reação de hidrogenação do 1,3-butadieno. Dois catalisadores, 0,89%Pd-1,0%Cu/Nb₂O₅ e 0,83%Pd-2,8%Cu/Nb₂O₅, foram preparados por coimpregnação a seco do suporte com uma solução contendo os cloretos desses metais. Após secagem a 120°C por 16 h e calcinação a 400°C por 2 h, os materiais foram reduzidos a 300°C ou 500°C. Para os catalisadores reduzidos a 300°C a adição de Cu ao Pd diminuiu a capacidade de adsorção de hidrogênio e a frequência de rotação, porém observou-se um aumento da razão trans/cis 2-buteno, sendo tais resultados atribuídos pelos autores à formação de partículas bimetálicas. Após redução a 500°C, a quimissorção de hidrogênio e a frequência de rotação foram drasticamente reduzidas devido ao efeito SMSI. Os autores concluíram que a reação de hidrogenação do 1,3 butadieno parece ser sensível à estrutura. A forte interação metal-suporte foi atribuída tanto a efeitos eletrônicos quanto geométricos, sendo que a presença de Cu inibiria ou até suprimiria a formação de SMSI segundo os autores.

NOSOVA et al. (1994a, 1994b) utilizaram catalisadores Pd-Cu/Al₂O₃ nas reações de hidrogenólise do etano, hidrogenação do vinilacetileno e do CO. Os catalisadores foram preparados a partir de compostos organometálicos, acetatos e, no caso do sistema bimetálico, preparou-se o complexo PdCu(OAc)₄, o qual foi diluído em etanol e depositado sobre o suporte, obtendo-se uma razão atômica Pd/Cu = 1. Os catalisadores bimetálicos tinham as composições 0,9%Pd-0,5%Cu/Al₂O₃ e 1,5%Pd-0,9%Cu/Al₂O₃. Após secagem sob vácuo a 25°C, os catalisadores foram oxidados ao ar a 350°C e reduzidos sob H₂ à mesma temperatura. Análises feitas com MET mostraram um diâmetro médio de partículas metálicas de 1,2 nm para o catalisador 1,3%Pd/Al₂O₃. No caso dos bimetálicos, os diâmetros médios ficaram compreendidos entre 3 e 4 nm, enquanto que para o catalisador

1,9%Cu/Al₂O₃ o valor desse parâmetro foi maior do que 1 nm. Os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelhos do CO adsorvido e XPS mostraram que nos catalisadores bimetalicos houve formação de partículas bimetalicas homogêneas, com um enriquecimento superficial em átomos de cobre. A associação Pd-Cu diminuiu as frequências de rotação nas reações de hidrogenólise do etano e hidrogenação do CO. Os autores propuseram que a drástica diminuição da atividade catalítica foi devida à formação de partículas bimetalicas, as quais possuiriam estabilidade térmica menor do que aquelas de Pd monometálico. Na hidrogenação do vinilacetileno a adição de Cu levou a aumentos expressivos da frequência de rotação (4 vezes àquela obtida com o catalisador Pd/Al₂O₃) e da seletividade a formação do divinil (95%).

BÉGUIN et al. (1996) investigaram catalisadores de Pd-Cu, suportados sobre o espinélio MgAl₂O₄, destinados à combustão catalítica do metano. Os catalisadores foram preparados pelo método das impregnações sucessivas, sendo ora o Pd o primeiro ora o segundo metal a ser adicionado ao suporte. Para tanto, soluções de H₂PdCl₄ e Cu(NO₃)₂ foram utilizadas para a adição dos agentes ativos ao suporte. Deve-se esclarecer que o segundo metal adicionado ao monometálico suportado aparece em primeiro lugar na simbologia utilizada, i.e., Cu-Pd/MgAl₂O₄ significa que o Pd foi impregnado primeiro sobre o suporte, e em seguida o Cu foi impregnado. Grandes diferenças na atividade catalítica foram observadas, de acordo com a seqüência: 1,86%Pd/MgAl₂O₄ > 2,4%Cu-1,74%Pd/MgAl₂O₄ > 1,83%Pd-2,57%Cu/MgAl₂O₄ > 2,48%Cu/MgAl₂O₄. Os autores atribuíram tal comportamento às diferenças de composição superficial das partículas metálicas nos catalisadores. No caso dos catalisadores bimetalicos, a superfície das partículas estaria preferencialmente enriquecida em cobre, o qual agiria como um agente diluente dos átomos de Pd. Como consequência, a adsorção dos reagentes ficou limitada e os catalisadores se comportaram como no caso do cobre ligeiramente aditivado com paládio. A quimissorção de hidrogênio indicou uma dispersão de 26% para o catalisador monometálico de Pd, porém para os bimetalicos tal quimissorção foi fortemente reduzida, levando à obtenção de valores da ordem de 100 nm para os diâmetros médios das

partículas. Não tendo confirmação de tais resultados por DRX, os autores propuseram que a única explicação para o fenômeno seria a inibição da quimissorção de hidrogênio pela presença do Cu.

ASHOUR et al. (1997) prepararam catalisadores bimetálicos Pd-Cu suportados sobre sílica, empregando o método da coimpregnação úmida com soluções aquosas de acetato de cobre(II) monohidratado e acetato de paládio(II). Após evaporação do solvente a 50°C, os precursores foram triturados, peneirados e secados a 110°C por 24 h. A seguir, os materiais foram tratados sob vácuo a 110°C por 0,5 h, aquecidos sob fluxo de ar seco até 250°C e mantidos nesta temperatura por 2 h. Então, os sólidos foram novamente submetidos ao vácuo a 250°C por 0,5 h e resfriados até 50°C. Após tais tratamentos, os sólidos foram reduzidos sob fluxo de H₂, sendo sua temperatura aumentada até 250°C, a qual foi mantida por 16 h. Finalmente, as amostras foram evacuadas a 250°C por 0,5 h e resfriadas até a temperatura ambiente. Desta forma, dois catalisadores monometálicos foram preparados: 5,1%Cu/SiO₂ e 8,3%Pd/SiO₂. Os catalisadores bimetálicos foram preparados com razões molares Pd:Cu iguais a 75:25; 50:50; 25:75 e 10:90 (Pd + Cu = 8,51.10⁻⁴ mol/g de SiO₂). Os resultados da adsorção de CO acompanhada por espectroscopia de infravermelhos mostraram que para estes catalisadores bimetálicos ocorrem fenômenos similares àqueles já observados para os sistemas Pd-Ag/SiO₂ (SOMANOTO & SACHTLER, 1974) e Ru-Cu/SiO₂ (LIU et al., 1991), ou seja, a adição de 25 mol % de Cu ao Pd promoveu um aumento da intensidade das bandas relativas ao CO linear adsorvido sobre o Pd e uma diminuição na intensidade da banda relativa ao CO adsorvido na forma de ponte sobre dois átomos de Pd. A banda relativa ao CO adsorvido na forma de ponte desapareceu para o catalisador bimetálico contendo 90 mol % de Cu, o que mostra a não existência de átomos de Pd adjacentes, os quais constituem o sítio necessário para a adsorção do CO em ponte. As interpretações referentes aos deslocamentos das bandas de IV e às mudanças de suas intensidades como uma função da composição da liga, principalmente dadas em termos de efeitos de acoplamento de dipolos (TOOLENAAR et al., 1983; HENDRICKX & PONEC, 1987) e diminuição no tamanho do conjunto de

átomos de Pd com o aumento do teor de Cu (SKODA et al., 1994; SOMA-NOTO & SACHTLER, 1974, 1976) são compatíveis com as interpretações de resultados anteriores (PONEC & BOND, 1995). Aparentemente, os catalisadores Pd-Cu/SiO₂ estudados continham ligas homogêneas, embora a temperatura de redução empregada tenha sido inferior às de outros estudos, onde a homogeneidade da liga Pd-Cu foi confirmada (LEON & VANNICE, 1991). Segundo os autores, todos os átomos de Cu ou Pd expostos foram influenciados pela presença do outro metal, o que explica que nenhuma banda característica da adsorção de CO exclusivamente sobre Pd ou Cu segregados tenha sido observada no espectro de IV dos catalisadores bimetálicos. Por sua vez, observaram fracas evidências da segregação do Cu na superfície de catalisadores Pd-Cu/SiO₂.

Recentemente, RENOUPREZ et al. (1997) prepararam catalisadores de Pd-Cu/SiO₂ a partir de compostos acetilacetonatos. A deposição dos precursores na sílica, foi feita a partir da adição de solução dos sais Cu(C₅H₇O₂)₂ ou Pd(C₅H₇O₂)₂ dissolvidos em tolueno, seguida de agitação da mistura resultante por um período de 24 h à temperatura ambiente. A seguir, a mistura foi filtrada sob vácuo e secada a 77°C por 15 h. Para uma determinada razão Pd/Cu, foi necessário utilizar com soluções contendo 30% de excesso de acetilacetonato de paládio. Após a secagem, análises por DRX dos sais suportados, comparadas com aquelas de misturas dos sais não suportados, com teores aproximadamente iguais de Pd e Cu, mostraram difratogramas idênticos. Porém, as intensidades das linhas de difração foram maiores nos catalisadores suportados, provavelmente porque a sílica leva a um desenvolvimento preferencial de determinados planos cristalográficos. Segundo os autores, a interação entre os cristais e o suporte é forte devido à multiplicidade das ligações de hidrogênio que são formadas com os grupos hidroxilas da sílica. A decomposição dos compostos organometálicos foi acompanhada por análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massa – TGA/MS. Os autores observaram que espécies CH₃COCH₃ e CH₃CO⁺ foram eliminadas entre 200 e 300°C, enquanto entre 200 e 350°C ocorreu a eliminação de H₂O e CO₂, e nenhuma variação de massa foi observada acima de 380°C. Algumas amostras previamente tratadas sob argônio a 600°C não apresentaram variação de

massa na análise por TGA/MS e nem consumo de H_2 , fato que levou os autores a concluir que o metal estaria reduzido pela decomposição dos precursores sob argônio. Os resultados de medidas por DRX e por microscopia eletrônica confirmaram que os diâmetros médios das partículas variaram entre 2 e 4 nm. A composição das partículas, obtida por microscopia analítica (EDS), foi ligeiramente diferente do valor medido por análise química, fato este que ocorreu principalmente quando a amostra era rica em Cu. Isto se deve pelo fato da eliminação do calor, gerado pelo feixe de elétrons incidente, ser limitado quando o suporte é um óxido e ainda por ser esperado que o Cu esteja localizado na superfície, o que traria um erro de medida na análise por EDS, em relação ao teor de Cu. Análises da adsorção de CO acompanhada por espectroscopia de infravermelhos mostraram que para estes catalisadores os átomos de Cu estão provavelmente localizados na superfície das partículas metálicas e têm uma forte tendência a ocupar as arestas e as faces dispostas no plano (100) dessas partículas.

1.4 - Reações com Catalisadores de Pd-Cu

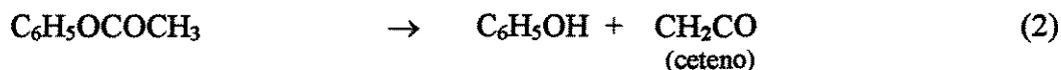
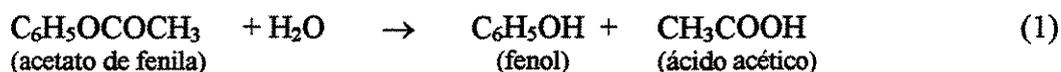
Dentre as numerosas aplicações dos catalisadores à base de Pd-Cu suportados, relatadas na literatura recente, serão a seguir destacadas as reações de oxidação direta do benzeno a fenol e de desidrogenação do cicloexano. Tal escolha se dá porque enquanto a primeira delas é de grande interesse industrial, sendo objeto do presente trabalho, a segunda tem sido utilizada como uma técnica importante para a caracterização de sistemas catalíticos.

1.4.1 - Oxidação Direta do Benzeno a Fenol

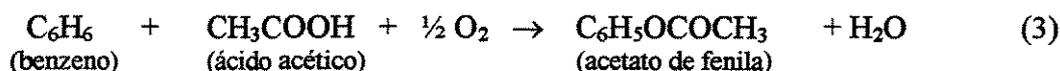
A conversão direta de benzeno (C_6H_6) a fenol (C_6H_5OH) sem formação de co-

produtos, tem sido um dos principais interesses da indústria química. Hoje, a maior parte do fenol produzido industrialmente é obtida através de oxidações do cumeno (Processo Hock) ou do tolueno (Processo Dow), sendo que ambos os processos são constituídos de várias etapas, além de levar à formação de co-produtos. Portanto, a reação catalítica para a obtenção de fenol, em etapa única, vem sendo estudada notadamente em fase líquida (SCHUCHARDT et al., 1994; MIYAKE et al., 1995; KITANO, 1990). Contudo, alguns trabalhos têm sido realizados recentemente em fase gasosa, na presença de diferentes tipos de catalisadores. KITANO et al. (1993) investigaram essa reação em fase gasosa, após realizarem muitos trabalhos em fase líquida. Tal mudança foi justificada pelos autores com o argumento de que a reação em fase gasosa é mais prática para a aplicação industrial, tendo em vista principalmente uma maior facilidade na separação dos produtos.

Outras maneiras de produzir fenol a partir de benzeno envolvem uma rota com mais de uma etapa. Assim, ARPE & HÖRNIG (1970) utilizaram catalisadores de Pd e Pd-Au suportados sobre sílica, numa investigação detalhada da chamada reação de acetoxilação do benzeno, realizada tanto em fase líquida quanto gasosa. Através de tal reação, que inibe a formação tanto de produtos resinosos como de CO e CO₂, produzidos pelo fato do fenol ser muito reativo na presença de oxigênio, os autores optaram por produzir um composto que pudesse ser facilmente convertido a fenol, um composto intermediário: o acetato de fenila (C₆H₅OCOCH₃). O acetato de fenila pode ser facilmente hidrolizado a fenol e ácido acético (CH₃COOH), conforme a equação 1, ou através de termólise pode ser convertido a fenol e ceteno (CH₂CO), de acordo com a equação 2, sendo este último produto de grande valor industrial.



Por sua vez, a produção de acetato de fenila a partir do benzeno pode se dar através da reação de acetoxilação do benzeno, segundo a equação 3.



Analogamente à conversão oxidativa do etileno com ácido acético para a formação de acetato de vinila na presença de catalisadores metálicos do grupo VIII, em especial o paládio, foi realizado um estudo sistemático da reação entre o benzeno, o ácido acético e o oxigênio. Para isto, empregou-se esse tipo de catalisador tanto em reações conduzidas em fase líquida quanto gasosa. ARPE & HÖRNIG (1970) também trabalharam em fase líquida, utilizando um catalisador contendo 1,5%Pd-1,7%K, o qual foi preparado pela impregnação de sílica hidratada, a partir de soluções dos acetatos de paládio e de potássio em ácido acético. A mistura reacional contendo benzeno, oxigênio e ácido acético (aditivado com acetato de potássio) foi colocada em contato com o catalisador à temperatura de 170°C e pressão de 5 bar, obtendo-se taxas de 1,4 g de acetato de fenila e 0,09 g de fenol por hora, para uma conversão de benzeno de quase 100%. Outro catalisador à base de sílica hidratada, impregnada inicialmente com solução aquosa de cloreto de paládio e hidróxido de sódio, sendo posteriormente impregnada com solução aquosa de acetatos de potássio e de cádmio, também levou à produção de acetato de fenila, com 100% de seletividade. Por sua vez, a reação em fase gasosa foi realizada num reator de leito fixo de parede dupla, em vidro borossilicato, termostaticado a 155°C, à pressão atmosférica, com alimentação de composição molar de 4:1:0,5:1,5 de ácido acético, benzeno, oxigênio e nitrogênio, 75 cm³ de catalisador à base de Pd-Au/SiO₂ e vazões de ácido acético e benzeno de 42 e 43 g/h, respectivamente, os autores obtiveram os resultados apresentados na Tabela 1.7. Conforme se observa nesta tabela, com a adição de Au ao sistema de Pd os autores obtiveram simultaneamente uma maior quantidade de acetato de fenila (por grama de Pd) e maior seletividade no mesmo.

Tabela 1.7 – Reação de acetoxilação do benzeno sobre catalisadores de Pd/SiO₂ e Pd-Au/SiO₂ (ARPE & HÖRNIG, 1970)

Pd (%)	Au (%)	Pd/Au (razão atômica)	Tempo de reação (h)	Acetato de Fenila	
				Produção(g/l.h)	Seletividade (%)
3	1	1,62	24	8,6	64,5
3	-	-	24	4,8	47,6
2	1	1,08	37	7,6	69,3
2	2	0,54	20	7,9	74,3
1	2	0,27	20	2,7	72,8
0,75	0,75	0,54	20	2,9	77,8

SASAKI et al. (1990) investigaram a conversão direta do benzeno a fenol sob condições ambientes, empregando catalisadores Pd-Cu não suportados, suportados sobre sílica ou alumina. No caso dos catalisadores suportados, cloreto de paládio foi depositado sobre uma sílica gel comercial, seguindo-se uma secagem do sólido por aquecimento. Em alguns catalisadores, CuSO₄ foi coimpregnado sobre o suporte sílica ou alumina. O sistema reacional consistiu basicamente de dois reagentes gasosos, H₂ e O₂, e do catalisador imerso em benzeno. A reação foi desenvolvida segundo a metodologia: uma determinada quantidade desejada de catalisador foi colocada em um recipiente contendo 20 cm³ de benzeno e a reação foi iniciada pela alimentação dos gases reagentes. Dois diferentes modos de alimentação dos gases foram empregados: alimentações alternadas e simultâneas. No primeiro modo, H₂ e O₂ (oriundo do ar) foram alimentados alternadamente de forma programada. Neste caso o catalisador seria ativado durante a introdução de hidrogênio e a oxidação do benzeno ocorreria durante a introdução do oxigênio. No segundo modo nenhum tratamento prévio de ativação do catalisador foi efetuado e tanto hidrogênio quanto

oxigênio foram alimentados simultaneamente. Os resultados obtidos quando da operação pelo primeiro modo revelaram que o uso combinado de Pd e Cu é essencial para a obtenção de uma atividade catalítica mais elevada (0,02% do benzeno convertido por hora, quando da adição de ácido acético ao meio reacional, e 0,008% por hora sem tal adição). Os resultados obtidos com catalisadores contendo apenas Pd foram muito inferiores, enquanto que Cu/SiO₂ mostrou-se inativo. A reação efetuada pelo segundo modo de alimentação (H₂ e O₂ introduzidos simultaneamente), empregando um catalisador Pd-Cu/SiO₂ com razão molar Pd/Cu = 1/20, conduziu a uma conversão de 0,01% do benzeno por hora, a qual se manteve estável durante 9 h de reação. Os autores observaram ainda que catalisadores preparados a partir de CuSO₄ se ativavam com menos de uma hora de reação, enquanto que aqueles preparados a partir de acetato de Cu necessitavam de 2 a 3 horas para atingirem suas atividades máximas. Tanto fenol quanto hidroquinona foram obtidos, com seletividade notavelmente alta.

SASAKI et al. (1993) continuaram as pesquisas sobre a obtenção de fenol através da oxidação do benzeno, em fase gasosa, usando catalisadores Pd-Cu/SiO₂ com teores mássicos de Pd de até 0,5% e de Cu de até 3%. Esses catalisadores foram preparados de forma a obter razões atômicas Pd/Cu crescentes até o valor de 1/200. Os métodos de preparação empregados foram o da coimpregnação a seco e da troca iônica, tendo sido empregados como precursores PdCl₂, CuSO₄ ou Cu₃(PO₄)₂. No caso dos catalisadores bimetalícos preparados a partir de CuSO₄, aqueles utilizando o método de troca iônica apresentaram atividade aproximadamente duas vezes maior do que os materiais preparados por coimpregnação a seco. Os autores observaram ainda que, para um aumento do teor de Cu, fixado o teor de Pd, a produção de fenol se torna constante a partir da razão atômica Pd/Cu = 1/60. Em outra série de bimetalícos onde o teor de Cu foi mantido constante em 500 μmoles de Cu por grama de SiO₂ e o teor de Pd foi variado, a produção de fenol não foi linear mas teve um crescimento segundo uma função logarítmica, o que mostrou que um excesso de Pd não é recomendável. Os autores concluíram que a atividade catalítica não é proporcional ao teor de Pd devido ao fato de que os sítios ativos, sobre os quais o oxigênio

é ativado pelo recebimento de elétrons, não são de Pd mas sim de Cu(I). No caso dos catalisadores Pd-Cu preparados a partir de fosfato cúprico, os autores constataram um aumento muito grande na atividade, em relação àqueles preparados usando o sulfato cúprico.

KITANO et al. (1993) efetuaram pesquisas sobre a obtenção de fenol, pela oxidação do benzeno, em fase gasosa, usando catalisadores Pd-Cu. Para tanto, catalisadores Pd-Cu/SiO₂ foram preparados a partir dos precursores PdCl₂ e CuSO₄, utilizando como técnica de preparação a coimpregnação úmida ou por troca iônica. Um reator tubular em vidro Pyrex, com 18 mm de diâmetro, foi empregado para os testes catalíticos realizados geralmente com 2 g de catalisador. Na saída do reator foi colocado um recipiente contendo etanol, para reter os produtos condensáveis da reação. Os produtos não condensáveis, principalmente CO₂, foram retidos através de um recipiente contendo solução aquosa de Ba(OH)₂. A reação foi realizada a várias temperaturas, entre 140°C e 300°C. A maior quantidade de fenol foi observada para temperaturas em torno de 200°C, sendo que a produção de CO₂ passou a ser predominante acima de 250°C. Os autores verificaram também que a presença de vapor d'água na alimentação praticamente dobrou a quantidade de fenol produzido. Catalisadores Pd-Cu/SiO₂, com diferentes teores metálicos e proporções Pd/Cu foram testados. Primeiramente foi empregada uma série de catalisadores com teor de Pd fixado em 0,05% em massa (5 μmoles de Pd por grama de sílica) e com teor de Cu variando de 100 até 1000 μmoles por grama de sílica. Com esta série, pode-se observar que a produção de fenol aumentou com a adição de Cu ao catalisador até o valor de 300 μmoles de Cu por grama de sílica. Para teores de Cu mais elevados, a quantidade de fenol produzida manteve-se constante. Os autores não observaram atividade catalítica com o sistema monometálico de Pd/SiO₂, o que contrariou os resultados anteriores obtidos pelos mesmos, em fase líquida, onde catalisadores monometálicos de Pd mostraram alta atividade. Com a segunda série de catalisadores, na qual o teor de Pd foi variado de 5 a 50 μmoles por grama de sílica e o de Cu permaneceu fixo (500 μmoles de Cu por grama de sílica), foi observado que embora a quantidade de

fenol produzido tivesse aumentado com o teor de Pd no catalisador, tal aumento não se deu de forma linear e sim logarítmica, indicando que elevados teores de Pd não são vantajosos. Os autores explicaram este comportamento através da hipótese de que os sítios ativos, nos quais o oxigênio é ativado, não seriam de Pd mas de Cu(I). Assim sendo, o Pd nesse sistema seria meramente um auxiliar, ajudando na transferência de elétrons desde os átomos de hidrogênio para íons Cu(II), sendo que tal transferência eletrônica é satisfatória na razão de um átomo de Pd para até 60 átomos de Cu. Um catalisador bimetálico, contendo 500 μmoles de Cu e 50 μmoles de Pd por grama de sílica, permitiu constatar que a adição do Pd por troca iônica, seguida da impregnação com o sal de Cu, levou a uma maior atividade do que a coimpregnação úmida. A mudança da natureza do precursor de Cu, de sulfato para fosfato cúprico, levou a um aumento na produção de fenol. Portanto, uma terceira série de catalisadores bimetálicos Pd-Cu/SiO₂ foi preparada a partir de fosfato cúprico. Nessa série o teor de Cu foi fixado em 500 μmoles por grama de sílica, enquanto o teor de Pd foi variado desde 1 até 50 μmoles por grama de sílica. Os resultados mostraram um máximo na produção de fenol, igual a 350 μmol de fenol(h,g cat)⁻¹, quando o teor de Pd atingiu 5 μmoles por grama de sílica, produção esta que permaneceu constante para teores mais elevados de paládio.

SAKATA et al. (1997) estudaram as propriedades de redução-oxidação dos íons cobre em catalisadores Cu-Pd-H₃PO₄/SiO₂, utilizando a espectroscopia de ressonância eletrônica de spin (ESR). Os autores prepararam os catalisadores segundo o procedimento empregado por SASAKI et al. (1993). Na reação de oxidação direta de benzeno a fenol, conduzida em fase gasosa, os resultados revelaram que a adição de H₃PO₄ aos catalisadores bimetálicos de Pd-Cu sobre sílica melhorou seus desempenhos catalíticos. A técnica de análise por ESR dos íons Cu(II) foi realizada a -196°C, para amostras submetidas a tratamentos de redução e de oxidação a 200°C. Após tratamento com H₂ a 200°C, nenhum sinal ESR de Cu(II) foi observado para um catalisador bimetálico Cu-Pd-H₃PO₄/SiO₂, enquanto para o catalisador monometálico Cu-H₃PO₄/SiO₂ o sinal de ESR de Cu(II) não sofreu qualquer alteração. Tais resultados indicam que o Pd promove a redução dos íons

Cu(II) para Cu(I) ou Cu⁰. O tratamento com O₂ a 200°C, realizado nas amostras previamente reduzidas, permitiu recuperar integralmente o sinal referente aos íons Cu(II) no espectro ESR. Esta recuperação total do sinal de ESR não foi observada para os catalisadores bimetálicos isentos de H₃PO₄. Dessa forma, os autores concluíram que a adição de H₃PO₄ aos catalisadores suportados sobre sílica promoveu a reversibilidade para a formação de íons Cu(II) pelo tratamento de oxidação. Os resultados de produção de fenol, em $\mu\text{mol} \cdot (\text{h} \cdot \text{gSiO}_2)^{-1}$, em função da concentração de íons Cu(II), em $\mu\text{mol} \cdot \text{gSiO}_2^{-1}$, mostraram correlação linear, tendo-se obtido um valor constante de frequência de rotação, igual a 5 h⁻¹, independente dos teores de Pd, Cu, H₃PO₄ bem como do tipo do sal precursor de Cu, Cu₃(PO₃)₂, CuSO₄, Cu(CH₃COO)₂ ou Cu(NO₃)₂. Segundo os autores, tais resultados sugerem que o processo de redução-oxidação do cobre pode ser o passo determinante para a formação de fenol. Um mecanismo de reação proposto considera que os ligantes PO₄³⁻ teriam o papel de estabilizar o íon Cu(I), ou seja: os íons Cu(II) coordenados pelo PO₄³⁻ no catalisador Cu-Pd-H₃PO₄/SiO₂ são reduzidos a Cu(I) pelo H₂ a 200°C, enquanto a maior parte dos íons Cu(II) nos catalisadores Cu/SiO₂ e Cu-Pd/SiO₂ são reduzidos a Cu⁰ pelo H₂ à mesma temperatura. Esta hipótese seria corroborada pelo fato de que fenóis são facilmente produzidos a partir do benzeno, em meio reacional composto por soluções ácidas aquosas contendo íons Cu(I), como já havia sido mostrado por SASAKI et al. (1993).

SCHUCHARDT et al. (1994) estudaram a reação de oxidação de benzeno a fenol catalisada por paládio. Utilizando um reator batelada contendo uma mistura reacional formada por benzeno, acetato de paládio(II), ácido acético, anidrido acético e oxigênio (1 bar), os autores não obtiveram qualquer produto de oxidação a 90°C. Assim sendo, decidiram empregar alguns compostos nucleófilos e co-oxidantes. Numa primeira série de ensaios catalíticos, foi empregado o co-oxidante (K₂Cr₂O₇) e variou-se a natureza do agente nucleófilo: acetato de lítio, acetato de sódio, acetato de potássio ou acetato de mercúrio. Os resultados mostraram a formação de acetato de fenila e bifenila, porém pequena quantidade de fenol foi obtida. Numa segunda série foi utilizado o acetato de lítio,

por ter sido o nucleófilo que apresentou o melhor resultado na primeira série de ensaios, e foram testados os co-oxidantes: $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, CrO_3 ou $Cu(OAc)_2$. Os autores concluíram que o melhor co-oxidante foi o dicromato de potássio, por obter-se o maior número de rotação. A seguir, os autores decidiram aumentar a pressão de oxigênio para 15 bar, mantendo $K_2Cr_2O_7$ como co-oxidante e $LiOAc$ como nucleófilo, variando a temperatura de reação entre 100 e 175°C. A 100°C os resultados foram semelhantes àqueles obtidos anteriormente a 90°C e 1 bar; a 115°C observou-se um significativo consumo de oxigênio e a formação de fenol como principal produto. Aumentando-se a temperatura para 135°C, a produção de fenol foi maximizada, tendo-se menos acetato de fenila nos produtos enquanto a quantidade de bifenila permaneceu aproximadamente inalterada. Para temperaturas superiores a 135°C, a quantidade total de produtos de oxidação foi reduzida como um todo.

1.4.2 - Desidrogenação do Cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano tem sido estudada sobre metais do Grupo VIII, encontrando-se muitos trabalhos em fase homogênea (RYLANDER, 1973). No entanto, a investigação do comportamento de catalisadores metálicos ou bimetálicos suportados teve ênfase na década de setenta, como será mostrado a seguir.

SINFELT (1974) apresentou uma revisão sobre as reações de hidrocarbonetos na presença de metais, dentre as quais estão a desidrogenação do cicloexano (C_6H_{12}) e de seus homólogos. Segundo tal autor, esta reação ocorre sempre a temperaturas acima de 300°C sobre catalisadores metálicos à base de elementos do Grupo VIII. A temperaturas muito menores do que aquelas necessárias para a aromatização, as ligações C-H nos cicloexanos são prontamente ativadas sobre vários metais do Grupo VIII. Isto é demonstrado pelas altas atividades desses elementos para a reação de troca do cicloexano com deutério, para a formação de deuterocicloexanos $C_6H_{(12-x)}D_x$ (ANDERSON & KEMBALL, 1954). Estendendo o estudo da reação de troca para temperaturas suficientemente altas, de modo

que também ocorra a reação de desidrogenação a aromáticos, pode-se obter informações úteis para a interpretação da cinética desta última reação. Em estudos realizados sobre um catalisador de níquel, a reação de troca do cicloexano com deutério foi a única reação observada a temperaturas menores do que 250°C (ANDREEV, 1968). Quando a temperatura foi aumentada acima de 250°C, a desidrogenação a benzeno ocorreu simultaneamente com a reação de troca. Com o aumento da temperatura, a taxa de desidrogenação aumentou mais rapidamente do que a taxa de troca. Para temperaturas ligeiramente superiores a 300°C, a desidrogenação a benzeno foi acompanhada de uma formação desprezível de deuterocicloexanos. Ainda nesse trabalho, Sinfelt trata da desidrogenação sobre catalisadores bimetálicos, como continuação de trabalhos anteriores (SINFELT, 1972). Assim, empregando um sistema Ni-Cu o autor observou, conforme apresentado na Figura 1.8, que não ocorre quimissorção forte de hidrogênio sobre o Cu. Por outro lado, a quantidade de hidrogênio fortemente quimissorvido no sólido diminui acentuadamente quando apenas uma pequena fração de Cu (5% em átomos) é adicionada ao níquel. Segundo o autor, tais resultados sugerem uma acentuada concentração do Cu na superfície das partículas metálicas.

As atividades específicas desses catalisadores bimetálicos nas reações de desidrogenação do cicloexano e de hidrogenólise do etano, realizadas a 316°C, são mostradas na Figura 1.9. Os catalisadores utilizados, finamente divididos, apresentaram áreas metálicas entre 1 e 2 m²/g. A atividade catalítica do níquel para a hidrogenólise do etano foi drasticamente diminuída com a adição de 5% de Cu. Na desidrogenação do cicloexano a atividade aumentou com a adição de pequenas quantidades de Cu, permaneceu constante com o aumento do teor desse metal numa ampla faixa de composição e diminuiu quando o teor de Cu aproximou-se de 100%. Os efeitos do Cu sobre as atividades catalíticas, tão diversos nas duas reações, foram justificados em termos das diferenças na natureza das etapas determinantes envolvidas. Segundo o autor, pode-se pensar que a força de adsorção dos hidrocarbonetos sobre o níquel diminui quando o cobre está presente. Se a cobertura da superfície pelo produto é muito alta, de forma que a dessorção controle a taxa

de reação, uma diminuição no calor de adsorção aumentaria essa taxa. Este pode ser o caso da desidrogenação do cicloexano quando pequenas quantidades de Cu adicionadas ao Ni diminuiriam o calor de adsorção do benzeno, o qual variaria muito pouco quando o teor de Cu está entre 6 e 74%, já que a taxa de reação se manteve praticamente constante. Para teores muito altos de Cu, maiores do que 95%, a taxa de reação estaria provavelmente limitada a uma etapa anterior à da dessorção do produto final.

Observa-se que a adição de Cu ao Ni inibe fortemente a reação de hidrogenólise, mas afeta pouco a reação de desidrogenação. Esta observação pode ser explicada em termos do conjunto de átomos de Ni necessários à reação de hidrogenólise, enquanto que a desidrogenação pode ser catalisada por átomos de Ni isolados.

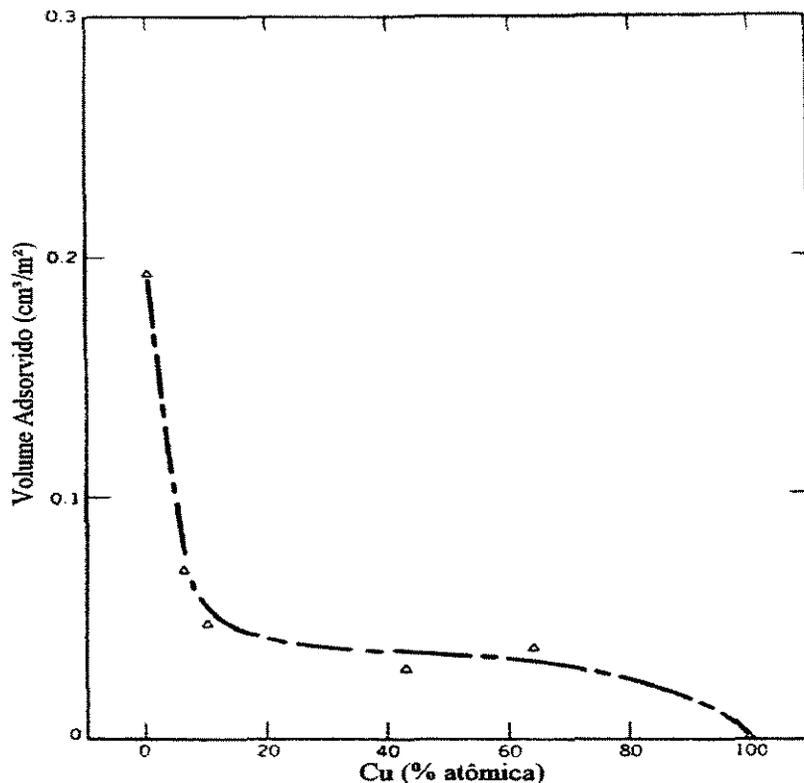
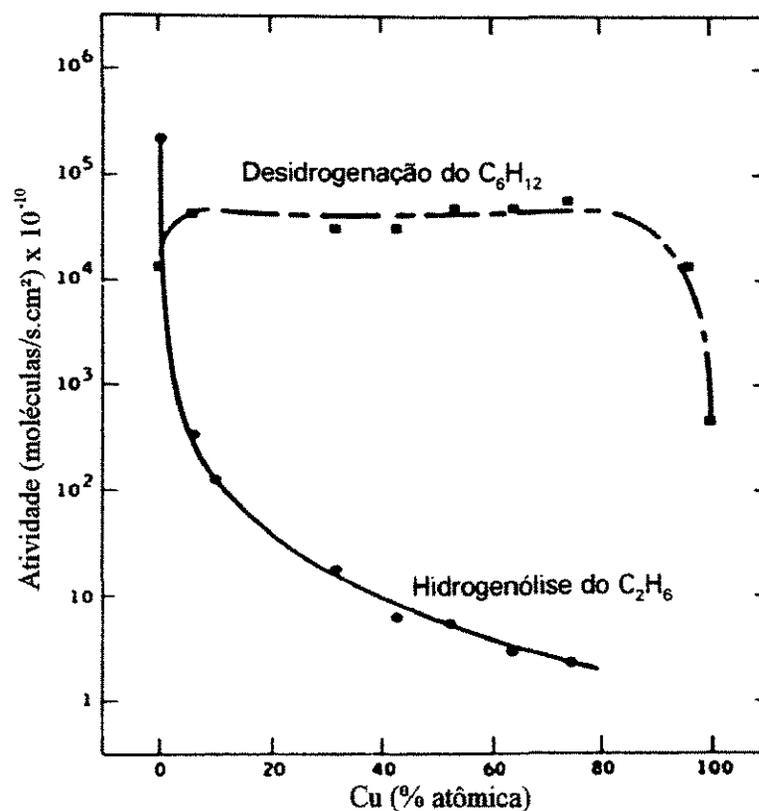


Figura 1.8 – Isotherma de quimissorção de hidrogênio sobre catalisadores Ni-Cu, à temperatura ambiente. (SINFELT, 1974)



Desidrogenação do cicloexano: $p(\text{C}_6\text{H}_{12})=0,17 \text{ atm}$ e $p(\text{H}_2)=0,83\text{atm}$.
 Hidrogenólise do etano: $p(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,03\text{atm}$ e $p(\text{H}_2) = 0,20\text{atm}$.

Figura 1.9 -Atividades de catalisadores Ni-Cu nas reações desidrogenação do cicloexano a benzeno e de hidrogenólise do etano a metano, a 316°C. (SINFELT, 1974).

Na reação de desidrogenação do cicloexano verifica-se que a velocidade da reação é independente do tamanho, forma ou outras características dos cristalitos, sendo proporcional apenas ao número total de átomos metálicos expostos aos reagentes, e por isso classificada como uma reação *insensível à estrutura* (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

MASAI et al. (1977) estudaram catalisadores bimetálicos Pd-Sn/SiO₂, com diferentes razões Pd/Sn. A atividade catalítica na desidrogenação do cicloexano foi aumentada quando o Sn era adicionado na proporção atômica Pd/Sn = 3. Porém, para razões menores, como Pd/Sn = 1 e 0,3, observou-se uma diminuição da atividade com o aumento do teor de Sn. De acordo com Sinfelt et al. (1972) a etapa determinante da desidrogenação do cicloexano é a dessorção do benzeno. Dessa forma, pode ser explicado que o enfraquecimento da força de adsorção do benzeno, sobre os catalisadores contendo Sn, facilita a dessorção desse produto da desidrogenação. Contudo, quantidades elevadas de Sn levariam a uma adsorção muito fraca do reagente e portanto, a uma conseqüente diminuição da atividade de desidrogenação.

ARAMENDÍA et al. (1995a, 1995b) prepararam catalisadores contendo 0,5% paládio suportado sobre SiO₂-AlPO₄ e sepiolita natural, cujas áreas superficiais específicas eram de 293 e 336 m²/g, respectivamente. Os sólidos foram tratados a diferentes temperaturas de redução, desde 450°C até 600°C, tendo sido observada uma redução da dispersão metálica com o aumento da temperatura de redução. Na desidrogenação do cicloexano, conduzida a 450°C, a velocidade de formação do benzeno por unidade de área de metálica permaneceu aproximadamente constante, quando do emprego dos catalisadores suportados em sepiolita natural. O mesmo não ocorreu com aqueles suportados sobre SiO₂-AlPO₄, os quais mostraram uma diminuição de atividade da ordem de cinco vezes. Os autores concluíram que neste último caso, a atividade parecia estar claramente influenciada pela natureza do suporte.

ROGEMOND et al. (1997) utilizaram a reação de desidrogenação do cicloexano, conduzida a 300°C, sobre catalisadores bimetálicos 1%Pt-0,2%Rh suportados sobre alumina ou céria-alumina, com a intenção de que seus resultados levem indiretamente à determinação da área metálica. Os autores preferiram esta reação àquela da hidrogenação do benzeno, por ser a desidrogenação realizada em temperaturas mais altas, entre 270 e 330°C, ao contrário da hidrogenação que é realizada em temperatura mais baixas, entre 2 e 70°C. Sendo assim, a desidrogenação do cicloexano tem a vantagem de ser mais

representativa, por ser na mesma faixa de temperatura utilizada em conversores catalíticos três-vias. Os experimentos foram realizados em um micro reator dinâmico diferencial, massa de 10 mg de catalisador, mistura reacional composta de um fluxo hidrogênio passando pelo cicloexano (temperatura do saturador = 12°C), sendo a taxa de fluxo total igual a 7,8 l.h⁻¹. Os resultados de atividade na aromatização do cicloexano a 300°C, expresso por grama de metal, como uma função da quantidade de hidrogênio quimissorvido a 25°C são mostrados na Figura 1.10.

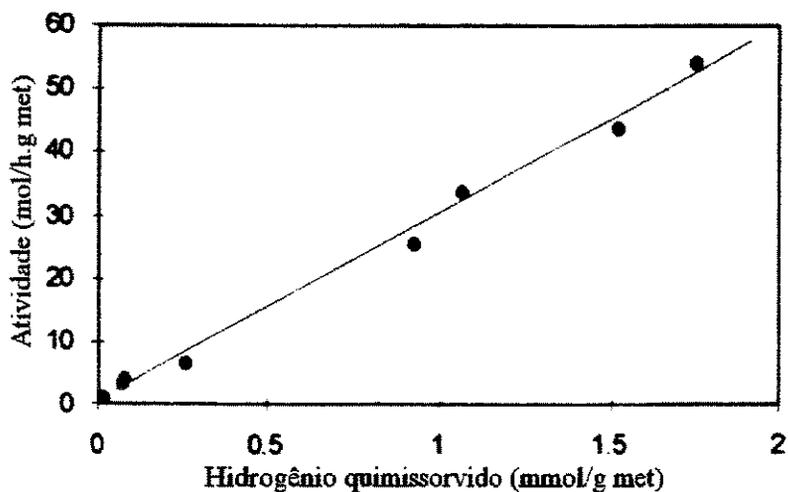


Figura 1.10 - Atividade na desidrogenação do cicloexano a 300°C versus hidrogênio quimissorvido a 25°C para catalisadores de Pt, Rh e Pt-Rh suportados sobre céria-alumina. (ROGEMOND et al., 1997)

Uma relação linear é observada, incluindo catalisadores novos e usados, i.e., com dispersões altas e baixas. O valor da inclinação é de 30 mol.h⁻¹ de cicloexano transformado por 1 mmol de hidrogênio. Mantendo-se a hipótese de um átomo de hidrogênio adsorvido por sítio metálico, isto corresponde a uma frequência de rotação de 15.10³ h⁻¹, o qual está de acordo com o valor encontrado para os catalisadores suportados sobre céria-alumina.

Finalmente, os autores concluem que a desidrogenação do cicloexano pode ser considerada uma nova ferramenta para determinar o número de átomos metálicos superficiais, i.e., pode constituir uma nova técnica para a medida direta da dispersão metálica.

1.5 – Conclusões Parciais

Uma análise do que foi apresentado até aqui permite que sejam ressaltadas algumas constatações:

- O método de impregnação a seco, especialmente tendo como precursor o cloreto de paládio tem sido amplamente utilizado na preparação de catalisadores suportados;
- A calcinação antes da redução do catalisador de paládio suportado, melhora a dispersão do metal;
- A dispersão do Pd diminui com o aumento do teor deste metal no catalisador;
- A temperatura de redução na faixa de 200°C a 500°C praticamente não altera a dispersão de catalisadores de Pd/SiO₂, porém no caso de sistemas Pd/Nb₂O₅ temperaturas de redução acima de 300°C diminuem drasticamente a quimissorção de hidrogênio (efeito SMSI);
- A adição de cobre ao paládio levou a catalisadores mais ativos para a obtenção de fenol a partir do benzeno; e que
- A reação de desidrogenação do cicloexano, insensível à estrutura, pode ser utilizada como ferramenta valiosa para a determinação da área metálica específica, notadamente quando o teor de metal é muito pequeno e/ou quando a dispersão é baixa.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1 – Introdução

No presente capítulo serão apresentadas as diferentes técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, com o intuito principal de especificar os procedimentos práticos empregados nos mesmos.

Para tanto, as técnicas foram subdivididas em três grupos básicos, segundo suas finalidades, conforme segue:

- preparação dos catalisadores;
- caracterização físico-química dos catalisadores; e
- emprego dos catalisadores na reação de oxidação parcial do benzeno.

2.2 - Preparação dos Catalisadores

Os procedimentos para a preparação dos catalisadores são descritos a seguir, incluindo-se os diferentes tratamentos térmicos aos quais foram submetidos, bem como uma relação dos diferentes sólidos obtidos, monometálicos ou bimetálicos, com suas respectivas composições nominais e designações.

2.2.1 – Os Suportes

Para a preparação dos catalisadores de Pd e Cu foram utilizados dois suportes: o óxido de silício (SiO_2), ou sílica, e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), ou nióbia, ambos de origem comercial. A sílica utilizada foi a Aerosil 200, com área específica de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ e fabricada pela Degussa. O pentóxido de nióbio utilizado foi o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -HY-340, produzido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), originalmente com área específica de $132 \text{ m}^2/\text{g}$. As composições químicas desses suportes são apresentadas nas Tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1 – Composição química da SiO_2 .

SiO_2	99,8%
HCl	0,025%
Al_2O_3	0,050%
TiO_2	0,030%
Fe_2O_3	0,003%

Tabela 2.2 – Composição química do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Nb_2O_5	99,8%
Fe	0,005%
K	0,0025%
Na	0,0013%
Cl	0,15%

A nióbia utilizada na preparação dos catalisadores foi aquela resultante da calcinação a 600°C em ar por 3 h do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (HY-340), este tratamento foi necessário para a obtenção de uma estrutura estável termicamente. Após a calcinação, a nióbia apresentou área específica igual a 17 m²/g.

BRAYNER (1997) verificou a evolução do óxido de nióbio hidratado amorfo (HY-340), pela calcinação a 600°C durante 3 h, em óxido de nióbio (Nb_2O_5) com estrutura hexagonal conforme resultados das análises por Difração de Raios-X.

Os suportes tiveram a determinação do volume poroso específico (V_p) pelo método do ponto úmido. Este método consiste em determinar a capacidade de absorção de um líquido pelo suporte, em pó, até tornar-se úmido, isto é, antes de surgirem aglomerados ou pasta. Neste trabalho foi empregado como líquido a água destilada, a qual foi colocada numa bureta de 10 cm³. A água foi gotejada lentamente, e com o auxílio de um bastão de vidro foi misturada ao suporte contido num bécher, até a visualização do ponto úmido. A massa de suporte empregada foi igual a 2 g e foram realizadas no mínimo três determinações do volume absorvido de líquido. Assim, os valores encontrados de volume poroso específico para a sílica e para a nióbia foram iguais a 1,5 e 0,5 cm³/g, respectivamente.

O volume específico aparente do suporte, o qual inclui todos os poros e vazios entre as partículas, foi determinado através do volume ocupado por uma massa conhecida de suporte. O volume foi observado após a acomodação do suporte num cilindro graduado, obtido com suaves batimentos manuais. Nesta determinação foi utilizada uma proveta de 10 cm³ e massas de amostra entre 2 e 5 g. Dessa forma, os valores obtidos para o volume específico aparente para a sílica e para a nióbia foram iguais a 2,9 e 0,9 cm³/g, respectivamente.

2.2.2 – Impregnação dos Suportes e Tratamentos Térmicos

O método de preparação utilizado para a preparação dos catalisadores estudados

foi o da impregnação a seco, também chamada de impregnação incipiente, e coimpregnação a seco, no caso dos sistemas bimetálicos. Neste caso, o volume da solução aquosa de impregnação utilizada é igual ao volume poroso total do suporte, ou seja, correspondente à massa do mesmo que será impregnada ($V_{\text{solução}} = V_{\text{Total}} = V_P \times \text{massa}$). As concentrações dos sais precursores na solução de impregnação é então calculada de forma a obter os teores metálicos desejados, ao final dos tratamentos subsequentes.

Para a impregnação dos suportes foram usados os sais precursores: cloreto de paládio (Aldrich, 99% p.a.), sulfato de cobre(II) pentahidratado (CAAL, 99% p.a.) e cloreto de cobre(II) (Merck, 99 % p. a.).

Após a impregnação do suporte, o material resultante foi dividido em dois lotes. Os sólidos foram secados em um forno elétrico tubular de vidro borossilicato, à temperatura de 100°C sob fluxo de 60 cm³/min de ar sintético por 2 horas. Imediatamente após a secagem, seguiu-se um aquecimento, com taxa de 10°C/min, sob fluxo de 60 cm³/min de nitrogênio até 300°C, quando então o gás N₂ foi substituído por outro, de acordo com o tratamento térmico desejado.

No caso da redução direta foi utilizado fluxo de H₂ (60 cm³/min), e no caso da calcinação direta foi empregado fluxo de ar sintético (60 cm³/min), ambos a 300°C durante 4 h. A seguir, sob fluxo de N₂ o sólido resfriou naturalmente até a temperatura ambiente. Quando do emprego da redução, foi realizado um tratamento de passivação por 30 min, sob fluxo de uma mistura gasosa contendo 2 mol % de O₂ em N₂, antes do catalisador ser exposto ao ar.

Os catalisadores monometálicos de paládio foram preparados de modo a ter dois teores metálicos, em massa, 0,5% e 3,0% em massa, enquanto que o catalisador monometálico de cobre com 3,0% em massa de metal foi preparado. Os teores metálicos projetados para os demais catalisadores preparados foram 0,5%Pd-3%Cu e 3%Pd-3%Cu, em massa, os quais correspondem às razões atômicas Pd/Cu de 1/10 e 1/1,7, respectivamente. Tais composições encontram-se na faixa de interesse das razões Pd/Cu,

conforme citação no capítulo anterior. Ao mesmo tempo, os teores adotados permitem a caracterização dos catalisadores por quimissorção e pela microscopia eletrônica de transmissão. A Tabela 2.3 reúne os diferentes catalisadores preparados.

Tabela 2.3 - Composições nominais dos catalisadores preparados.

Catalisador	Composição(%massa)		Razão atômica
	Pd	Cu	Pd/Cu
0,5Pd/SiO ₂	0,5	-	-
3 Pd/SiO ₂	3,0	-	-
3 Cu/SiO ₂	-	3,0	-
0,5 Pd-3Cu/SiO ₂	0,5	3,0	1/10
3 Pd-3Cu/SiO ₂	3,0	3,0	1/1,7
0,5Pd/Nb ₂ O ₅	0,5	-	-
3 Pd/Nb ₂ O ₅	3,0	-	-
3 Cu/Nb ₂ O ₅	-	3,0	-
0,5Pd-3Cu/Nb ₂ O ₅	0,5	3,0	1/10
3Pd-3Cu/ Nb ₂ O ₅	3,0	3,0	1/1,7

2.3 - Caracterização dos Catalisadores

A caracterização de um catalisador fornece informações de três naturezas distintas, porém interrelacionadas, que são: composição e estrutura química, propriedades texturais e comportamento catalítico. Em princípio, pode-se considerar que praticamente qualquer

método de análise relacionado à ciência dos materiais tem potencial para ser usado na caracterização dos catalisadores, assim como diversos métodos analíticos utilizados em outros ramos da química. No entanto, a experiência tem demonstrado que apenas um número relativamente restrito de técnicas tem real importância na ciência da catálise. Ainda assim, o campo é muito vasto, existem situações em que há mais de uma alternativa técnica disponível para a avaliação de uma determinada propriedade. Os métodos mais frequentemente utilizados, e que já se encontram relativamente padronizados, estão resumidos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Métodos mais usados na caracterização de catalisadores.

Propriedade	Método de Caracterização
Massa específica, porosidade, volume poroso	Picnometria, Absorção de Líquido
Área específica	Método de B.E.T.
Área metálica específica	Volumetria de Gases
Estabilidade térmica, química e mecânica	A.T.G.
Composição química no interior das partículas	D.R.X.
Tamanho e distribuição de tamanho dos cristalitos	M.E.T., D.R.X.
Perfil de redução, espécies redutíveis	R.T.P.
Atividade, seletividade	Análise cinética

As diferentes técnicas de caracterização empregadas para o estudo dos catalisadores preparados foram selecionadas a partir da necessidade de melhor conhecer as propriedades físicas e químicas dos mesmos, e de uma análise das técnicas mais usualmente utilizadas no estudo das espécies presentes num catalisador, sendo relacionadas a seguir:

- 1 - Análise Química Elementar;
- 2- Espectrometria Dispersiva de Energia;

- 3- Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- 4- Volumetria de Gases;
- 5- Redução à Temperatura Programada;
- 6- EXAFS; e
- 7- Testes Catalíticos com a Reação de Desidrogenação do Cicloexano.

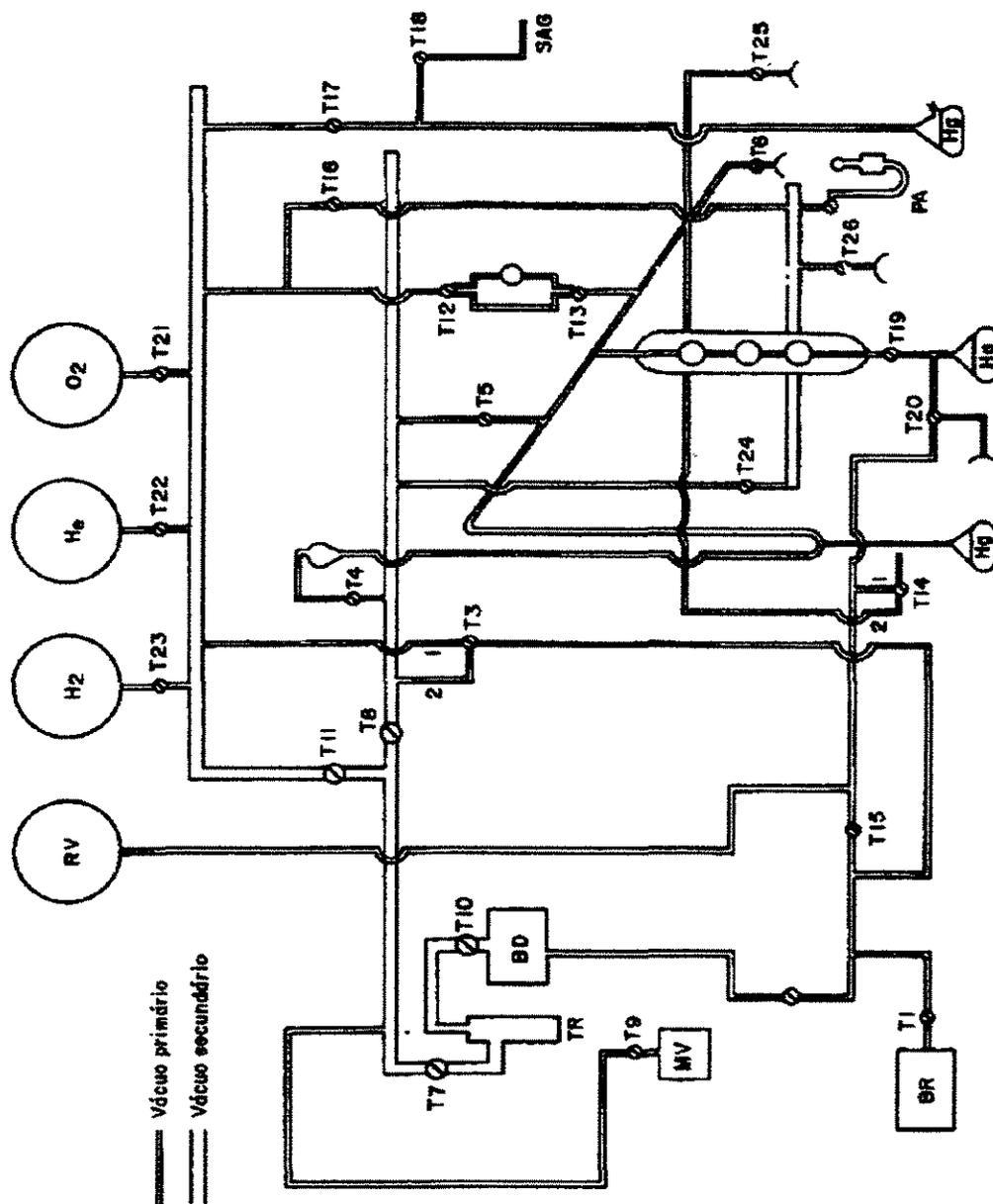
2.3.1 - Análise Química Elementar

As análises químicas elementares, para a determinação dos teores metálicos dos catalisadores, foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP), marca ARL - modelo 3410, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, em Lorena - SP.

A amostra de catalisador, uma massa de 0,4 g, foi solubilizada empregando-se uma solução ácida contendo ácido sulfúrico e ácido nítrico à quente. A solução resultante foi em seguida diluída, a fim de obter-se valores de concentração dos metais analisados na faixa desejada. Não foi utilizado o ácido fluorídrico, comumente empregado, pelo fato do aparelho utilizado possuir para a nebulização da solução da amostra um nebulizador em vidro.

2.3.2 - Volumetria de Gases

A volumetria de gases consistiu do emprego de duas técnicas: a quimissorção de H_2 (QH) e a titulação com hidrogênio do oxigênio adsorvido irreversivelmente (Titulação H_2-O_2). Para tanto, foi empregado um aparelho volumétrico estático convencional, representado na Figura 2.1, pertencente ao Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, em Cachoeira Paulista – SP.



- RV - Reserva de vácuo**
- BR - Bomba de vácuo primário**
- BD - Bomba de vácuo à difusão de mercúrio**
- MV - Medidor de vácuo**
- MD - Manômetro diferencial a mercúrio**
- SAG - Sistema de alimentação de gases**
- PA - Célula porta-amostra.**

Figura 2.1 – Dispositivo experimental de caracterização por volumetria de gases.

As medidas de volumetria de gases permitiram determinar parâmetros importantes de caracterização dos catalisadores, tais como:

1º - Número de átomos metálicos superficiais por grama de catalisador (Y)

onde:

Y = número de átomos de H adsorvidos irreversivelmente/massa do catalisador (g)

2º - Dispersão metálica (D)

onde:

$D (\%) = \frac{\text{número de átomos de metal na superfície por grama de catalisador}}{\text{número total de átomos metálicos por grama de catalisador}} \times 100$

3º - Área metálica específica (S_M)

onde:

$S_M (\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}) = \frac{Y}{\eta}$ sendo $\eta = 1,27 \cdot 10^{19}$ átomos de Pd/m²
(FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989)

4º - Diâmetro médio das partículas metálicas (dp)

onde:

$dp (\text{nm}) = \frac{90}{D}$ sendo D = dispersão metálica

A equação acima foi obtida por ABEN (1968), sendo válida desde que sejam feitas as seguintes suposições: a razão atômica entre o hidrogênio adsorvido e o paládio exposto seja igual a um; a área de 1 m² de paládio contenha 1,27.10¹⁹ átomos; a partícula cúbica do Pd apresente 5 faces expostas e a densidade da partícula de Pd suportada seja igual à do Pd⁰ (12,0 g/cm³).

Quimissorção de Hidrogênio

Para as análises foram empregadas massa de amostra entre 0,5 e 2,0 g, dependendo do teor metálico do catalisador (massa de paládio contido na amostra próximo a 10 mg).

Após a colocação da amostra de catalisador na célula do aparelho, foi realizado o tratamento de limpeza da superfície, o qual consistiu inicialmente numa evacuação (vácuo secundário = 10^{-5} Torr) à temperatura ambiente.

Posteriormente, a amostra foi colocada sob fluxo de H_2 ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) à temperatura ambiente e durante 15 min, sendo aquecida a seguir até 300°C (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) e permanecendo nesta temperatura por 1 h.

A seguir a amostra foi evacuada à mesma temperatura por 1 h, para a remoção do H_2 adsorvido.

O catalisador foi então resfriado até 70°C sob vácuo secundário, e a seguir doses de hidrogênio foram adicionadas à amostra para a obtenção da primeira isoterma, a de adsorção total de hidrogênio.

Em seguida, a amostra foi submetida a vácuo secundário durante 30 min, para a remoção do hidrogênio adsorvido reversivelmente. Novamente, doses de hidrogênio foram adicionadas à amostra para a obtenção da segunda isoterma, a de adsorção reversível.

Os valores de adsorção irreversível foram determinados pela diferença entre tais isotermas no eixo das ordenadas, por extrapolação da parte linear das mesmas à pressão zero.

Ainda a 70°C , a amostra foi submetida a vácuo secundário por 1 h, e em seguida foi utilizado o gás He para a determinação do volume morto.

Deve-se ressaltar que, a temperatura para a adsorção de hidrogênio foi igual a 70°C por ser esta uma condição de temperatura adequada para a quimissorção de hidrogênio sobre o Pd, conforme detalhado no Capítulo 1.

Titulação H₂-O₂

Após a quimissorção de H₂, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e o oxigênio foi adsorvido. Em seguida, a amostra foi evacuada por 30 min, para a remoção do oxigênio adsorvido reversivelmente.

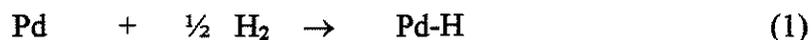
Para a titulação com hidrogênio do oxigênio adsorvido irreversivelmente, a amostra foi aquecida a 70°C e doses de H₂ foram enviadas à amostra obtendo-se a primeira isoterma de consumo total de hidrogênio.

Em seguida, a amostra foi evacuada a 70°C durante 30 min e novamente doses de hidrogênio foram adicionadas à amostra para a obtenção da segunda isoterma, a de adsorção reversível de hidrogênio.

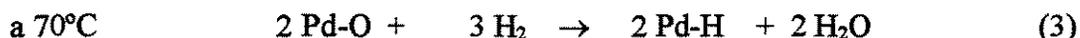
Pela diferença entre tais isotermas no eixo das ordenadas, por extrapolação da parte linear das mesmas à pressão zero foi obtida uma quantidade de hidrogênio que engloba o hidrogênio adsorvido irreversivelmente sobre os átomos de Pd e o hidrogênio que titulou o oxigênio irreversivelmente adsorvido. Conforme mostrado a seguir nas equações 1, 2 e 3, essa quantidade de hidrogênio é 3 vezes maior do que aquela obtida na técnica de quimissorção de H₂. Assim, na titulação H₂-O₂, o valor obtido pela diferença das isotermas à pressão zero deve ser dividido por 3 antes de ser utilizado para os cálculos de interesse.

As estequiometrias de adsorção irreversível adotadas neste trabalho foram iguais a 1 tanto para a razão H/Pd quanto para O/Pd. Por sua vez, as equações de quimissorção e de titulação empregadas foram:

- Adsorção química de hidrogênio a 70°C,



- Titulação com hidrogênio do oxigênio adsorvido (Titulação H₂-O₂),



Tendo em vista que a quantidade de hidrogênio consumida na Titulação H₂-O₂ é maior, sendo igual a três vezes o valor obtido na análise por QH, conseqüentemente esta técnica é mais precisa e por isso foi preferencialmente considerada nos poucos casos em que os resultados obtidos pelos dois métodos não foram coincidentes, sendo que a diferença obtida na maioria das determinações mostrou um desvio de $\pm 5\%$.

Nas duas técnicas, o limite de pressão de hidrogênio foi igual a 110 Torr, tal condição evita erros provocados pela absorção de H₂ pelo Pd, sendo que este fenômeno pode ocorrer simultaneamente à adsorção no caso de serem empregadas pressões mais altas, conforme ilustrado na Figura 2.2.

Na Figura 2.2, observa-se uma mudança acentuada das isotermas de adsorção hidrogênio acima de 125 Torr, tais valores foram obtidos em medidas preliminares empregando-se o catalisador 3% Pd/SiO₂ reduzido.

Para viabilizar a caracterização de catalisadores calcinados, estes sólidos necessariamente tiveram de ser submetidos a uma redução prévia às análises por volumetria de gases. Isto exigiu um estudo preliminar das condições de temperatura e tempo de redução a serem adotadas. Um simples tratamento de redução sob fluxo de H₂ a 300°C por 1 h mostrou-se insuficiente para a formação de uma fase metálica totalmente reduzida, como foi observado para o catalisador 3Pd/SiO₂ calcinado, que tratado nestas condições mostrou um valor de área metálica maior quando medido por titulação H₂-O₂ do que aquele

obtido pela QH. Por esta razão, decidiu-se experimentar novas condições de redução, numa temperatura mais branda porém com maior tempo de tratamento, ou seja, a 100°C/3 h, tendo sido os valores de área metálica específica obtidos por QH (0,67 m²/g) e por titulação H₂-O₂ (1,7 m²/g) também muito diferentes. Optou-se, assim por uma temperatura de pré-redução igual a 300°C e tempo de tratamento de 3 h, condições estas que conduziram a valores de área metálica específica de 1,2 m²/g com ambos os métodos. Dessa forma, os tratamentos de pré-redução de todos os catalisadores calcinados para as análises por volumetria de gases foram a 300°C durante 3 horas.

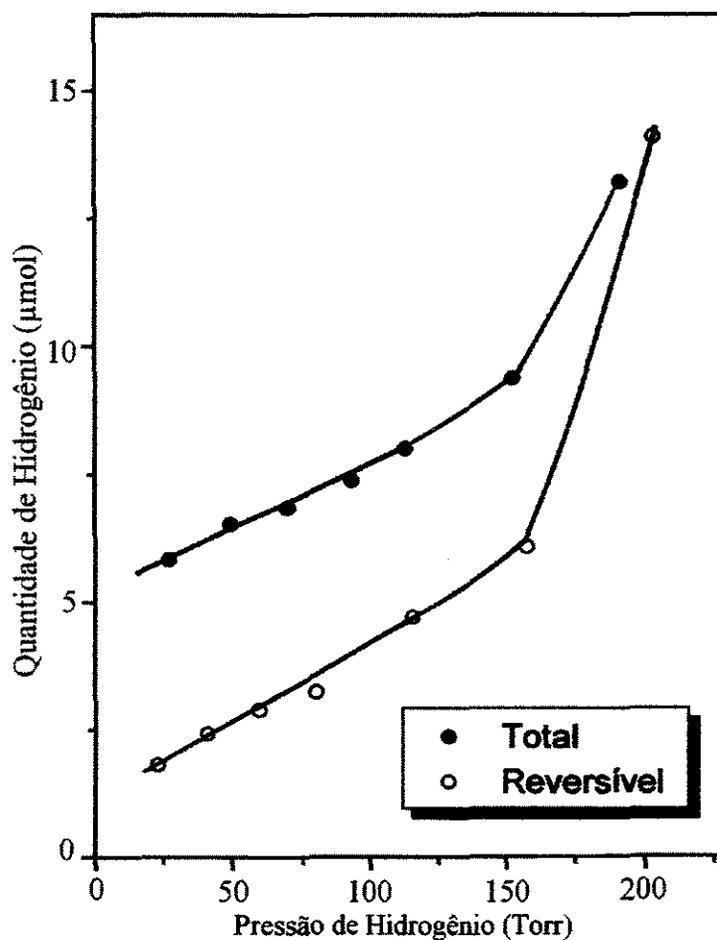


Figura 2.2 - Isotermas de adsorção de H₂ a 70°C, sobre o catalisador 3Pd/SiO₂ reduzido.

2.3.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas num aparelho marca Jeol modelo JSM 840A, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – USP, em São Paulo.

A amostra de catalisador foi previamente macerada em gral de ágata e dispersada em água bidestilada, com o auxílio de um aparelho de ultra som. As microgrades de cobre receberam previamente uma película composta de parlódio dissolvido em 2% de acetato de amila. A seguir, as microgrades foram recobertas por uma película de carbono, pelo método de evaporação à vácuo. Após a preparação das microgrades, depositou-se uma gota da suspensão da amostra. Aguarda-se a secagem da amostra, à temperatura ambiente. Para cada amostra são preparadas seis microgrades, que passam por uma pré-seleção empregando-se um microscópio ótico. As microgrades selecionadas são levadas para análise no microscópio eletrônico, buscando-se as melhores regiões para serem fotografadas na ampliação desejada. O aparelho utilizado permitiu uma ampliação de 100.000 vezes nos clichês (filmes) e a ampliação máxima na revelação das micrografias foi igual 3,5 vezes, o que proporcionou uma ampliação total da imagem de 350.000 vezes. Dessa forma, a análise partículas metálicas constantes das micrografias, onde 1mm corresponde a 3nm, permitiu a avaliação de seus diâmetros. O número n_i de partículas com diâmetros compreendidos entre $d_i \pm \Delta d/2$ foi computado para cada intervalo, após o cálculo da distribuição das partículas (%) em função de d_i , foram construídos os histogramas (DEXPERT et al., 1988).. Também foram calculados os valores de $n_i d_i$, $n_i d_i^2$, $n_i d_i^3$, a fim de calcularmos o diâmetro médio das partículas nas hipóteses delas serem lineares ($dp_{(L)}$), planas ($dp_{(A)}$) ou em volume ($dp_{(V)}$), de acordo com as equações empregadas por SOARES NETO (1998):

$$dp_{(L)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}; \quad (2.1)$$

$$dp_{(A)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i \cdot d_i}; \quad (2.2)$$

$$dp_{(V)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} \quad (2.3)$$

2.3.4 - Espectrometria Dispersiva de Energia

Visando obter informações sobre a distribuição do paládio e do cobre na superfície dos sistemas bimetálicos os catalisadores foram analisados empregando a técnica de espectrometria dispersiva de energia, EDS, (Energy Dispersive Spectrometry) acoplada a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Jeol modelo JSM-T300, do Instituto de Química da UNICAMP.

As amostras, em pó, foram fixadas em um porta-amostra de grafite com o auxílio de fita adesiva (também de grafite). Como os catalisadores são suportados em sílica e nióbia, materiais que são maus condutores de elétrons, foi necessário um tratamento prévio de recobrimento dos mesmos com grafite, a fim de aumentar a condutância elétrica e evitar um excesso de brilho na imagem. Com o recobrimento pela grafite, ocorre um escoamento satisfatório dos elétrons recebidos do feixe de raios-X, viabilizando a análise desejada.

Estas análises permitiram a identificação dos diferentes elementos químicos em cada sólido, através da emissão de raios-X pelo mesmo, tendo sido utilizadas para tanto tabelas das raias de emissão características de cada elemento. A partir das intensidades das raias de radiação foram estimados os teores de cada componente da amostra.

Cada uma das amostras estudadas foi analisada em várias microregiões, quanto à sua composição em Pd, Cu, Cl e S. Tendo em vista que não foi possível quantificar o oxigênio, dois fatos devem ser levados em consideração: o primeiro deles é que o percentual necessário para completar 100% foi lançado como sendo referente a Si ou Nb, conforme tenha sido o suporte empregado; e o segundo é que, conseqüentemente, pequenos erros foram dessa forma introduzidos nos teores em massa relativos a Pd, Cu, Cl e S.

Para uma determinação representativa, fez-se necessário realizar um mínimo de seis análises, ou seja, em seis microregiões da amostra estudada e assim foram calculados os valores médios em percentagem de massa relativos aos elementos Pd, Cu, Cl e S, desconsiderando-se a quantidade de oxigênio existente conforme explicado acima.

As análises foram realizadas em catalisadores Pd-Cu suportados, em sílica ou nióbia, preparados por calcinação e por redução diretas, conforme tratamento descrito no item 2.2.2.

Outro fato a ser destacado é a sensibilidade do aparelho utilizado no EDS, da ordem de 1% em massa, razão pela qual esta análise tornou-se inviável para os catalisadores analisados contendo 0,5% em Pd.

2.3.5 - Redução à Temperatura Programada

A técnica de redução à temperatura programada, RTP, é largamente aplicada na caracterização de catalisadores, permitindo determinar o seu perfil de redução e as espécies redutíveis presentes. Esta técnica permite o estudo da influência tanto do suporte (interação metal-suporte), quanto dos procedimentos de preparação e da aplicação de promotores na redutibilidade da superfície do catalisador.

ANDERSON & PRATT (1985) indicam seu uso para sistemas bimetálicos, para obter-se informações sobre o grau de associação entre os metais. Os autores consideram

que se os dois componentes de um catalisador bimetálico estiverem presentes como partículas separadas, o perfil de RTP será uma combinação linear dos perfis dos dois componentes quando separados (catalisadores monometálicos). Entretanto, se os componentes estiverem associados, pode-se esperar algum grau de sinergismo entre eles no processo de redução, tal que uma combinação linear dos perfis dos componentes não será obtida. A origem deste sinergismo pode estar no efeito catalítico que um componente facilmente redutível pode ter, após a redução, sobre a redução subsequente do outro. O grau de diferenciação entre os dois componentes no perfil estaria diminuído quando comparado aos seus comportamentos separados. Para a técnica ser bem sucedida, os perfis de RTP para os catalisadores monometálicos deverão ter os máximos dos picos de consumo de hidrogênio a temperaturas distintas.

As condições de oxidação prévia dos catalisadores reduzidos, ao preparar-se a amostra para a RTP, precisam ser escolhidas cuidadosamente, de acordo com os metais empregados nos sistemas bimetálicos.

Para melhor conhecimento dos sistemas bimetálicos preparados neste trabalho, foram realizadas as RTP dos catalisadores calcinados, bem como dos sistemas reduzidos diretamente.

RTP dos catalisadores calcinados

Os catalisadores calcinados, conforme preparação descrita no item 2.2.2, foram levados diretamente para a análise.

RTP dos catalisadores reduzidos e oxidados

Os catalisadores reduzidos diretamente, foram calcinados em fluxo de ar sintético a 300°C durante 3 h antes da análise por RTP.

O método da RTP consiste essencialmente na redução do agente ativo no catalisador através de uma mistura gasosa de 2% H₂ em N₂, fornecida pela White Martins, com grau de pureza 99,99%. Simultaneamente com a passagem da mistura gasosa pelo leito do sólido ocorre um aumento programado da temperatura, em geral, linear.

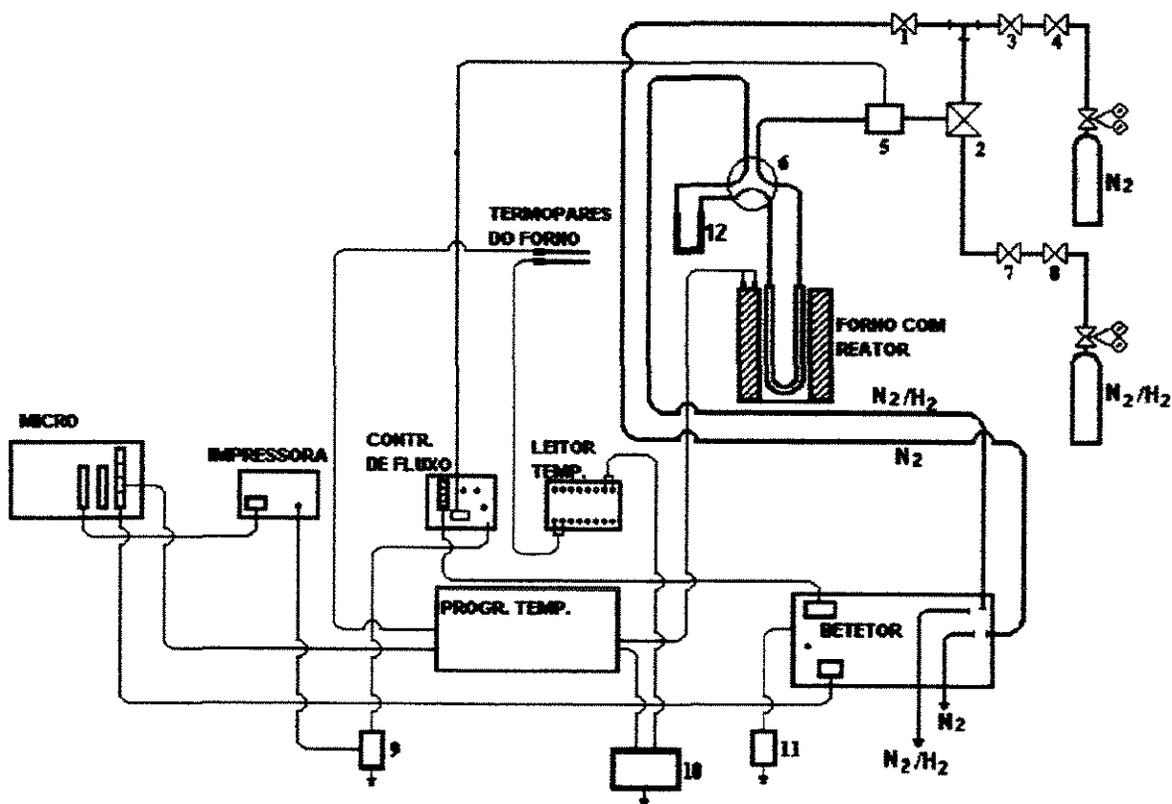
A aparelhagem experimental utilizada, representada na Figura 2.3, pertence ao Laboratório de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, sendo composta por:

- 1- reator de quartzo em forma de U;
- 2- forno elétrico;
- 3- programador linear de temperatura (PLT);
- 4- detector de condutividade térmica (DCT);
- 5- registrador potenciométrico;
- 6- cilindros com mistura de gás redutor 2% H₂/N₂ e gás N₂;
- 7- fluxômetro;
- 8- filtro de peneira molecular (para remoção da água formada na redução de espécies óxidas do catalisador, evitando assim sua passagem pelo DCT);
- 9- termopares (um para controle da temperatura do forno e outro para a aquisição dos dados de temperatura no seio do leito catalítico); e
- 10- um computador com software para a análise dos dados.

Neste trabalho foram usadas as seguintes condições experimentais:

- massa da amostra = (0,200 ± 0,001)g;
- vazão da mistura 2% H₂/N₂ = 30 cm³/min;

- taxa de aquecimento = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- temperatura inicial $\cong -60^{\circ}\text{C}$
- temperatura final = 500°C



- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1. Válv. agulha painel | 5. Válv. Matheson |
| 2. Válv. 3 vias | 6. Válv. 6 vias |
| 3; 7. Válv. abre/fecha painel | 9; 10; 11. Estab. tensão |
| 4; 8. Válv. abre/fecha parede | 12. Peneira molecular |

Figura 2.3 - Esquema do dispositivo experimental de Redução à Temperatura Programada.

O procedimento adotado nas análises de RTP pode ser dividido em duas etapas:

Na primeira, o reator foi resfriado até aproximadamente -60°C , sob fluxo de N_2 , através de uma mistura criogênica formada por gelo seco e etanol. Após obtido o equilíbrio nessa temperatura, o gás inerte N_2 foi substituído pela mistura redutora H_2/N_2 para a obtenção da linha de base no perfil de RTP. A análise foi iniciada removendo-se lentamente do reator o frasco “Dewar” contendo a mistura criogênica, buscando-se obter um aumento linear da temperatura do leito catalítico até próximo da temperatura ambiente.

Na segunda etapa, foi instalado o forno elétrico ao redor do reator para o prosseguimento do aquecimento até a temperatura final desejada.

O abaixamento inicial da temperatura até aproximadamente -60°C se fez necessário pela possibilidade de ocorrer a redução de fases oxidadas de Pd a temperaturas inferiores à ambiente, como visto no Capítulo 1.

2.3.6 - EXAFS

Nos últimos anos tem se verificado uma utilização crescente da técnica EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), como uma ferramenta valiosa na caracterização de catalisadores (SINFELT et al., 1984). As medidas de EXAFS são particularmente interessantes no caso de catalisadores altamente dispersos ou de bimetálicos, onde às vezes é difícil ou mesmo impossível obter informações sobre a sua estrutura por meio de métodos convencionais. A partir da análise de EXAFS pode-se obter, por exemplo, informações sobre o número de átomos vizinhos a um átomo particular, numa determinada distância interatômica.

As análises EXAFS foram realizadas a partir da radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, Campinas – SP. A energia do anel de estocagem empregada foi igual a 1,37 GeV e a corrente de 120 mA. Dois cristais, Si(220) e Si(111)

foram utilizados no monocromador do tipo “channel-cut”, para as medidas na borda K do paládio e na borda K do cobre, respectivamente. O tamanho do feixe foi delimitado com 2 pares de fendas, antes e depois do monocromador, sendo o feixe de raios-X igual a área de um retângulo de 1 mm x 6 mm. A intensidade do feixe foi monitorada com duas câmaras de ionização preenchidas com argônio para as medidas na borda do Pd e com nitrogênio para a borda do Cu.

As amostras na forma de pó foram colocadas em células de acrílico e seladas com o filme polimérico Kapton. A espessura do porta-amostra variou de 3 a 11 mm, dependendo da transmissão obtida através de cada catalisador. As análises foram realizadas à temperatura ambiente e as amostras reduzidas entraram em contato com o oxigênio do ar durante a preparação do porta-amostra.

Três espectros de cada amostra foram obtidos, sendo a duração de cada espectro proporcional ao passo e tempo escolhidos. Por exemplo, para a análise na borda K do Pd ($E_0 = 24343$ eV) realizada entre 24200 a 25000 eV, com passo de 3 eV e tempo de aquisição de 2 s, o tempo de cada espectro foi igual a 9 min. No caso da análise na borda K do Cu ($E_0 = 8979$ eV), realizada entre 8900 a 9600 eV, com passo de 2 eV e tempo de aquisição de 2 s, o tempo de cada espectro foi igual a 12 min.

Como padrões foram empregados os espectros obtidos com folhas muito finas de paládio e cobre metálicos, padrões de EXAFS. No caso dos dois metais juntos, foi utilizada uma liga Pd₅₀-Cu₅₀ (razão atômica Pd/Cu = 1), fornecida pelo Instituto de Física da UNICAMP.

Os espectros EXAFS foram analisados de acordo com o procedimento adotado e empregando-se o programa WINXAS – versão 1.0. O sinal EXAFS foi obtido pelo ajuste de um polinômio de grau 4 ou 5 para determinar a absorção atômica.

Em seguida, foi realizada a transformada de Fourier (TF) entre $k= 3,3$ e 13 \AA^{-1} para a borda K do Pd e entre $k = 3$ e 12 \AA^{-1} para a borda K do Cu. A partir da função distribuição radial (FDR) resultante da TF, a contribuição das várias camadas foi obtida

separadamente pela transformada inversa.

A função χ obtida experimentalmente foi usada para a determinação do número de coordenação (N), da distância interatômica (R) dos átomos vizinhos e do fator de Debye-Waller ($\Delta\sigma^2$) através do ajuste de uma função simulada (pontos calculados) que utilizou as amplitudes e fases das ligações interatômicas presentes na amostra.

A amplitude e a fase da retrodifusão das ligações Pd-Pd, Cu-Cu e Pd-Cu foram obtidas a partir dos espectros EXAFS das referências: folha de Pd⁰ e Cu⁰ e Pd₅₀C₅₀ ou, na falta de padrões, como foi o caso das ligações Pd-O e CuO, os dados foram extraídos a partir das Tabelas de McKALE et al. (1988).

2.3.7 – Testes Catalíticos com a Reação de Desidrogenação do Cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano, insensível à estrutura da fase ativa de catalisadores de metal nobre suportado, vem sendo empregada como técnica auxiliar na caracterização desses materiais. A frequência de rotação nessa reação pode fornecer informações valiosas sobre o número de sítios efetivamente ativos, eventuais interações da fase metálica com o suporte e, no caso de sistemas bimetálicos, uma possível interação entre os metais (ROGEMOND et al., 1997).

Neste trabalho, os catalisadores foram testados na reação de desidrogenação do cicloexano, conduzida em fase gasosa e à pressão atmosférica. Para tanto, utilizou-se um microreator tubular diferencial em vidro borossilicato, com diâmetro interno de 15 mm. A mistura efluente do reator foi analisada através de cromatografia gasosa. O dispositivo experimental utilizado para a reação é esquematicamente apresentado na figura 2.4, sendo composto basicamente por reguladores de vazão de gases, conjunto saturador-condensador, microreator e cromatógrafo a gás.

Equipamentos

Os equipamentos que compõem o dispositivo experimental são basicamente os seguintes:

- cromatógrafo a gás Varian modelo 3300, com detector de ionização de chama (DIC);
- integrador-processador Varian, modelo 4270;
- medidor de vazão de gases Matheson, com quatro canais independentes;
- banhos termostáticos para controle de temperatura, fabricados pela Opherm e pela Tecnal;
- forno elétrico tubular equipado com indicador/controlador de temperatura marca Robert Schaum;

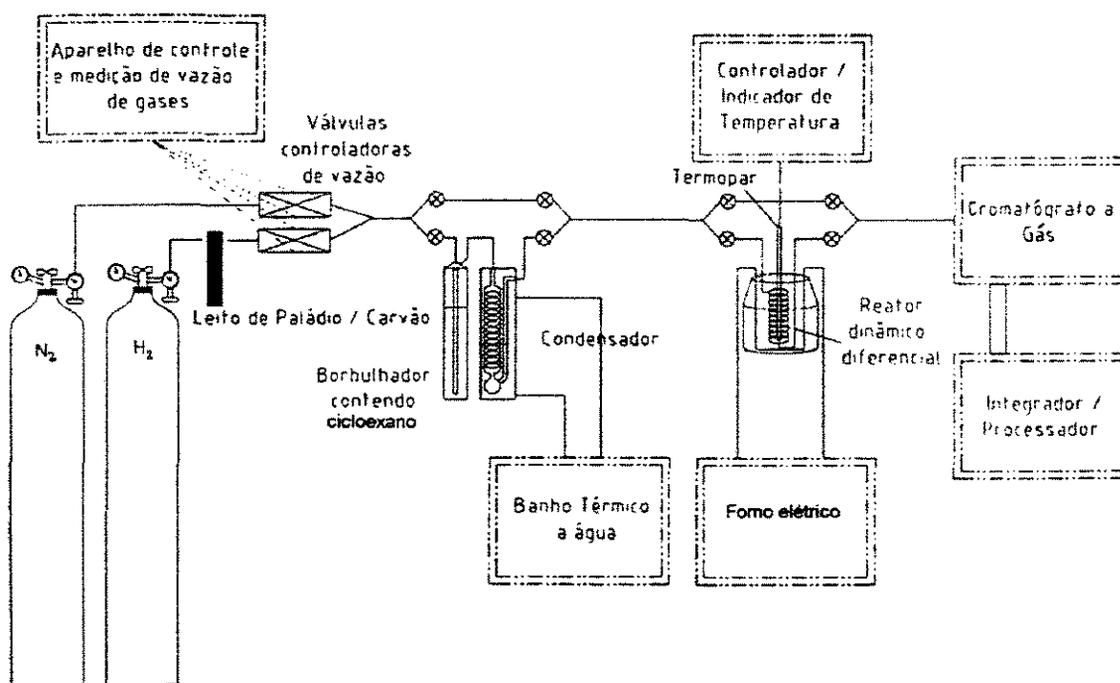


Figura 2.4 - Esquema do dispositivo experimental para a reação de desidrogenação do ciclohexano

Procedimento Experimental

Para os testes catalíticos na desidrogenação do cicloexano foi empregado o seguinte procedimento experimental padrão:

- secagem do catalisador em estufa por um período de 2 h à temperatura de 120°C;
- resfriamento do catalisador até a temperatura ambiente em dessecador;
- pesagem da massa do catalisador;
- introdução do catalisador no microreator, acomodando-o sobre uma camada de lã de vidro;
- ativação do catalisador, submetido às condições de:
 - i - fluxo de 50 cm³/min de N₂ à temperatura ambiente durante 15 minutos;
 - ii - elevação da temperatura do microreator até 300°C, em aproximadamente 30 minutos, ainda sob fluxo de N₂;
 - iii - fluxo de 50 cm³/min de H₂ à temperatura de 300°C durante 2 horas;
 - iv - resfriamento do microreator até a temperatura de reação desejada, sob fluxo de N₂, seguido do seu isolamento através do fechamento das válvulas localizadas na entrada e na saída do reator;
- passagem de H₂ pelo conjunto saturador-condensador por cerca de 60 minutos, mantendo-se o reator isolado, a fim de estabilizar a composição da mistura de alimentação H₂ + C₆H₁₂ e purgar o oxigênio presente no conjunto saturador-condensador;
- análises da mistura de alimentação com auxílio do cromatógrafo, a fim de comparar a estabilização da concentração do cicloexano desejada;
- realização da primeira análise cromatográfica do efluente do reator, após 5 minutos do início da reação, por meio de uma válvula de amostragem; e
- sequência de análises regularmente espaçadas no tempo (tempo de análise = 15

minutos), num total de 2 horas de reação e cerca de 8 análises cromatográficas do efluente.

Condições Operacionais

As condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos foram as seguintes:

I - catalisadores suportados sobre sílica:

- massa de catalisador: entre 15 e 30 mg;
- grau de conversão: inferior a 10% (reator diferencial);
- vazão de H₂ na alimentação: 130 cm³/min;
- temperatura do condensador de C₆H₁₂: 12°C
- pressão parcial do C₆H₁₂ na alimentação do reator: 52,6 Torr
- pressão parcial do H₂ na alimentação do reator: 667,4 Torr
- temperatura da reação: 300°C

II - catalisadores suportados sobre nióbia:

- massa de catalisador: entre 20 e 40 mg;
- grau de conversão: inferior a 12% (reator diferencial);
- vazão de H₂ na alimentação: 200 cm³/min;
- temperatura do condensador de C₆H₁₂: 12°C
- pressão parcial do C₆H₁₂ na alimentação do reator: 52,6 Torr
- pressão parcial do H₂ na alimentação do reator: 667,4 Torr
- temperatura da reação: 300°C

Cabe ressaltar que, a fim de assegurar o regime cinético, as massas de catalisador empregadas variaram de acordo com o teor metálico do sólido e com o volume específico aparente, bem como as vazões de H_2 , as quais tiveram que ser diferentes para cada tipo de suporte catalítico estudado, conforme testes preliminares realizados.

Condições de Operação do Cromatógrafo

- coluna Porapak N em aço inoxidável 1/8";
- temperatura da coluna: 170°C;
- temperatura do detector (DIC): 250°C;
- temperatura da válvula de amostragem: 170°C;
- volume da válvula de amostragem: 0,25 cm³; e
- vazão do gás de arraste (H_2): 30 cm³/min.

Determinação da Velocidade Inicial de Reação

Os catalisadores apresentaram uma desativação moderada, a qual foi identificada como sendo de segunda ordem. Com efeito, GERMAIN & MAUREL (1958) mostraram que o processo de desativação dos catalisadores, nas reações de desidrogenação de hidrocarbonetos, obedece uma lei de segunda ordem. Esta lei foi utilizada por FUENTES & FIGUERAS (1978, 1980) e por MAUREL & LECLERQ (1971) para determinar as atividades iniciais.

Os dados de conversão do cicloexano a um único produto, o benzeno, foram lançados num gráfico representando-se o inverso da conversão versus o tempo de reação.

Tal procedimento permitiu obter uma reta que, extrapolada ao tempo de reação zero, forneceu o valor inverso da conversão inicial. Este valor, assim obtido, está isento dos efeitos de instabilidade inicial do sistema reacional e da desativação do catalisador, podendo ser utilizado para fins de comparação da atividade dos diferentes sistemas catalíticos estudados neste trabalho.

Com os valores de conversão inicial do cicloexano, pode-se determinar as pressões parciais de benzeno correspondentes ao início da reação. Considerando os componentes da mistura reacional como gases ideais, é possível calcular a velocidade inicial de reação (V_0), nas CNTP, pela relação (2.4):

$$V_0 = \frac{p^0(\text{C}_6\text{H}_6) \cdot v \cdot N}{760 \text{ Torr} \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} \cdot 22400 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \cdot \frac{T_{\text{amb}}}{273} \cdot m_{\text{cat}}} \quad (2.4)$$

onde:

V_0 = velocidade inicial de reação, nas CNTP, em moléculas de C_6H_6 formadas por segundo e por grama de catalisador;

$p^0(\text{C}_6\text{H}_6)$ = pressão parcial inicial de C_6H_6 , em Torr ;

v = vazão de H_2 , em cm^3/min ;

T_{amb} = temperatura ambiente, em K;

m_{cat} = massa do catalisador, em gramas; e

N = número de Avogadro: $6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol.

A frequência de rotação inicial (FR_0) foi obtida através do emprego da correlação (2.5):

$$FR_0 = \frac{V_0}{Y} \quad (2.5)$$

onde:

FR_0 = frequência de rotação inicial, em s^{-1} ;

Y = número de átomos metálicos superficiais por grama de catalisador.

2.4 - Emprego dos Catalisadores na Reação de Oxidação Parcial do Benzeno

Conforme citado no Capítulo 1, a oxidação de benzeno visando a produção de fenol numa única etapa é uma reação de grande interesse para a indústria. Alguns autores mostram os esforços realizados a fim de aumentar as baixas conversões obtidas, assim, com base na revisão bibliográfica foram escolhidas as condições de operação para os ensaios deste trabalho.

No presente estudo, os catalisadores suportados de Pd-Cu preparados foram avaliados na reação de oxidação do benzeno em presença de oxigênio, ácido acético e vapor d'água, conduzida em meio gás-sólido.

A reação foi efetuada à pressão atmosférica, utilizando-se um microreator tubular diferencial, cujo efluente foi analisado por cromatografia gasosa.

O dispositivo experimental, utilizado em tais testes é esquematicamente apresentado na figura 2.5, composto basicamente por reguladores de vazão de gases, dois conjuntos saturador-condensador, um microreator, um frasco coletor e um cromatógrafo a gás.

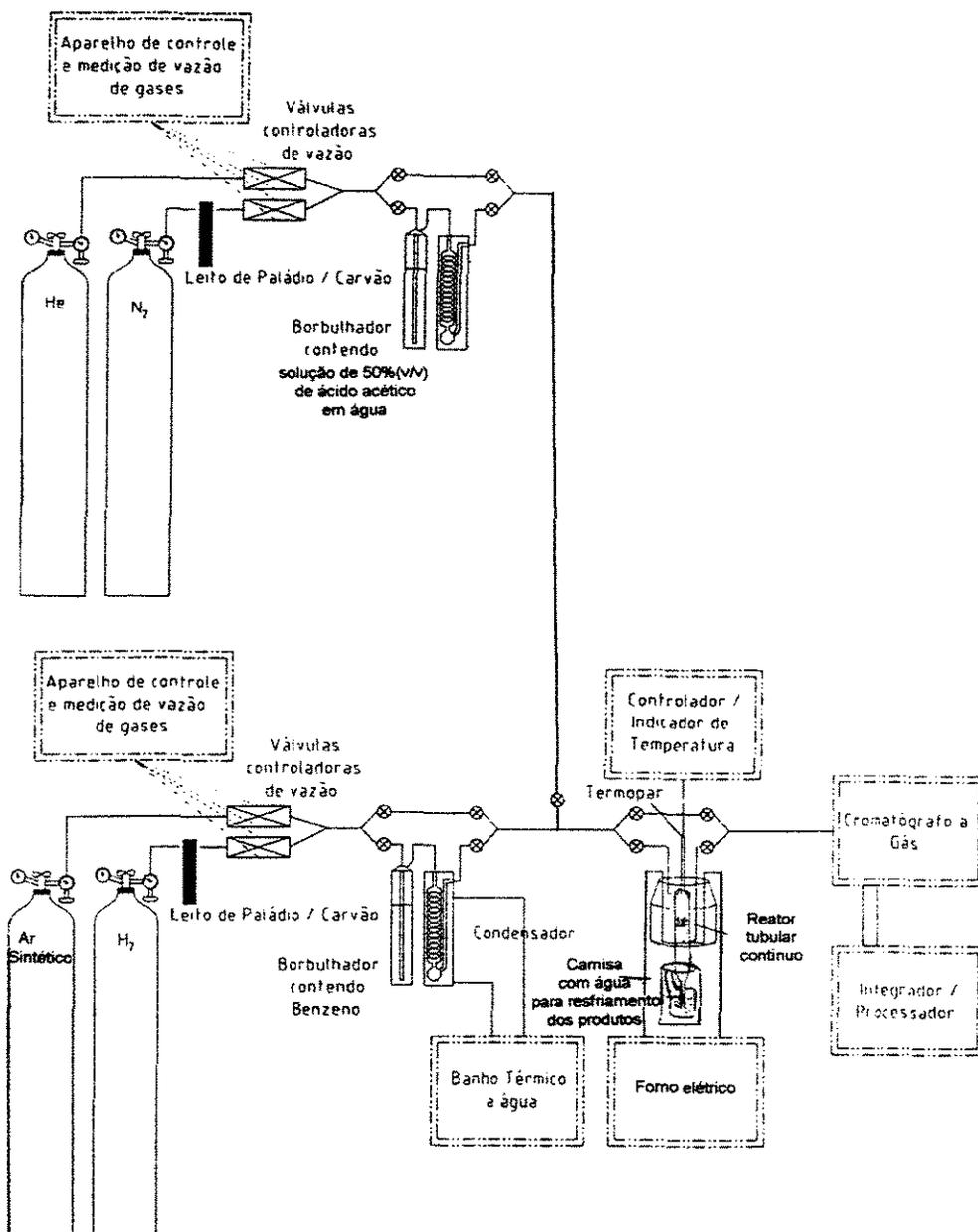


Figura 2.5 – Esquema do dispositivo experimental para a reação de oxidação do benzeno.

Equipamentos

Os equipamentos que compõem o dispositivo experimental são basicamente os seguintes:

- cromatógrafo a gás Varian modelo 3300, com detector de ionização de chama (DIC);
- integrador-processador Varian, modelo 4270;
- medidor de vazão de gases Matheson, com quatro canais independentes;
- banhos termostáticos para controle de temperatura, fabricados pela Ophtherm e pela Tecnal;
- forno elétrico tubular equipado com indicador/controlador de temperatura marca Robert Schaum;

Procedimento Experimental

Para os testes catalíticos na reação em questão foi empregado o seguinte procedimento experimental padrão:

- secagem do catalisador em estufa por um período de 2 h à temperatura de 120°C;
- resfriamento do catalisador até a temperatura ambiente;
- pesagem da massa do catalisador;
- introdução do catalisador no microreator, acomodando-o sobre uma camada de lã de vidro;
- ativação do catalisador, submetido às condições de:
 - i - fluxo de 50 cm³/min de N₂ à temperatura ambiente durante 15 minutos;
 - ii - elevação da temperatura do microreator até 300°C, em aproximadamente 30 minutos, ainda sob fluxo de N₂;
 - iii – para diferentes tratamentos *in situ* pode-se empregar para a:

redução: fluxo de 50 cm³/min de H₂ à temperatura de 300°C durante 2 horas; ou

calcinação: fluxo de 50 cm³/min de ar sintético à temperatura de 300°C durante 2 horas;

iv - resfriamento do microreator até a temperatura de reação desejada, sob fluxo de N₂, seguido do seu isolamento através do fechamento das válvulas localizadas na entrada e na saída do reator;

- ajustes das vazões de ar sintético, saturado com benzeno (T_{sat} = 7°C), e de N₂, saturado com ácido acético e água (T_{sat} = T_{amb}), ambas sendo desviadas para a atmosfera;
- instalação de um frasco coletor na saída do reator, contendo um volume conhecido de uma solução de etanol e benzofenona (padrão interno), resfriado a 0°C;
- início da reação através da passagem da mistura reagente pelo reator. Os produtos condensáveis de reação ficaram retidos no frasco coletor durante as 16 horas de reação. A mistura reacional foi então analisada por cromatografia gasosa.

Condições Operacionais

As condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos em questão foram as seguintes:

- massa de catalisador: 1,5 g;
- vazão de N₂ na alimentação: 50 cm³/min;
- vazão de ar sintético na alimentação: 50 cm³/min;
- temperatura do condensador contendo benzeno: 7°C;
- temperatura do condensador contendo solução aquosa de ácido acético 50%v/v: temperatura ambiente;
- pressão parcial do C₆H₆: 38,8 Torr
- pressão parcial do ácido acético: 32 Torr

- pressão parcial da água: 16 Torr
- pressão total: pressão atmosférica local = 720 Torr
- temperatura da reação: 250°C

Condições de Operação do Cromatógrafo:

- coluna capilar HP-1
- temperatura da coluna: programação linear de 40 a 220°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min
- temperatura do detector (DIC): 250°C
- vazão do gás de arraste (He): 1 cm³/min
- temperatura do injetor: 150°C

Interpretação dos Cromatogramas

A natureza dos diferentes compostos presentes nos cromatogramas obtidos foi determinada com o emprego de um espectrômetro de massa acoplado a um cromatógrafo a gás (GCMS) marca Shimadzu, pertencente ao Instituto de Química da UNICAMP. A coluna cromatográfica utilizada no GCMS foi igual àquela utilizada nas análises dos testes catalíticos efetuadas na FAENQUIL. A figura 2.6 representa um cromatograma típico da mistura efluente do reator, a título ilustrativo.

Para a quantificação dos diferentes compostos químicos, retidos na solução do frasco coletor, foi utilizado o método de padronização interna, ou seja, uma relação com a concentração conhecida de um padrão interno, neste caso a benzofenona.

A seletividade, em percentagem, foi calculada como o número de moles de fenol produzido em relação ao número total de moles de produtos.

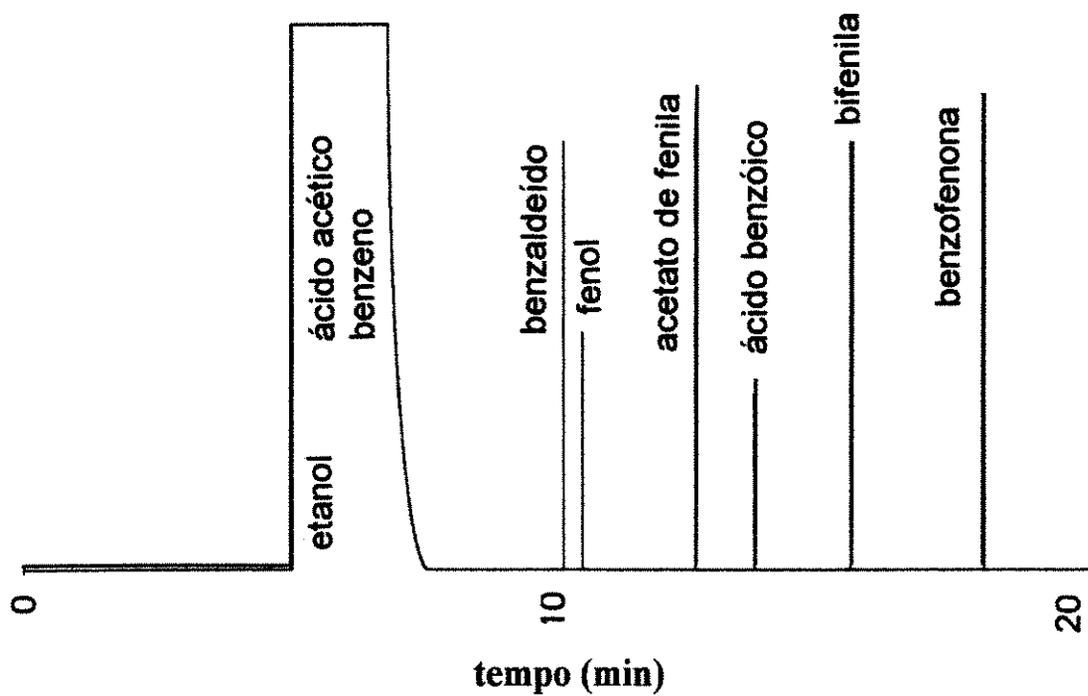


Figura 2.6 – Cromatograma característico da análise dos produtos da reação de oxidação do benzeno.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

O presente capítulo reúne os resultados experimentais obtidos neste estudo, quer através do emprego das diferentes técnicas de caracterização, quer através dos testes catalíticos realizados. Tais resultados serão interpretados e discutidos à luz das informações disponíveis na literatura, o que finalmente permitirá formular as conclusões deste trabalho.

3.1 – Composição Química dos Catalisadores

Análise Química Elementar

Os primeiros estudos se deram no sentido de verificar se os teores metálicos dos diferentes catalisadores preparados correspondiam aos teores nominais estabelecidos previamente.

Na tabela 3.1, apresentada a seguir, são comparadas as composições nominais e experimentais dos catalisadores, notadamente os teores de paládio e cobre nos mesmos. A tabela em questão, apresenta ainda, os teores de enxofre das amostras preparadas a partir de CuSO_4 , sal precursor do cobre.

De uma forma geral, os teores experimentais dos catalisadores estão próximos dos respectivos valores nominais. No que se refere aos teores de S, cujo teor nominal nos

catalisadores de Cu corresponde a 1,5%, distinguem-se dois comportamentos diferentes, conforme a natureza do suporte utilizado.

Tabela 3.1 - Composição dos Catalisadores Preparados

Catalisador	TT ^(a)	Teores (% massa)				
		Nominal		Experimental		
		Pd	Cu	Pd	Cu	S
0,5 Pd/SiO ₂	C	0,5	-	0,8	-	-
0,5 Pd/SiO ₂	R	0,5	-	0,6	-	-
3 Pd/SiO ₂	C	3,0	-	2,7	-	-
3 Pd/SiO ₂	R	3,0	-	2,6	-	-
3 Cu/SiO ₂	C	-	3,0	-	2,6	1,4
3 Cu/SiO ₂	R	-	3,0	-	2,8	0,0
0,5Pd3Cu/SiO ₂	C	0,5	3,0	0,4	2,7	1,5
0,5Pd3Cu/SiO ₂	R	0,5	3,0	0,4	2,9	0,1
3Pd3Cu/SiO ₂	C	3,0	3,0	2,7	2,6	1,7
3Pd3Cu/SiO ₂	R	3,0	3,0	3,0	2,8	0,1
0,5Pd/Nb ₂ O ₅	C	0,5	-	0,6	-	-
0,5Pd/Nb ₂ O ₅	R	0,5	-	0,5	-	-
3Pd/Nb ₂ O ₅	C	3,0	-	2,2	-	-
3Pd/Nb ₂ O ₅	R	3,0	-	3,4	-	-
3Cu/Nb ₂ O ₅	C	-	3,0	-	2,8	1,6
3Cu/Nb ₂ O ₅	R	-	3,0	-	3,3	1,3
0,5Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	C	0,5	3,0	0,4	2,4	1,6
0,5Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	R	0,5	3,0	n.d. ^(b)	n.d. ^(b)	n.d. ^(b)
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	C	3,0	3,0	2,7	2,5	1,7
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	R	3,0	3,0	2,6	3,2	1,2

(a) TT = Tratamentos térmicos: C - calcinação sob fluxo de ar sintético a 300°C por 4 horas; R - redução direta sob fluxo de hidrogênio a 300°C por 4 horas; (b) não determinado

No caso dos catalisadores suportados sobre sílica, os resultados indicam que não existe remoção do S através do tratamento de calcinação, enquanto o tratamento de redução direta leva à sua eliminação quase total, provavelmente através da formação de H_2S na presença de H_2 (gás redutor). Já para os catalisadores suportados sobre nióbia, o teor de S permanece próximo ao valor nominal mesmo após redução, o que pode indicar que o enxofre interage mais fortemente com a nióbia, sendo portanto menos passível de reagir com o hidrogênio ativado pelo metal.

Tendo em vista que a discrepância entre os teores experimentais e os nominais não foi muito grande, continuaremos a usar a mesma notação para representá-los.

Espectrometria Dispersiva de Energia acoplada a MEV

A tabela 3.2 reúne os principais resultados da análise da composição superficial dos catalisadores, realizada por espectrometria dispersiva de energia (EDS).

Como já explicado no item 2.3.4, devido a sensibilidade do aparelho ser da ordem de 1% em massa, a análise dos catalisadores contendo 0,5%Pd suportado mostrou valores iguais a 100% para o Si e para o Nb, quando o suporte empregado foi a sílica e a nióbia, respectivamente.

Cabe lembrar que os valores contidos na tabela 3.2 não levam em conta as quantidades de oxigênio contido nas amostras analisadas, como já explicado no item 2.3.4, devido a limitação do aparelho utilizado.

O exame dos resultados contidos na tabela 3.2 permite verificar que no caso dos materiais suportados sobre sílica que contém Cu, o tratamento de redução leva a uma forte diminuição do S residual (oriundo do precursor $CuSO_4$), com relação aos respectivos sólidos que foram simplesmente calcinados. Tal resultado está de acordo com os obtidos através das análises químicas elementares, indicando assim que os compostos de S formados durante a redução são facilmente liberados no caso da sílica. No entanto, quando o suporte empregado foi a nióbia, os teores de S residual nos catalisadores com Cu

permanecem elevados após o tratamento de redução. Portanto a nióbia tende a reter mais os compostos de S do que a sílica. Tais resultados estão de acordo com os resultados obtidos nas análises químicas elementares.

Tabela 3.2 – Composição química dos catalisadores obtida por EDS.

Catalisador	TT ^(a)	Teor (% massa)					
		Pd	Cu	Cl	S	Si	Nb
3 Pd/SiO ₂	C	9,2	0,0	4,4	0,0	86,4	-
3 Pd/SiO ₂	R	8,9	0,0	0,1	0,0	91,0	-
3 Cu/SiO ₂	C	0,0	16,1	0,0	5,8	78,1	-
3 Cu/SiO ₂	R	0,0	11,0	0,0	0,4	88,6	-
0,5Pd3Cu/SiO ₂	C	0,9	8,8	0,5	4,3	85,5	-
0,5Pd3Cu/SiO ₂	R	1,6	10,3	0,1	0,6	87,4	-
3Pd3Cu/SiO ₂	C	9,2	9,7	5,7	5,1	70,3	-
3Pd3Cu/SiO ₂	R	7,5	12,0	0,0	0,4	80,1	-
3Pd/Nb ₂ O ₅	C	2,4	0,0	1,3	0,0	-	96,3
3Pd/Nb ₂ O ₅	R	3,1	0,0	1,5	0,0	-	95,4
3Cu/Nb ₂ O ₅	C	0,0	3,4	0,0	0,1	-	96,5
3Cu/Nb ₂ O ₅	R	0,0	5,0	0,0	3,6	-	91,4
0,5Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	C	0,2	2,2	0,3	3,8	-	93,5
0,5Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	R	0,3	5,5	0,3	3,4	-	90,5
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	C	0,8	4,6	1,1	5,5	-	88,0
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	R	1,9	4,7	1,1	3,0	-	89,3

(a) TT = Tratamentos térmicos: C - calcinação sob fluxo de ar sintético a 300°C por 4 horas; R - redução direta sob fluxo de hidrogênio a 300°C por 4 horas.

Conclusão semelhante resulta do exame dos teores de Cl residual (oriundo do precursor do Pd). No caso da sílica os teores de Cl são muito baixos após a redução direta, tendo-se como referência os respectivos sólidos calcinados, nos quais o teor de Cl

corresponde aproximadamente ao total de Cl introduzido na impregnação. No caso da nióbia, os teores de Cl residual permanecem elevados nos catalisadores, qualquer que seja o tratamento térmico empregado (redução direta ou simples calcinação).

Uma comparação dos teores de Pd e de Cu obtidos para os catalisadores monometálicos, medidos por EDS, mostra que quando o suporte foi a sílica os valores foram bem maiores do que o teor experimental, diferentemente daqueles suportados sobre a nióbia que mostraram valores mais condizentes. A razão mássica Pd/Cu dos sistemas bimetálicos observados na tabela 3.2, indica que quando estes metais estão suportados sobre a sílica os valores aproximam-se das proporções originais, enquanto para aqueles suportados em nióbia parece haver um enriquecimento em Cu. Pode-se supor que o tratamento térmico de redução facilite um recobrimento pelo suporte das fases ativas, pela migração de espécies óxidas do suporte, tendo sido observado tal fenômeno quando o suporte é um óxido redutível, tal como a titânia, conforme foi observado por GATES (1992). Deve-se ressaltar, que a nióbia também é um óxido redutível, sendo portanto possível a migração do suporte o qual envolveria parcialmente as partículas metálicas suportadas, afetando assim as análises quanto a composição química, bem como as suas propriedades de quimissorção.

Analisando-se os teores de Pd e de Cu nos catalisadores bimetálicos, suportados quer sobre sílica quer sobre nióbia, observa-se de uma forma geral que a grande maioria das microregiões analisadas é constituída pelos dois metais. Em tais casos, os teores de Cu tendem a ser maiores do que aqueles de Pd, mesmo no caso dos catalisadores contendo maior teor de paládio (3%Pd-3%Cu). Nas poucas regiões onde não foi verificada a presença simultânea dos dois metais, apenas o Cu estava presente.

A existência de partículas constituídas pelos dois metais, indicada pelos resultados de EDX, é reforçada pelo exame das micrografias obtidas pela MEV. A figura 3.1 apresenta a micrografia obtida por MEV para o catalisador 3Pd3Cu/Nb₂O₅ reduzido (aumento de 3500 vezes), enquanto as figuras 3.2 e 3.3 são mapeamentos de emissão de raios-X do Pd e do Cu existentes na partícula mostrada na figura 3.1.

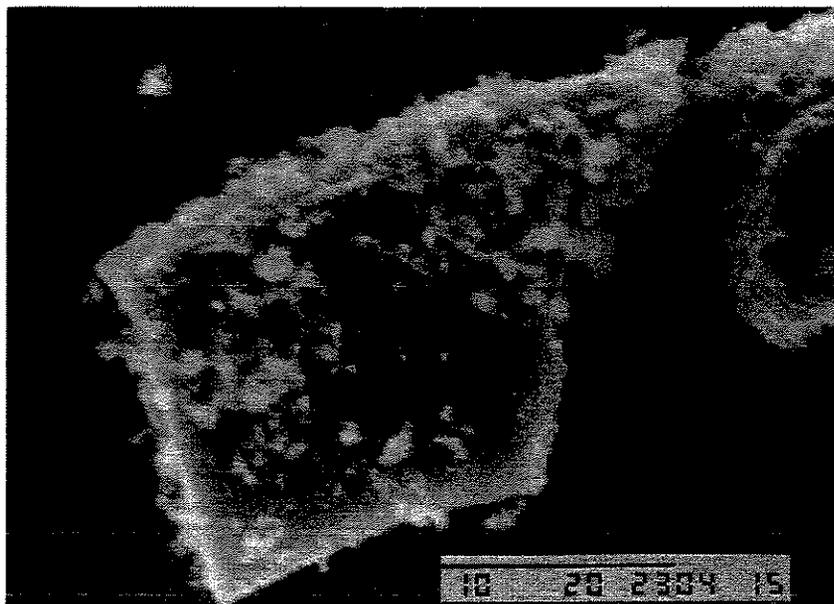


Figura 3.1 - Micrografia do catalisador 3Pd3Cu/Nb₂O₅ reduzido obtida por MEV (ampliação de 3500 vezes).

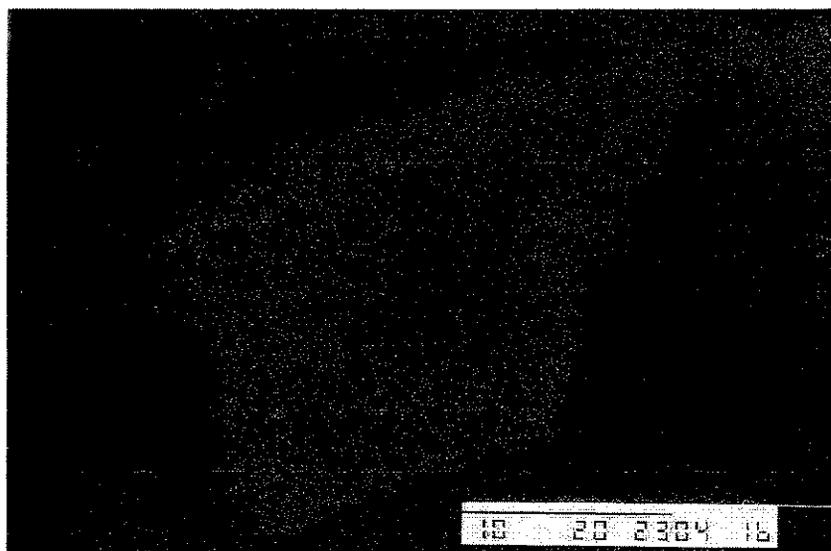


Figura 3.2 - Mapeamento do Pd obtido por MEV do catalisador 3Pd3Cu/Nb₂O₅ reduzido.

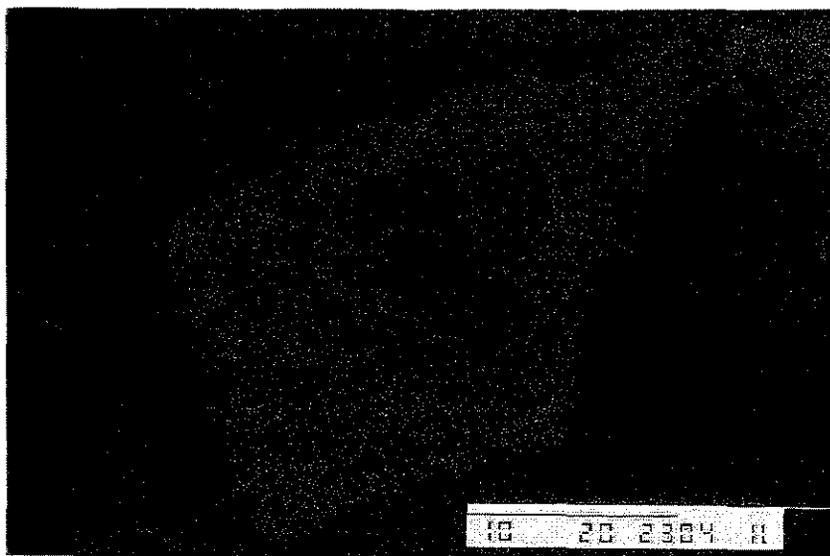


Figura 3.3 - Mapeamento do Cu obtido por MEV do catalisador 3Pd3Cu/Nb₂O₅ reduzido.

Através dos mapeamentos pode-se constatar que tanto o Cu quanto o Pd distribuem-se de forma homogênea sobre a superfície do suporte, observado neste sólido. O catalisador 3Pd3Cu/SiO₂ reduzido apresentou mapeamentos de Pd e Cu semelhantes ao bimetálico suportado sobre a nióbia.

3.2 - Estudo da Formação das Fases Ativas

Redução à Temperatura Programada dos Catalisadores Calcinados

A Figura 3.4, mostrada a seguir, apresenta os perfis de redução à temperatura programada (RTP), para os diferentes catalisadores calcinados suportados sobre sílica.

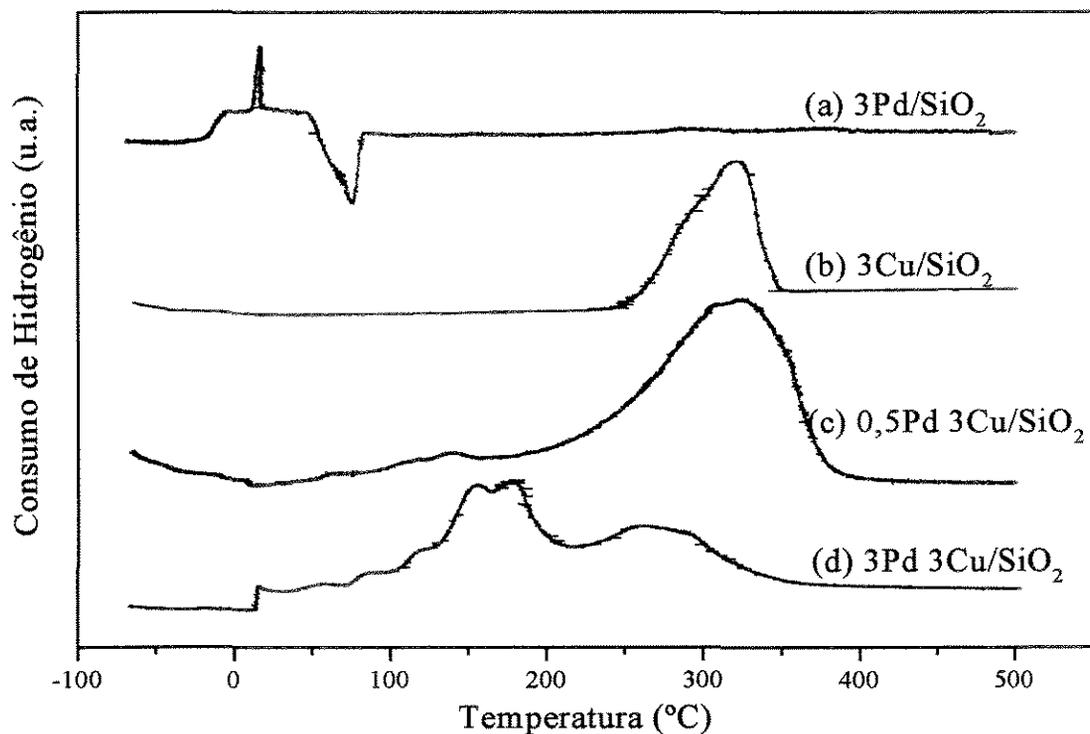


Figura 3.4 - Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores suportados sobre sílica calcinados (taxa de aquecimento = 10°C/min).

Analisando-se inicialmente o perfil do catalisador 3Pd/SiO₂ calcinado (Figura 3.4.a), observa-se um pico de consumo de hidrogênio a 12°C e um pico de desorção de hidrogênio em torno de 70°C. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por NORONHA et al.(1991), os quais mostraram que a redução do paládio ocorre facilmente já à temperatura ambiente. Diferentemente desses autores, neste trabalho procurou-se determinar a temperatura de redução do Pd, razão pela qual as amostras foram previamente resfriadas a aproximadamente -60°C, podendo-se assim observar que a redução iniciou-se em torno de -8°C. O pico de desorção de hidrogênio, a 70°C, foi atribuído à decomposição

do hidreto de paládio, o qual segundo CHEN (1983) é formado durante a redução do metal.

Através do exame do perfil referente ao catalisador $3\text{Cu}/\text{SiO}_2$ calcinado (Figura 3.4.b), observa-se apenas um pico de consumo de hidrogênio com máximo em torno de 310°C , o que indica que a redução das fases óxidas de Cu é mais difícil do que as de Pd.

No caso do catalisador $0,5\text{Pd}3\text{Cu}/\text{SiO}_2$ calcinado (Figura 3.4.c), a ausência de um pico de consumo de hidrogênio a 12°C , correspondente à redução do Pd no catalisador monometálico, fato esse que pode ser atribuído ao grande excesso de Cu nesse sistema. No entanto, observa-se um pequeno pico a 150°C , o qual pode ser devido à redução do Pd, mais difícil com relação ao sistema monometálico Pd/SiO₂ em razão do elevado teor de Cu (possível recobrimento das fases óxidas de Pd pelo Cu). O pico de redução do óxido de cobre com ápice a 320°C , começando em torno de 250°C sugere um efeito promotor do Pd sobre a redução do Cu.

O catalisador bimetálico $3\text{Pd}3\text{Cu}/\text{SiO}_2$ calcinado (Figura 3.4.d), apresentou um perfil de redução que sugere a formação de uma fase mista de óxidos de Pd e de Cu, cuja redução ocorreria com a formação do conjunto de dois picos a 150°C e 180°C . Nesse sistema, a redução da fase óxida de Cu segregada seria facilitada pela redução da fase mista (através da ativação do hidrogênio), deslocando o pico de redução do Cu desde 320°C no sistema Cu/SiO₂ para 260°C no sólido $3\text{Pd}3\text{Cu}/\text{SiO}_2$. O deslocamento pode ser atribuído à promoção da redução do cobre pelo paládio, enquanto que os dois grandes picos podem levar à formação de liga Pd-Cu. A ausência de picos de dessorção nos dois sistemas bimetálicos pode estar ao fato da adição do Cu inibir a formação do β-hidreto de paládio.

A Figura 3.5 reúne os perfis de consumo de hidrogênio obtidos durante a redução à temperatura programada dos diferentes catalisadores suportados sobre nióbia calcinados.

No caso dos catalisadores monometálicos calcinados, $0,5\%\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 3.5a) e $3\%\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 3.5b), observa-se um consumo de hidrogênio a temperaturas abaixo da ambiente. No catalisador com menor teor de Pd, o referido pico apresenta um máximo a 25°C enquanto para aquele com maior teor do metal (sistema $3\%\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) a temperatura

desse pico é de -7°C . A redução mais fácil da fase óxida para teores mais elevados pode ser devida a uma diferente interação com o suporte, a qual poderia estar ligada a dimensão das partículas de óxido de Pd. Tal hipótese está de acordo com as diferentes dispersões metálicas obtidas nestes catalisadores, sendo que o aumento do teor metálico levou a sólidos com menor dispersão. Dessa forma, partículas maiores (catalisadores menos dispersos) apresentariam menor interação com o suporte, sendo mais facilmente reduzidas.

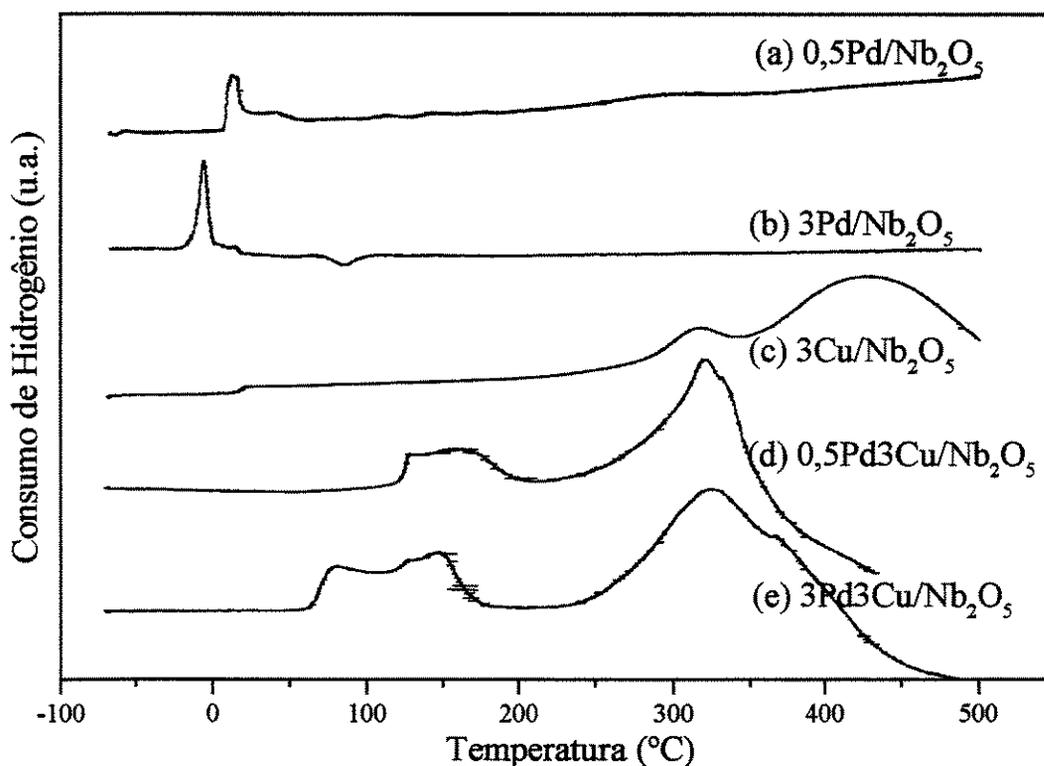


Figura 3.5 - Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores suportados sobre nióbia calcinados (taxa de aquecimento = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Por sua vez, o perfil de RTP do catalisador de referência 3%Cu/Nb₂O₅ calcinado

(Figura 3.5c) apresentou dois picos de consumo de hidrogênio, cujos máximos estão a 320°C e 430°C. Tais picos poderiam ser atribuídos à redução das fases óxidas de CuO e Cu₂O ou podem estar associados a existência partículas de óxido com tamanhos diferentes o que levaria a existência de diferentes interações com o suporte.

DELK II & VÁVERE (1984) observaram interações diferentes em sistemas 1%Cu/TiO₂ e 4%Cu/TiO₂ calcinados a 450°C. Os autores comparam os perfis de RTP de tais catalisadores tendo observado que ambos apresentaram picos de consumo de hidrogênio a 130°C. No entanto, para o catalisador 4%Cu/TiO₂ foi observado um segundo pico a 220°C, sendo que para o sistema de menor teor em Cu somente um pequeno ombro. Tais autores também analisaram por RTP, sistemas de referência com os mesmos teores em Cu suportados em sílica. Para os catalisadores 1% Cu/SiO₂ e 4%Cu/SiO₂ calcinados, foi observado um pico de consumo de hidrogênio a 275°C independente do teor metálico. Os autores atribuíram que uma maior interação do óxido de cobre com o suporte facilitou a redução do cobre oxidado suportado em TiO₂, devido a sua temperatura de redução ter diminuído para 130°C. E ainda, eles compararam os valores de consumo de hidrogênio, dos dois picos do perfil de RTP do sistema 4%Cu/TiO₂, foi descartada a possibilidade de redução do cobre em duas etapas, Cu²⁺ a Cu⁺ e Cu⁺ a Cu⁰, hipótese que também poderia explicar os dois picos de redução. Outra possibilidade seria a existência de duas espécies de Cu a serem reduzidas, sendo estas constituídas por partículas de tamanhos diferentes de óxido de Cu, e atribuíram esta hipótese como a que melhor explica as diferentes interações do CuO com o suporte, evidenciadas no sistema 4%Cu/TiO₂.

Comparando-se os perfis de redução obtidos para os dois sistemas de referência, 3%Cu/SiO₂ e 3%Cu/Nb₂O₅, observa-se que o Cu oxidado não teve sua redução facilitada pela nióbia, sendo o primeiro pico de redução à mesma temperatura apresentada no sistema sobre sílica. No entanto, a existência de um segundo pico poderia estar associada a uma fração de partículas oxidadas menores, que estariam mais influenciadas pelo suporte e portanto mais difíceis de serem reduzidas.

Os catalisadores bimetálicos calcinados sobre nióbia, 0,5Pd3Cu/Nb₂O₅ (Figura

3.5d) e $3\text{Pd}3\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 3.5e), não apresentaram o pico de redução do óxido de paládio, abaixo da temperatura ambiente, observado com os sistemas monometálicos $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Nestes casos observa-se um conjunto de picos de consumo de hidrogênio na faixa de temperatura entre 100 e 220°C para o sistema $0,5\text{Pd}3\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e entre 50 e 175°C com o catalisador $3\text{Pd}3\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Para ambos os sólidos tem-se também um pico de consumo com máximo em torno de 325°C, que pode ser associado às fases óxidas de Cu segregado. O conjunto de picos, abaixo de 200°C, para ambos catalisadores bimetalicos, pode ser atribuído à redução de fases óxidas mistas de Pd e Cu, onde a redução do Cu seria facilitada pela presença do Pd (ativação do hidrogênio) e este último cuja redução seria mais difícil do que nos sistemas monometálicos devido à adição do Cu. GENTRY et al. (1981) também observaram no estudo de catalisadores Pd-Cu não suportados, um deslocamento dos picos de redução para menores temperaturas com o aumento da concentração de Pd, semelhante ao obtido nos catalisadores Pd-Cu suportados. Tais autores explicaram este efeito promocional do Pd como sendo devido a redução preferencial do Pd^{2+} a Pd^0 , levando à produção de regiões da liga rica em Pd^0 . Este metal funcionaria como sítio para a adsorção dissociativa do H_2 , sendo o hidrogênio ativado transferido para o CuO, facilitando assim a sua redução. Os autores não observaram separação de fases nas amostras de CuO contendo Pd, que foi explicada pelo fato do íon Pd^{2+} ser capaz de substituir o Cu^{2+} dentro da rede do CuO, já que o PdO e o CuO apresentam estruturas semelhantes e os dois cátions possuem raios iônicos muito próximos.

Cabe observar nos sistemas bimetalicos, que a ausência do segundo pico de consumo de hidrogênio apresentado pelo sistema $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ sugere que na presença de Pd uma maior interação $\text{Cu}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ é inibida e/ou que o Pd, pela ativação do hidrogênio, facilita a redução das pequenas partículas de CuO.

Dessa forma, os perfis de redução obtidos dos catalisadores Pd-Cu suportados em SiO_2 e Nb_2O_5 , diferentes dos perfis dos catalisadores monometálicos, sugerem a presença de fases óxidas de Pd-Cu muito próximas, uma condição favorável para a formação de liga metálica, conforme sugerem os resultados por EXAFS que serão apresentados a seguir.

3.3 – Características da Fase Metálica dos Catalisadores

Volumetria de Gases

A tabela 3.3 apresenta os resultados obtidos através da volumetria de gases. O tratamento de redução dos catalisadores calcinados, antecedendo a pré ativação, foi fixado em 300°C por 3 horas, conforme discutido no capítulo 2 (item 2.3.2).

Tabela 3.3 - Características da fase metálica dos catalisadores, obtidas por volumetria de gases.

Catalisador ^(a)	TT ^(c)	Y.10 ⁻¹⁸ (sítios/g _{cat}) ^(d)	S _M ^(e) (m ² /g)	D ^(f) (%)	dp ^(g) (nm)
0,5 Pd/SiO ₂	CR	6,7	0,52	23,7	3,8
0,5 Pd/SiO ₂	R	6,2	0,49	21,9	4,1
3 Pd/SiO ₂	CR	15,2	1,2	8,9	10,0
3 Pd/SiO ₂	R	11,4	0,9	6,7	13,4
0,5Pd3Cu/SiO ₂	CR	0,0	-	-	-
0,5Pd3Cu/SiO ₂	R	0,0	-	-	-
3Pd3Cu/SiO ₂	R	0,9	-	-	-
3Pd3Cu/SiO ₂ ^(b)	R	2,0	-	-	-
0,5Pd/Nb ₂ O ₅	CR	6,2	0,48	21,9	4,1
0,5Pd/Nb ₂ O ₅	R	6,0	0,47	21,2	4,2
3Pd/Nb ₂ O ₅	CR	11,4	0,9	6,7	13,4
3Pd/Nb ₂ O ₅	R	10,9	0,86	6,4	14,0
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	CR	0,0	-	-	-
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	R	0,0	-	-	-

(a) Preparados a partir de PdCl₂ e CuSO₄; (b) Preparado a partir de PdCl₂ e CuCl₂; (c) TT = Tratamentos térmicos: CR - calcinação e redução; R - redução direta; (d) Y= número de átomos metálicos superficiais por grama de catalisador; (e) S_M = área metálica específica; (f) D = dispersão metálica; (g) dp = diâmetro médio das partículas metálicas.

Na tabela 3.3, observa-se os valores determinados para o número de átomos metálicos superficiais por grama de catalisador (Y), e no caso dos catalisadores monometálicos de paládio os valores da área metálica específica (S_M), da dispersão metálica (D) e do diâmetro médio das partículas metálicas (d_p). Houve concordância entre os valores obtidos por quimissorção de H_2 e por titulação H_2-O_2 apresentaram desvio $\leq 5\%$.

Os catalisadores monometálicos de Cu não foram analisados, pelo fato deste metal não mostrar resultados significativos para a quimissorção do hidrogênio.

A morfologia dos sistemas bimetálicos não pode ser calculada pelo fato de não ser possível determinar por estas técnicas a área metálica do cobre, porém o número de átomos de Pd superficiais por grama de catalisador (Y) é um dado importante e pôde ser avaliado.

Pelos resultados obtidos constata-se que as dispersão do Pd nos catalisadores monometálicos contendo 0,5% em massa de metal são da ordem de 20%, havendo pouca influência do tratamento térmico adotado (redução direta ou calcinação prévia), bem como da natureza do suporte.

Quando do aumento do teor de Pd para 3% nos catalisadores monometálicos, a dispersão diminui acentuadamente, ficando compreendida entre 6 e 9%. Tais resultados estão de acordo com aqueles mostrados por RIECK & BELL (1985,1986), que obtiveram uma menor dispersão do Pd com o aumento do teor deste metal em sistemas Pd/SiO₂. Por sua vez, a influência da calcinação e do suporte sobre a dispersão do Pd também é praticamente desprezível neste caso.

Comparando-se os valores de dispersão metálica obtidos para os catalisadores 3%Pd/SiO₂ e 3%Pd/Nb₂O₅, em torno de 7% para os dois sistemas independentemente da natureza do suporte, levando-se em consideração que a sílica apresenta uma área específica (200 m²/g) cerca de doze vezes a da nióbia (17 m²/g), e que portanto deveria ser obtida uma maior dispersão, pode-se suspeitar a existência de uma maior interação do suporte com o paládio e/ou com o seu precursor, no caso da nióbia. Isto seria uma explicação adequada,

pois sobre a sílica uma maior mobilidade do precursor e/ou do próprio Pd, quando dos tratamentos térmicos, facilitaria a formação de maiores partículas metálicas, obtendo-se assim uma baixa dispersão metálica. Pode-se inferir ainda que os baixos valores de dispersão do Pd obtidos neste trabalho sejam devidos ao método de preparação utilizado, notadamente a impregnação a seco, conforme foi observado por OMAR et al. (1979).

Outro ponto a ser destacado é a queda marcante do número de átomos metálicos superficiais por grama de catalisador (Y) apresentada pelos catalisadores bimetálicos. A título de exemplo, o catalisador 3Pd3Cu/SiO₂ reduzido diretamente apresentou um valor de Y cerca de 12 vezes menor do que aquele obtido para o sistema 3Pd/SiO₂ reduzido diretamente, sendo que no caso do catalisador 3Pd3Cu/Nb₂O₅ reduzido diretamente não foram detectados sítios de quimissorção, ou seja, Y = 0. Tal fenômeno pode ser explicado através das hipóteses de um amplo recobrimento do Pd por Cu e/ou da formação de uma liga Pd-Cu com propriedades quimissorptivas semelhantes às do Cu. SUNDARAM et al. (1981) estudaram ligas Pd_xCu_{1-x} por ESCA, verificando que para valores de x ≤ 0,4 (x = fração atômica) ocorrem modificações nas características eletrônicas do Pd presente na liga. Cabe observar ainda, um possível envenenamento do Pd pelo S residual, conforme sugere o aumento de Y observado para o sistema 3Pd3Cu/SiO₂ quando empregou-se o precursor CuCl₂ no lugar do CuSO₄.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

O uso da microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitiu a obtenção de resultados sobre o diâmetro médio das partículas metálicas e a distribuição dos tamanhos das mesmas. As figuras 3.6 a 3.9 mostram micrografias obtidas por MET com os catalisadores submetidos a redução direta: 0,5Pd/SiO₂, 3Pd/SiO₂ e 3Pd3Cu/SiO₂ e para os sistemas 3Pd/SiO₂ calcinado comparado ao sistema 3Pd/SiO₂ reduzido e calcinado tomados como representativos da série em sílica.

Na Figura 3.6, micrografia do catalisador 0,5Pd/SiO₂ reduzido, observa-se uma

grande quantidade de pequeninas partículas metálicas de Pd. O microscópio eletrônico de transmissão utilizado não permitiu aumentos maiores do que 350.000 vezes, fato que pode levar a subestimarmos a quantidade das partículas menores do que 3 nm, visto que a micrografia possui uma escala onde 1 mm é igual a 3 nm, sendo este o valor mínimo de resolução.

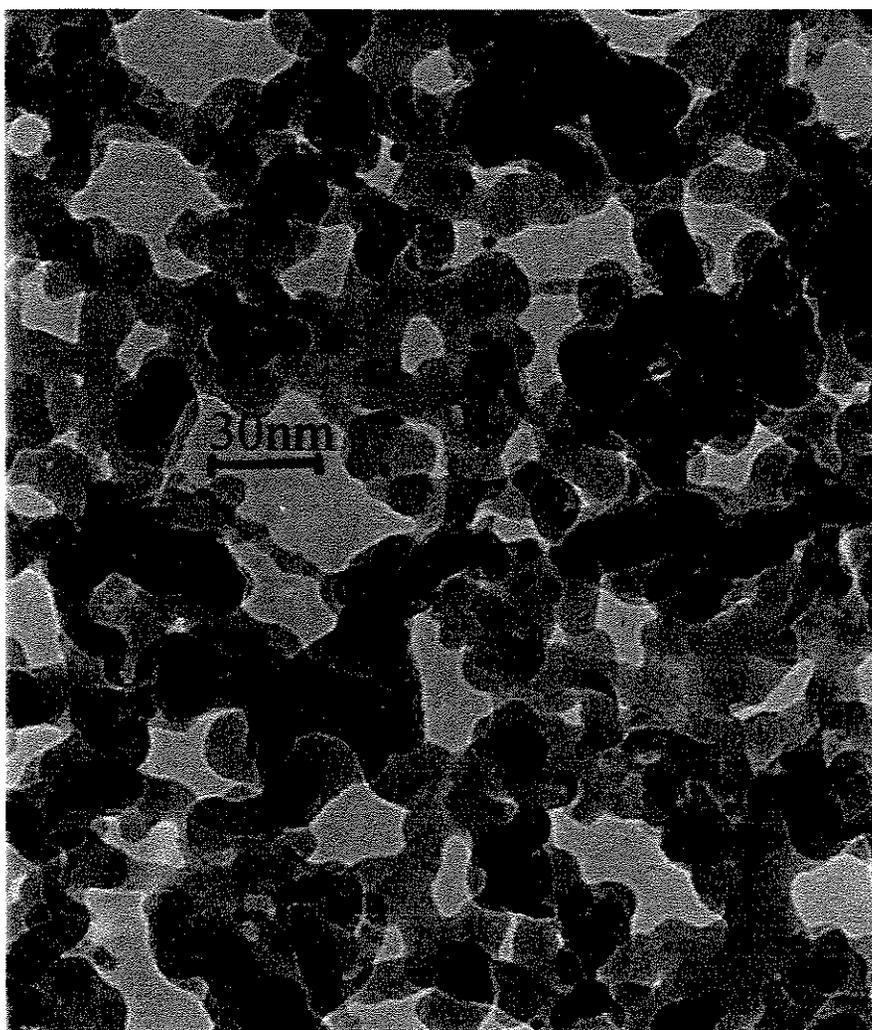


Figura 3.6 – Fotografia obtida por MET com o catalisador 0,5Pd/SiO₂ reduzido (ampliação 350.000 vezes).

Na Figura 3.7, micrografia do catalisador 3Pd/SiO₂ reduzido, pode-se comparar que as partículas metálicas são maiores do que aquelas para o catalisador de menor teor de Pd, podendo se vistas algumas com forma hexagonal.

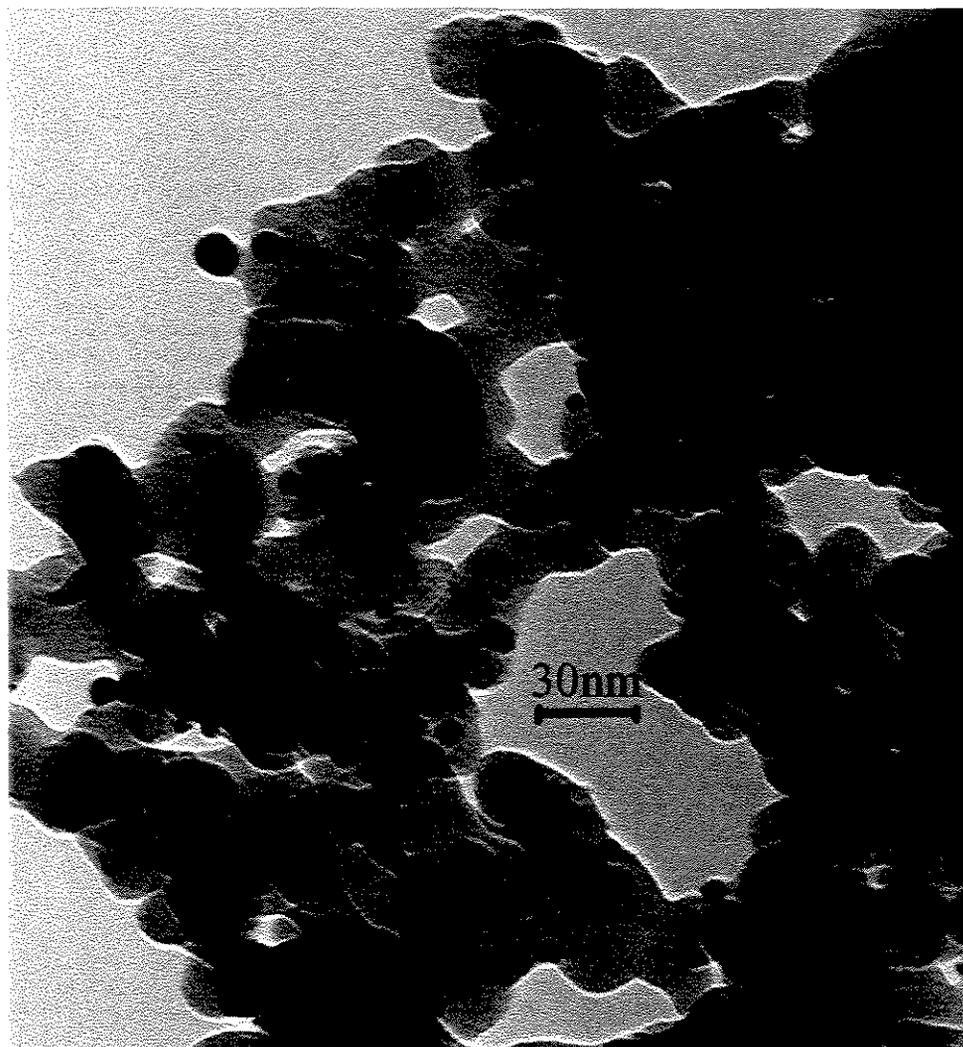


Figura 3.7 – Micrografia obtida por MET com o catalisador 3Pd/SiO₂ reduzido. (ampliação 350.000 vezes)

Na Figura 3.8, micrografia do catalisador bimetálico 3Pd3Cu/SiO₂ reduzido, claramente observa-se que a adição de Cu levou a obtenção de partículas grandes, com grande heterogeneidade de tamanhos apresentados.

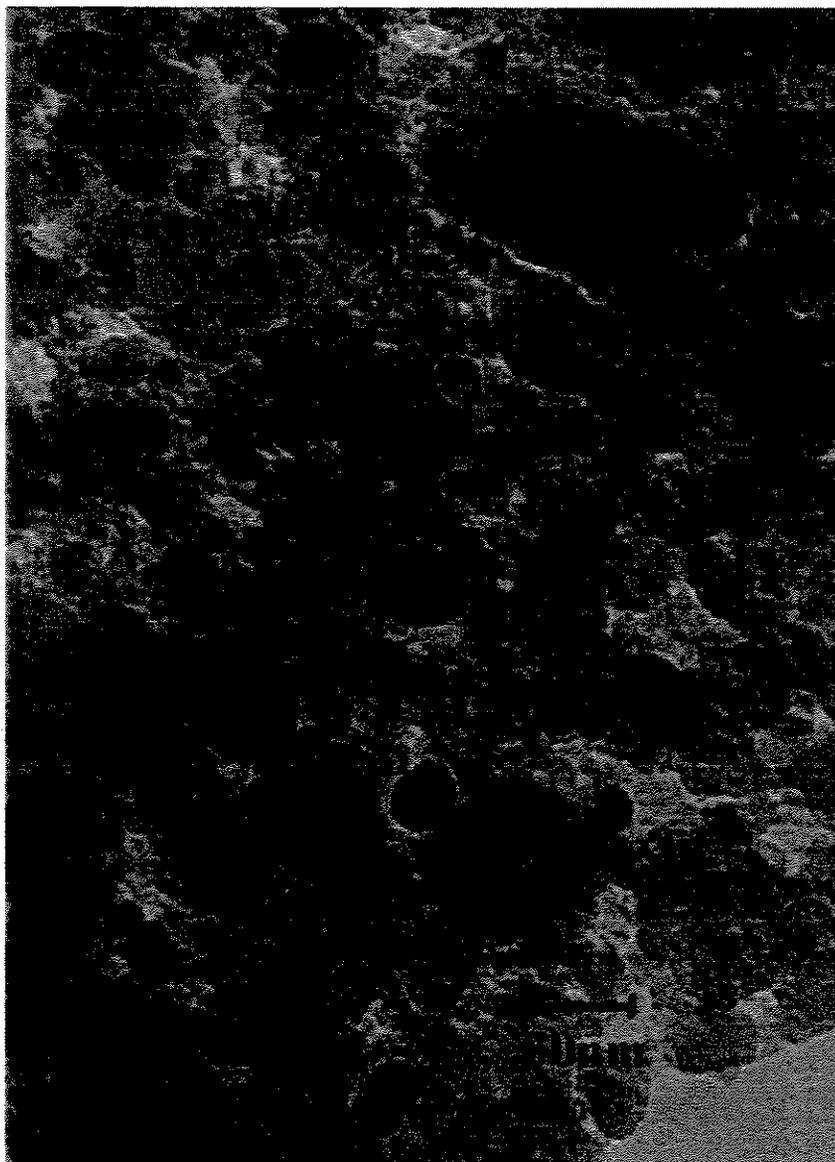


Figura 3.8 – Micrografia obtida por MET com o catalisador 3Pd-3Cu/SiO₂ reduzido (ampliação 350.000 vezes)

Na Figura 3.9, são apresentadas as micrografias dos sistemas 3Pd/SiO₂ calcinado e 3Pd/SiO₂ reduzido e calcinado, uma comparação a fim de ressaltar a dificuldade de observarmos os sistemas tratados somente com a calcinação. O sistema que foi reduzido e em seguida calcinado, apesar de ter sofrido uma oxidação apresentou partículas com bom contraste.

É conveniente ressaltar que não foi possível empregar esta técnica com os catalisadores suportados sobre nióbia, dada a pouca transparência obtida com essas amostras.

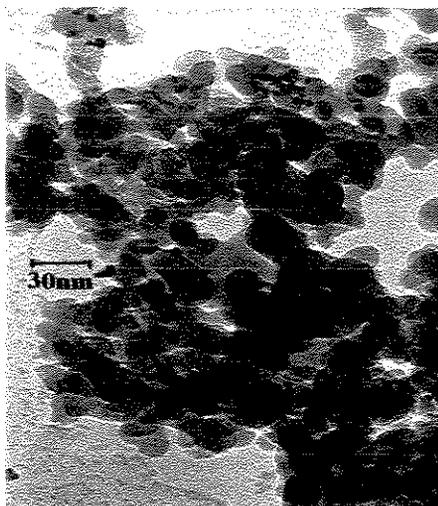
Na tabela 3.4 compara-se os valores dos diâmetros médios das partículas metálicas nos sistemas Pd-Cu suportados sobre sílica, obtidos a partir das micrografias dos respectivos sólidos, empregando-se as diferentes correlações, apresentadas em 2.3.3 e a partir dos ensaios de volumetria de gases.

Para os catalisadores 0,5Pd/SiO₂ e 3Pd/SiO₂ constata-se concordância entre os valores dos diâmetros médios $dp_{(V)}$ (5,0 e 12,4 nm) determinados por microscopia, com os diâmetros médios $dp_{(QH)}$ (4,1 e 13,4 nm), calculados por volumetria de gases.

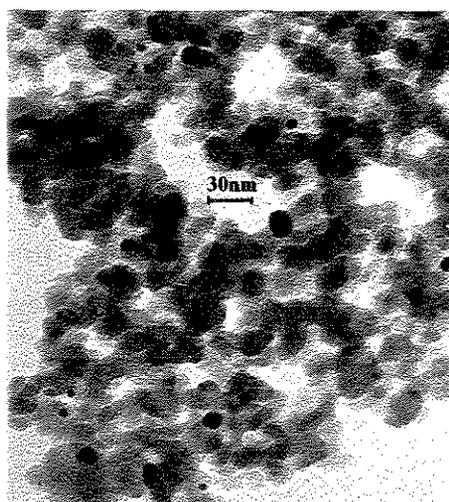
Tabela 3.4 – Diâmetros médios das partículas metálicas nos sistemas Pd/SiO₂ e Pd-Cu/SiO₂ reduzidos.

Catalisador	n⁽¹⁾	dp_(L) (nm)	dp_(A) (nm)	dp_(V) (nm)	dp_(QH) (nm)
0,5Pd/SiO ₂	440	2,3	3,2	5,0	4,1
3Pd/SiO ₂	633	6,8	9,2	12,4	13,4
0,5Pd3Cu/SiO ₂	422	14,4	16,3	18,5	-
3Pd3Cu/SiO ₂	287	13,0	15,4	18,3	-

(1) n = número total de partículas contadas



(a) calcinado



(b) reduzido e calcinado

Figura 3.9 – Micrografias obtidas por MET dos catalisadores 3Pd/SiO₂ calcinado e reduzido e calcinado (ampliação 350.000 vezes)

Tal fato, permite supor que as partículas apresentaram-se como um volume, pois comparando-se as diferentes correlações empregadas nos resultados de MET, aliada a suposição já feita no item 2.3.2, ou seja, foi usado o fator de forma igual a 5, o que significa que as partículas possuem 5 lados expostos e um em contato com o suporte.

No que se refere aos catalisadores bimetálicos 0,5Pd3Cu/SiO₂ e 3Pd3Cu/SiO₂ reduzidos diretamente, os valores de $dp_{(v)}$ mostraram-se quase iguais entre si (18,5 e 18,3 nm, respectivamente) e muito maiores do que os dos demais sistemas, o que deve ser devido principalmente à presença de Cu. FIGUEIREDO & RIBEIRO (1989) relatam que a mobilidade dos íons no interior do sólido torna-se apreciável para temperaturas próximas àquelas de Tammann ($T_T \cong 0,5.T_{fusão}$) e de Hüttig ($T_H \cong 0,3.T_{fusão}$), facilitando o fenômeno da sinterização. No caso do Cu ($T_{fusão}=1085^\circ\text{C}$) que possui menor temperatura de fusão do que o Pd ($T_{fusão}=1555^\circ\text{C}$), ver figura 1.3, isto poderia levar a formação de grandes partículas metálicas. Tal fato é confirmado pelo exame dos resultados de distribuição dos diâmetros de partículas, mostrados na Tabela 3.5. A fim de facilitar a visualização desses valores apresentam-se os histogramas obtidos para estes catalisadores na Figura 3.10.

Tabela 3.5 – Distribuição dos tamanhos das partículas obtidas por MET com catalisadores reduzidos.

Catalisador	Distribuição dos tamanhos das partículas (%)							
	3 nm	6 nm	9 nm	12 nm	15 nm	21 nm	30 nm	42 nm
0,5Pd/SiO ₂	91,6	7,0	0,9	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
3Pd/SiO ₂	20,4	46,3	21,5	5,5	1,9	3,3	1,1	0,0
0,5Pd3Cu/SiO ₂	0,0	6,9	15,9	18,5	31,3	21,1	5,7	0,7
3Pd3Cu/SiO ₂	0,3	10,1	21,3	33,4	13,2	16,0	4,9	0,7

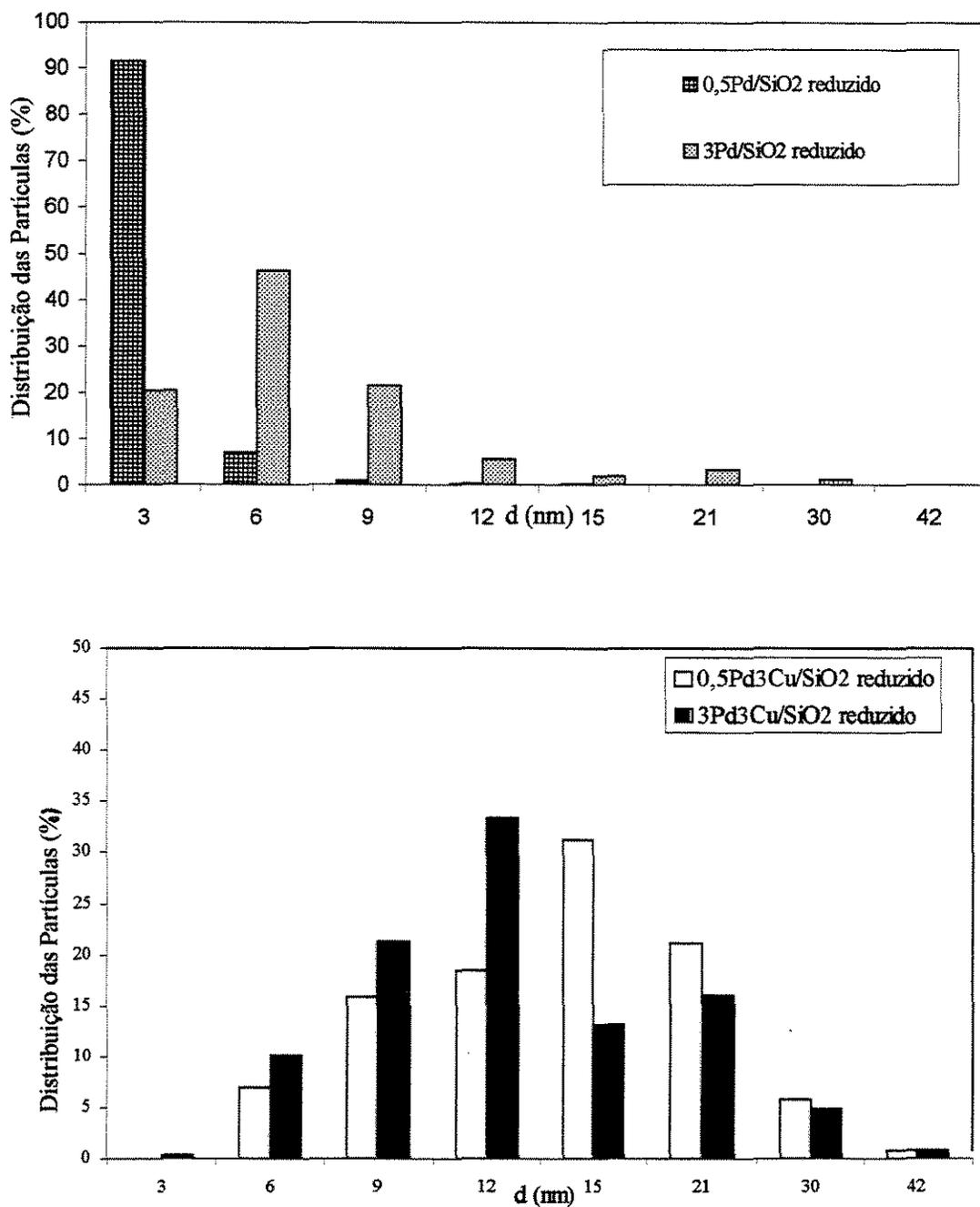


Figura 3.10 – Distribuição dos diâmetros de partículas nos catalisadores suportados sobre sílica

Enquanto o catalisador $0,5\text{Pd}/\text{SiO}_2$ reduzido possui 91,6% das partículas com diâmetros de até 3nm, o sistema $0,5\text{Pd}_3\text{Cu}/\text{SiO}_2$ reduzido apresenta todas as suas partículas com diâmetros acima desse valor, distribuídas numa larga faixa entre 6 e 30 nm. O mesmo fenômeno é observado quando se compara os histogramas referentes aos sistemas reduzidos $3\text{Pd}/\text{SiO}_2$ e $3\text{Pd}_3\text{Cu}/\text{SiO}_2$, somente que de uma forma atenuada, dado que neste caso o teor de Pd é de 3%.

EXAFS

Alguns catalisadores foram analisados por EXAFS (Extended X-ray Absorption on Fine Structure), tendo sido escolhidos os que contém 3% de Pd pois há limitação desta análise para baixos teores, e cabe lembrar que os sólidos suportados em nióbia não puderam ser analisados, conforme explicado no capítulo 2. Desta forma, serão apresentados os resultados obtidos com os catalisadores $3\text{Pd}/\text{SiO}_2$ e $3\text{Pd}_3\text{Cu}/\text{SiO}_2$ reduzidos diretamente.

Os espectros de absorção de raios-X, na borda K do Pd, para a referência de Pd^0 e os catalisadores $3\text{Pd}/\text{SiO}_2$ e $3\text{Pd}_3\text{Cu}/\text{SiO}_2$, reduzidos diretamente, são apresentados na Figura 3.11. Após a obtenção dos espectros de cada amostra, obteve-se a função distribuição radial (FDR) que representa a transformada de Fourier da função EXAFS em função das distâncias interatômicas (R), mostradas na Figura 3.12.

A análise da transformada de Fourier para a primeira esfera de coordenação do átomo absorvedor (Pd) permitiu a obtenção dos valores de número de coordenação e distâncias interatômicas do par Pd-Pd e Pd-Cu. A qualidade dos resultados obtidos pode ser verificada pelo ajuste entre as curvas de simulação com aquela dos dados experimentais, apresentados, na borda K do Pd, para os catalisadores $3\text{Pd}/\text{SiO}_2$ e $3\text{Pd}_3\text{Cu}/\text{SiO}_2$ nas Figura 3.13 e 3.14, respectivamente.

A Figura 3.12 reúne as funções de distribuição radial (FDR) versus as distâncias interatômicas (R) para a referência Pd^0 e os sistemas $3\text{Pd}/\text{SiO}_2$ e $3\text{Pd}_3\text{Cu}/\text{SiO}_2$. Para os sistemas suportados pode ser observado que a intensidade do pico principal da FDR

(transformada de Fourier do espectro EXAFS), o qual corresponde à primeira esfera de coordenação do Pd, teve redução de sua intensidade quando comparado àquele do Pd⁰. Tal resultado sugere que na 1ª esfera o número de coordenação do par Pd-Pd seja menor do que aquele do Pd mássico.

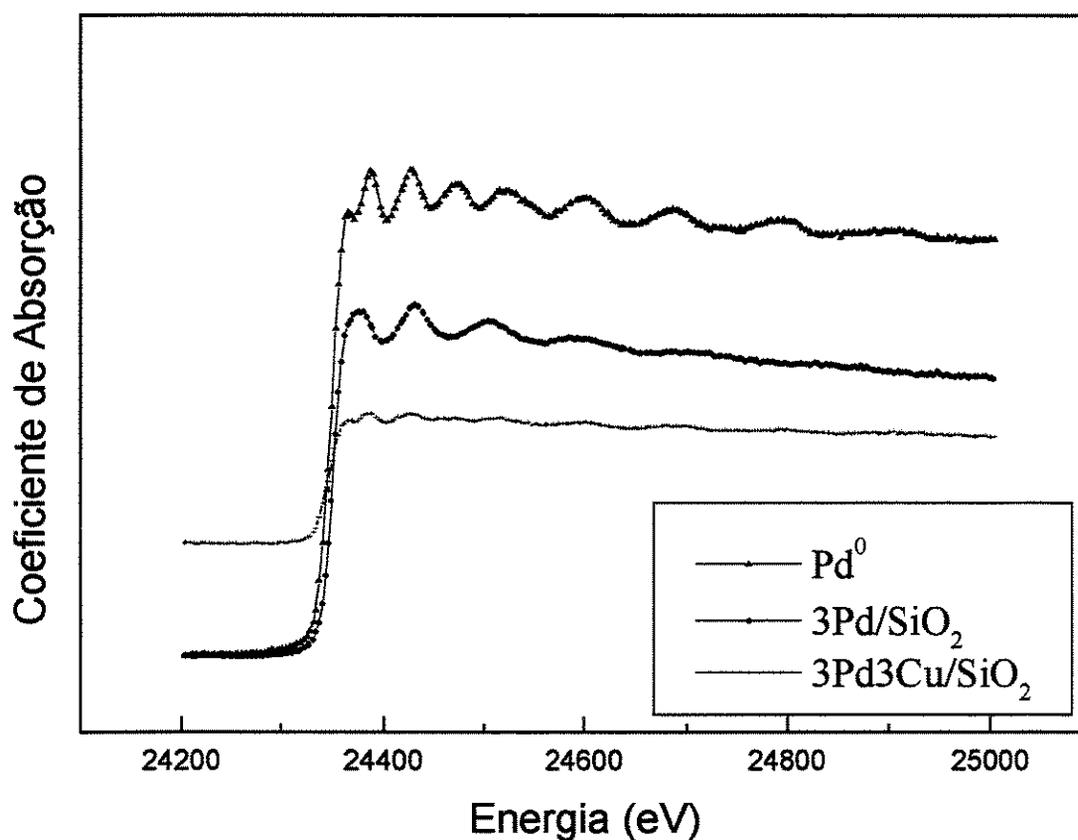


Figura 3.11 – Espectro EXAFS da absorção de raios-X na borda K do Pd para catalisadores Pd-Cu/SiO₂ reduzidos.

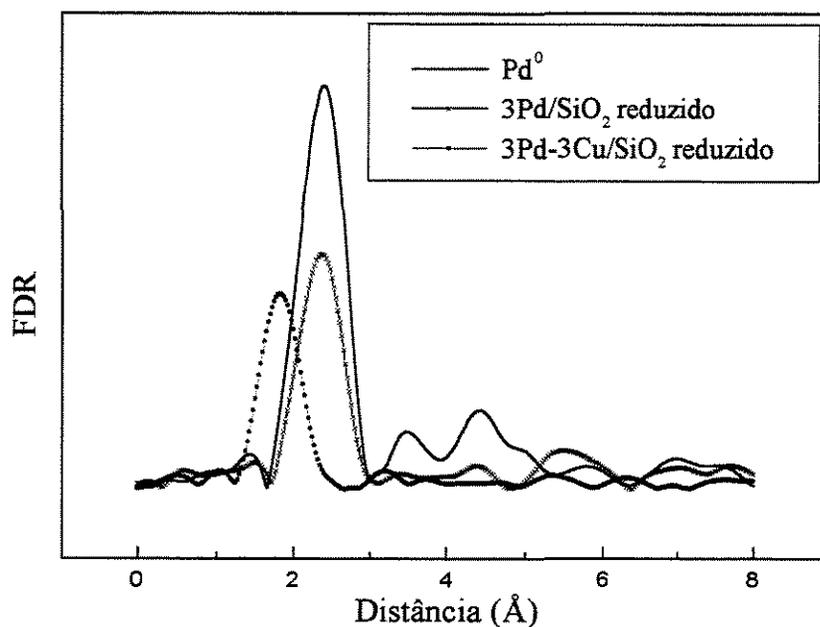


Figura 3.12 – Função Distribuição Radial obtida por EXAFS na borda K do Pd para catalisadores Pd-Cu/SiO₂ reduzidos.

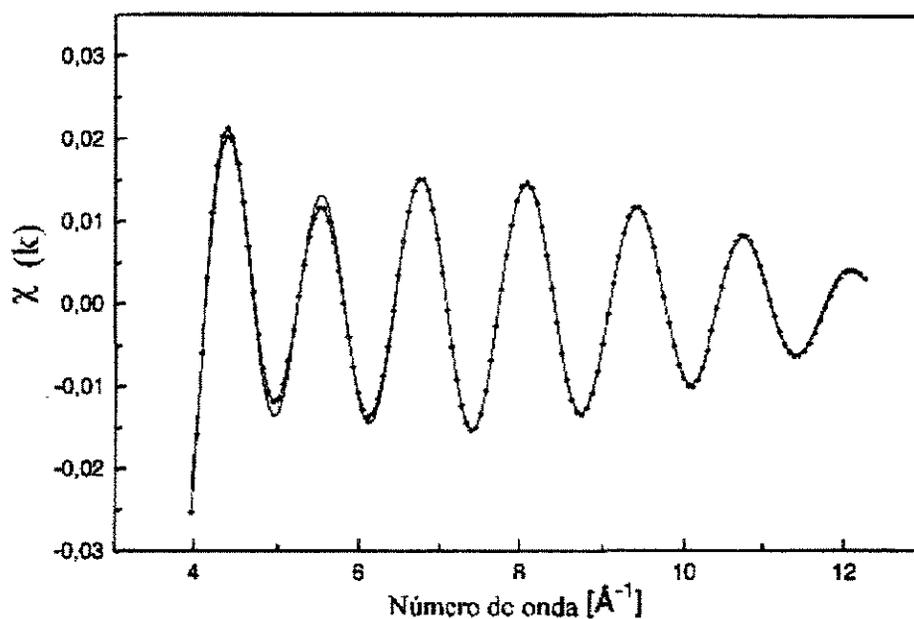


Figura 3.13 - Contribuições da primeira camada ao espectro de absorção, na borda K do Pd, obtido com o catalisador 3Pd/SiO₂ reduzido (◆) pontos calculados); (—) pontos experimentais.

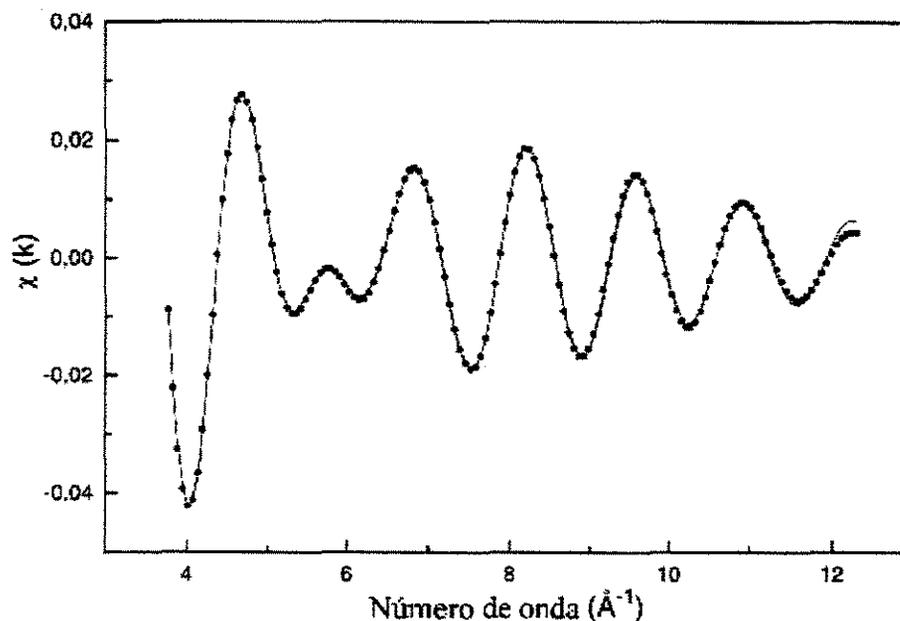


Figura 3.14 - Contribuições da primeira camada ao espectro de absorção, na borda K do Pd, obtido com o catalisador 3Pd3Cu/SiO₂ reduzido (•) pontos calculados; (—) pontos experimentais.

Com efeito, para os catalisadores 3Pd/SiO₂ e 3Pd3Cu/SiO₂, preparados por redução direta, os resultados apresentados na Tabela 3.6 mostram que as distâncias interatômicas Pd-Pd (2,73 Å e 2,72 Å, respectivamente) obtidas correspondem bem ao valor esperado para o Pd mássico (2,75 Å). Entretanto, os números de coordenação (7,4 e 6,4, respectivamente), são menores do que o valor da referência de Pd⁰ (N = 12), o que segundo GUYOT-SIONNEST (1991) indica a presença de partículas dispersas com tamanho menor do que 5 nm. Este resultado estaria em contradição com o valor obtido por microscopia eletrônica de transmissão, igual a 13,4 nm para o catalisador 3Pd/SiO₂.

CLAUSEN & TOPSOE (1993) admitem que a técnica de EXAFS permite determinar com precisão os parâmetros distância interatômica (R) e número de

coordenação (N) com desvios da ordem de $\pm 0,01 \text{ \AA}$ e $\pm 10\%$, respectivamente. De acordo com estes autores, a análise de EXAFS geralmente subestima o número de coordenação aparente, sobretudo em catalisadores dispersos, resultando em tamanhos de partículas menores do que os reais.

A simulação de uma curva, para cálculo dos dados do número de coordenação e distâncias interatômicas, com ajuste àquela obtida experimentalmente para o catalisador bimetalico 3Pd3Cu/SiO₂ foi realizada sem a necessidade de correlacionar a ligação Pd-O àquelas Pd-Pd e Pd-Cu. Tal fato, indica que mesmo o catalisador tendo sido exposto ao ar antes da análise o Pd não foi oxidado.

Tabela 3.6 – Parâmetros estruturais medidos por EXAFS na borda K do Pd para catalisadores reduzidos e a referência de Pd⁰.

Amostra	Par Pd-Pd				Par Pd-Cu			
	N ₁	R ₁ (Å)	$\Delta\sigma^2(\text{Å}^2)$	ΔE_0	N ₂	R ₂ (Å)	$\Delta\sigma^2(\text{Å}^2)$	ΔE_0
Pd ⁰	12,0	2,75	-	-	-	-	-	-
3Pd/SiO ₂	7,4	2,73	$3 \cdot 10^{-4}$	-3,0	-	-	-	-
3Pd3Cu/SiO ₂	6,4	2,72	$-8 \cdot 10^{-4}$	3,7	1,4	2,47	0,0106	-8,9

N₁ e N₂ são os números de átomos de Pd e de Cu da 1ª esfera de coordenação, respectivamente; R₁ e R₂ são as distâncias interatômicas; $\Delta\sigma^2$ é o quadrado do fator do tipo Debye-Waller; ΔE_0 é o deslocamento de E₀.

Ainda, na Tabela 3.6 observa-se, para o sistema bimetalico, que um átomo de Pd está envolvido por 6,4 átomos de Pd e apenas por 1,4 átomo de Cu. Com relação a concentração atômica local de Pd, determinada a partir da razão $N_1/(N_1+N_2)$, obtêm-se 82,1% em átomos de Pd, indicando que a composição da primeira camada em torno do Pd é mais rica em Pd.

Os espectros obtidos por EXAFS na borda K do Cu (o átomo absorvedor é o Cu),

para a referência de Cu^0 , para a liga $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}$ e para o catalisador bimetálico $3\text{Pd}3\text{Cu}/\text{SiO}_2$ são mostrados na Figura 3.15 e suas funções de distribuição radial (FDR) são apresentadas na Figura 3.16. Para a simulação dos dados do catalisador bimetálico, apresentada na Figura 3.17, foi necessário incluir a ligação Cu-O para o ajuste da curva experimental obtida pela análise por EXAFS. Na falta do padrão CuO foram utilizados valores de amplitude e fase da ligação Cu-O das tabelas McKale (LENGELER & EISENBERGER, 1980), além dos valores de amplitude e fase das ligações Cu-Cu e Cu-Pd obtidos das referências, a folha de Cu^0 e a liga $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}$. Tal fato já era esperado por ser o Cu um elemento que oxida-se facilmente quando exposto ao ar.

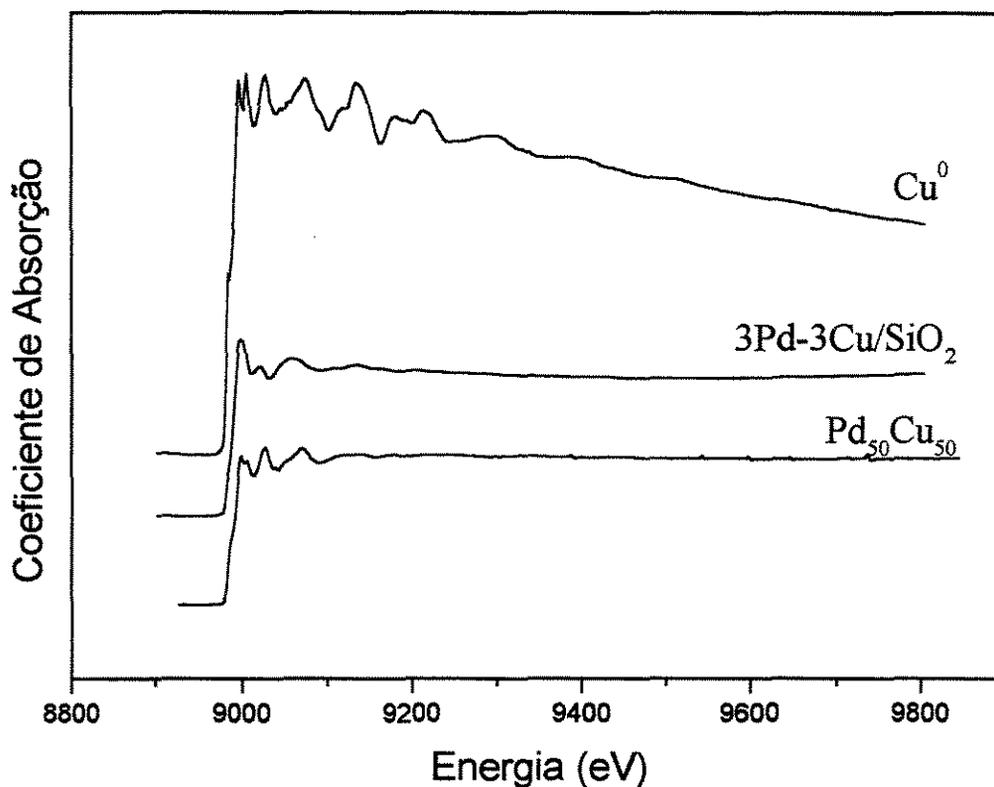


Figura 3.15 – Espectro EXAFS da absorção de raios-X na borda K do Cu para a referência de Cu^0 , para a liga $\text{Pd}_{50}\text{Cu}_{50}$ e para o catalisador $3\text{Pd}3\text{Cu}/\text{SiO}_2$ reduzido.

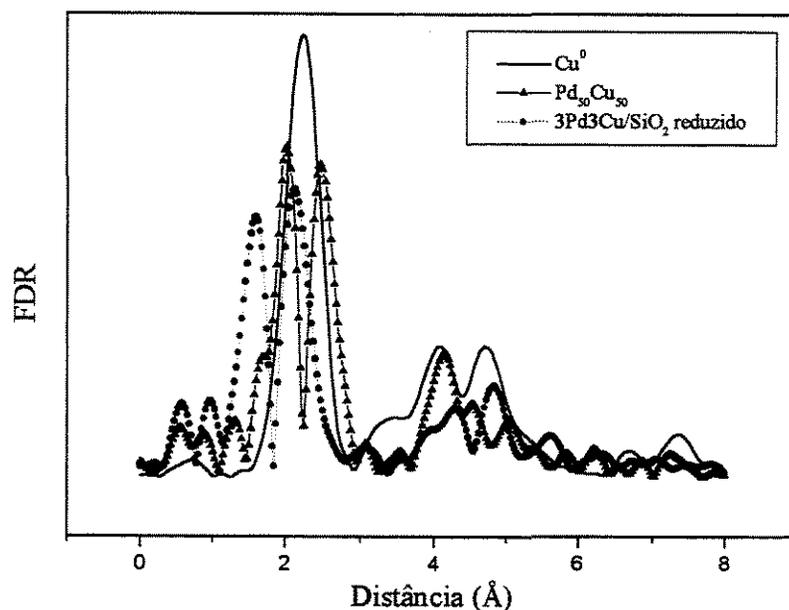


Figura 3.16 – Função Distribuição Radial obtida por EXAFS na borda K do Cu para o catalisador 3Pd3Cu/SiO₂ reduzido.

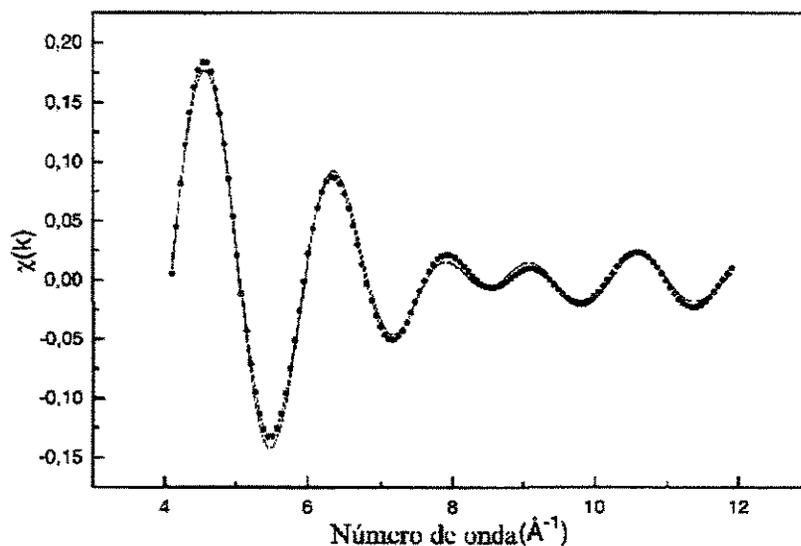


Figura 3.17 - Contribuições da primeira camada ao espectro de absorção, na borda K do Cu, obtido com o catalisador 3Pd3Cu/SiO₂ reduzido (•) pontos calculados); (—) pontos experimentais.

Os resultados obtidos por EXAFS na borda K do Cu para o catalisador bimetálico 3Pd3Cu/SiO₂ estão mostrados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Parâmetros estruturais medidos por EXAFS na borda K do Cu para o catalisador 3Pd3Cu/SiO₂ reduzido.

Amostra	Par Cu-Pd				Par Cu-O			
	N ₁	R ₁ (Å)	$\Delta\sigma^2(\text{Å}^2)$	ΔE_0	N ₂	R ₂ (Å)	$\Delta\sigma^2(\text{Å}^2)$	ΔE_0
3Pd3Cu/SiO ₂	0,28	2,34	0,0022	-1,3	4,6	2,04	6.10 ⁻³	5,1

N₁ e N₂ são os números de átomos de Pd e de O da 1ª esfera de coordenação, respectivamente; R₁ e R₂ são as distâncias interatômicas; $\Delta\sigma^2$ é o quadrado do fator do tipo Debye-Waller; ΔE_0 é o deslocamento de E₀.

Observa-se na Tabela 3.7 que o número de coordenação do Cu no par Cu-O (4,6) é muito maior que no par Cu-Pd (0,28) o que revela um envolvimento do Cu pelo oxigênio. Infelizmente devido a extensa oxidação sofrida pelo Cu, pela exposição ao ar, o ajuste da simulação sobre a função experimental não necessitou do par Cu-Cu, tal fato inviabilizou o cálculo da concentração de átomos de Pd. Embora, este cálculo tenha sido prejudicado os resultados sugerem que o Cu está principalmente na superfície e portanto foi mais facilmente atingido pelo oxigênio do ar.

FAUDON et al. (1993) estudaram catalisadores Pd-Ni/SiO₂ e asseguram que no caso de sistemas bimetálicos, a técnica EXAFS permite determinar separadamente os números de coordenação em torno de cada átomo metálico A e B (N_{AA} e N_{AB} para o experimento na borda de A; N_{BA} e N_{BB} na borda de B). Se a qualidade dos dados, do tratamento e a defasagem de fase são satisfatórios, obtém-se valores iguais de R_{AB} e R_{BA}. Ainda, N_{BA} e N_{AB} estão relacionados às concentrações atômicas de A e B (C_A e C_B, respectivamente) no sistema pela relação $N_{AB} \cdot C_A = N_{BA} \cdot C_B = N_{BA}(1-C_A)$, apresentada por VIA et al. (1990). Concluem que informações sobre um possível enriquecimento da superfície pode ser atribuído a partir dos resultados do EXAFS, e que com certeza, se o

elemento A está localizado principalmente na camada de fora, o número de coordenação total deverá ser notavelmente mais baixo em torno de A do que em torno de B.

Em resumo os resultados por EXAFS, obtidos nas bordas K do Pd e do Cu, permitiram determinar os números de coordenação destes elementos no sistema 3Pd3Cu/SiO₂:

- número de átomos de Pd envolvendo um átomo de Pd = 6,4
- número de átomos de Cu envolvendo um átomo de Pd = 1,4
- número de átomos de Pd envolvendo um átomo de Cu = 0,28
- número de átomos de O envolvendo um átomo de Cu = 4,6

Portanto, o número de coordenação total do Pd é igual a 7,8 átomos, enquanto que este valor para o Cu é igual a 4,88 átomos, o que mostra um enriquecimento da superfície em Cu. O cálculo da concentração de Pd, para o sistema 3Pd3Cu/SiO₂, utilizando a equação apresentada por Via et al. (1990) resulta numa concentração de Pd igual a 17% em átomos, o que confirma o enriquecimento da superfície em Cu.

ZHANG et al. (1991) estudaram catalisadores 3,37%Pd-1,98%Cu/zeólita-Y por EXAFS e observaram a razão dos números de coordenação N_{Pd-Cu}/N_{Pd-Pd} igual a 0,5/3,47. Segundo os autores, tal razão indica a formação de uma liga rica em Pd (Pd₆Cu₁).

No presente estudo, os resultados obtidos para o sistema bimetálico 3Pd3Cu/SiO₂ na borda K do Pd, também indicam a formação de uma liga rica em Pd pela razão $N_{Pd-Cu}/N_{Pd-Pd} = 1,4/6,4$.

Na Figura 3.16, a comparação das funções de distribuição radial (FDR) da liga de referência Pd₅₀Cu₅₀, com razão atômica Pd/Cu = 1 e aquela obtida com o catalisador 3Pd3Cu/SiO₂ são muito semelhantes, o que sugere que as características predominantes do

catalisador são as de uma liga. Portanto, as análises por EXAFS revelam a formação de partículas bimetálicas, sendo que os resultados mostram a presença de uma fase rica em paládio e outra rica em cobre. Duas hipóteses poderiam estar ocorrendo:

- a formação de partículas bimetálicas com o interior rico em Pd, enquanto que as camadas externas seriam ricas em Cu; ou
- a existência de dois tipos de partículas bimetálicas com composições diferentes, ou seja, partículas ricas e pobres em Pd.

A formação de ligas nos sistemas bimetálicos estudados, com predominância de Cu na superfície, é coerente com o fato de que este metal mostra maior mobilidade quando dos tratamentos térmicos, devido ao fato do seu ponto de fusão (1054°C) ser muito inferior àquele do Pd (1555°C), conforme mostrado na Figura 1.3.

Redução à Temperatura Programada dos Catalisadores Reoxidados

A fim de melhorar o conhecimento da fase metálica dos catalisadores Pd-Cu reduzidos, cuja preparação foi descrita no capítulo 2, estes sistemas foram submetidos a um tratamento de oxidação a 300°C durante 3 horas e a seguir caracterizados pela técnica de redução à temperatura programada, sendo a seguir chamados de catalisadores reoxidados.

A Figura 3.18 reúne os perfis dos sistemas Pd-Cu/SiO₂ reoxidados.

Como pode ser observado na Figura 3.18, o perfil de RTP do sistema 3Cu/SiO₂ reoxidado (Figura 3.18.c) não mostrou alteração na temperatura de redução do óxido de cobre, sendo semelhante ao perfil obtido com o sistema 3Cu/SiO₂ calcinado (Figura 3.4.b).

O sistema 3Pd/SiO₂ reoxidado (Figura 3.18.b) apresentou o pico de redução do óxido de Pd numa temperatura mais elevada, a 70°C, bem como a ausência do pico de dessorção de hidrogênio a 70°C, o qual foi observado anteriormente no sistema 3Pd/SiO₂ calcinado (Figura 3.4.a). Pode-se atribuir tais modificações à formação de partículas

maiores de Pd, quando do tratamento de redução, levando após a reoxidação a uma temperatura de redução mais elevada. Tal hipótese está de acordo com o perfil de redução observado para o sistema 0,5Pd/SiO₂ reoxidado (Figura 3.18.a) cuja temperatura de redução do Pd oxidado a -7°C indica a existência de partículas menores, e assim mais facilmente redutíveis. Tais resultados concordam com os valores obtidos pela volumetria de gases, quando o aumento do teor de Pd levou à uma menor dispersão metálica.

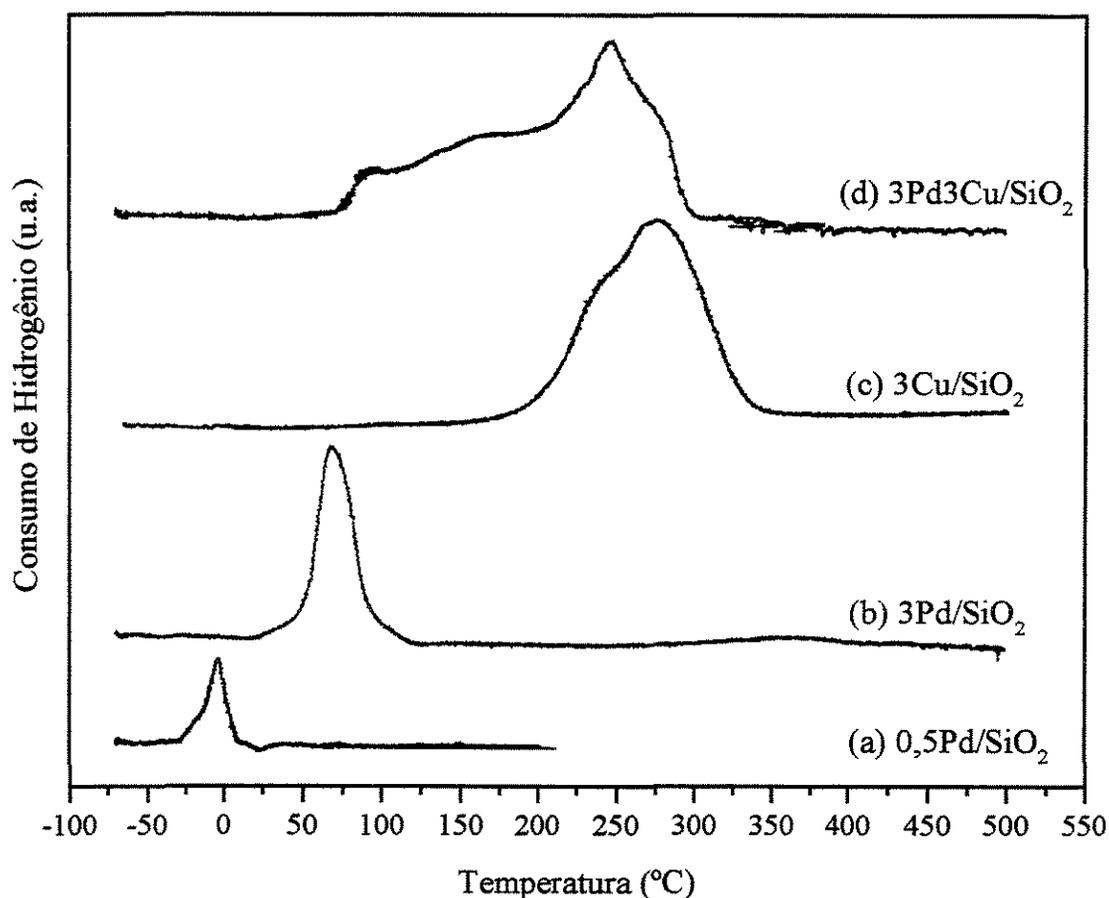


Figura 3. 18 – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores suportados sobre sílica reoxidados (taxa de aquecimento = 10°C/min).

No sistema bimetalico 3Pd3Cu/SiO₂ reoxidado (Figura 3.18.d) observa-se uma região contínua de consumo de hidrogênio entre 75°C e 300°C, sugerindo uma interação do Pd e Cu, a qual foi promovida pelo tratamento de redução.

Na Figura 3.19 serão apresentados os perfis de RTP obtidos com os catalisadores Pd-Cu/Nb₂O₅ reoxidados.

Para o sistema 3Cu/Nb₂O₅ reoxidado (Figura 3.19.c) o perfil de redução foi muito semelhante aquele observado com o sistema monometálico de Cu somente oxidado (Figura 3.5.c). Pode-se concluir que nas condições de tratamento de redução empregadas, a 300°C, estas não afetaram qualquer possível interação desse metal com a nióbia.

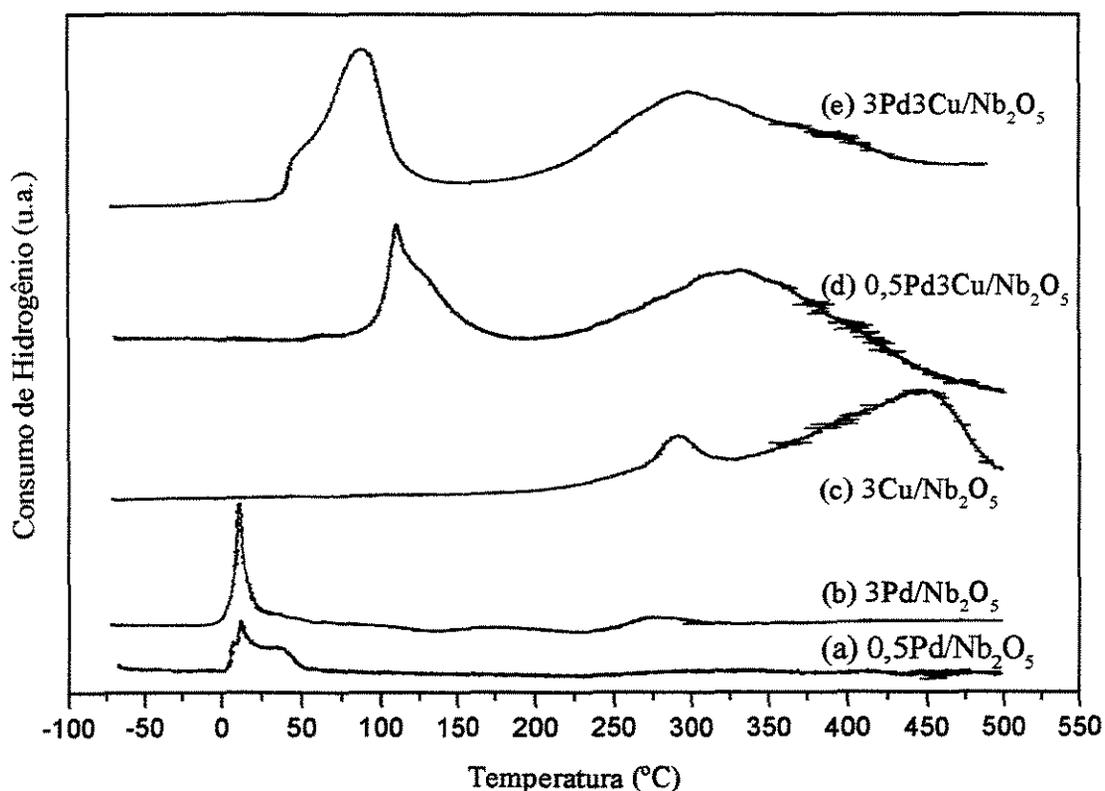


Figura 3.19 – Perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores suportados sobre nióbia reoxidados (taxa de aquecimento = 10°C/min).

Os sistemas monometálicos $0,5\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 3.19.a) e $3\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 3.19.b) reoxidados apresentaram o ápice do pico de redução do Pd oxidado na mesma temperatura (20°C), diferentemente do perfil já observado com o sistema $3\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ somente calcinados (Figura 5b). Tal mudança só observada para o sistema com 3% de Pd poderia indicar que o tratamento de redução pode ter favorecido uma maior interação do Pd com a nióbia. E ainda, pode-se observar que a redução do sistema $3\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, a 20°C , foi a uma temperatura mais baixa do que aquela observada com o sistema correspondente suportado em sílica (70°C).

Os sistemas bimetálicos reoxidados $0,5\text{Pd}3\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 3.19.d) e $3\text{Pd}3\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 3.19.e) apresentaram nitidamente dois picos de redução, estando o primeiro pico entre 50°C e 150°C e o segundo entre 200°C e 450°C . Comparando-se tais perfis de RTP com aqueles já vistos para os sistemas calcinados (Figura 3.5.d e 3.5.e), observa-se que a redução gerou picos de consumo de H_2 mais definidos, o que seria uma evidência da formação de partículas bimetálicas segundo WAGSTAFF et al. (1979). Este autor observou comportamento semelhante em seu trabalho sobre a formação de ligas Pt-Re através das análises por RTP. Alguns estudos de sistemas Pd-Cu suportados indicam a necessidade de vários ciclos de redução-oxidação para se conseguir maior interação entre os dois metais, conforme foi proposto por NORONHA (1989).

Testes Catalíticos na Reação de Desidrogenação do Cicloexano

Conforme detalhado no capítulo anterior, a reação de desidrogenação do cicloexano foi utilizada nesse trabalho como uma técnica auxiliar para a caracterização dos catalisadores (ROGEMOND et al. 1997), pois além de ser uma reação de interesse industrial, pode fornecer informações valiosas sobre o número de sítios ativos na superfície das partículas metálicas e sobre possíveis interações metal-metal, bem como metal-suporte.

Cabe lembrar que os testes foram conduzidos em condições experimentais que

asseguraram a ausência de ativação térmica. A massa de catalisador e o fluxo da alimentação foram escolhidos de tal forma a assegurar a ausência de limitações à transferência de massa e calor, sendo que as conversões iniciais foram fixadas em torno de 10%.

A Tabela 3.8 reúne os valores de velocidade inicial específica (V_0), número de átomos de Pd superficiais por grama de catalisador (Y), obtido através das medidas de volumetria de gases, bem como os valores de frequência de rotação inicial (FR_0).

Tabela 3.8 - Resultados dos testes catalíticos na reação de desidrogenação do cicloexano, a 300°C.

Catalisador	TT ^(a)	$Y \cdot 10^{-18}$ (sítios/g _{cat}) ^(b)	$V_0 \cdot 10^{-18}$ (moléc C ₆ H ₆ /s.g _{cat}) ^(c)	FR_0 (s ⁻¹) ^(d)
0,5 Pd/SiO ₂	CR	6,7	8,2	1,2
0,5 Pd/SiO ₂	R	6,2	10,4	1,7
3 Pd/SiO ₂	CR	15,2	21,0	1,4
3 Pd/SiO ₂	R	11,4	19,9	1,7
0,5Pd3Cu/SiO ₂	CR	0,0	0,0	-
0,5Pd3Cu/SiO ₂	R	0,0	0,0	-
3Pd3Cu/SiO ₂	R	0,9	0,0	-
0,5Pd/Nb ₂ O ₅	CR	6,1	12,0	2,0
0,5Pd/Nb ₂ O ₅	R	6,0	11,6	1,9
3Pd/Nb ₂ O ₅	CR	11,4	25,5	2,2
3Pd/Nb ₂ O ₅	R	10,9	24,9	2,3
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	CR	0,0	0,0	-
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	R	0,0	0,0	-

(a) TT = Tratamento Térmico: CR – catalisadores calcinados antes de serem reduzidos; R – catalisadores reduzidos diretamente; (b) Y = número de átomos metálicos superficiais por grama de catalisador; (c) V_0 = velocidade inicial específica; (d) FR_0 = frequência de rotação inicial. Condições de Reação: $P_{\text{Hidrogênio}} = 667,4$ Torr; $P_{\text{Cicloexano}} = 52,6$ Torr

Conforme é possível constatar da Tabela 3.8 os sistemas contendo Cu, quer no caso da sílica, quer no da nióbia, mostraram-se totalmente inativos. Com o intuito de verificar se a inatividade de tais sistemas foi devida à presença de enxofre introduzido na preparação, um único catalisador foi preparado nas mesmas condições anteriores porém utilizando o precursor cloreto de cobre(II) no lugar do sulfato de cobre(II). O catalisador bimetálico 3Pd3Cu/SiO₂ via cloreto mostrou pequena atividade, sendo obtida uma frequência de rotação igual a 0,3 s⁻¹ ($Y = 0,2 \cdot 10^{19}$ átomos de Pd superficiais/g_{cat} e $V_0 = 0,06 \cdot 10^{19}$ moléculas de C₆H₆/s.g_{cat}), o que indica que a baixa atividade deve-se principalmente a presença de Cu. Contudo, nos sólidos bimetálicos via sulfato, totalmente inativos para a desidrogenação do cicloexano, a presença do S pode ter diminuído a atividade catalítica dos sítios de Pd.

As frequências de rotação dos catalisadores monometálicos de Pd suportado sobre sílica apresentam valores em torno de 1,7 s⁻¹ quando o tratamento térmico empregado foi a redução direta, e em torno de 1,3 s⁻¹ no caso em que a calcinação precedeu a redução. Desta forma, o valor médio de FR₀ é de $1,5 \pm 0,2$ s⁻¹ para os quatro sistemas Pd/SiO₂ estudados, resultado que está de acordo com a insensibilidade da reação à estrutura.

A análise dos resultados das frequências de rotação referentes aos catalisadores monometálicos Pd/Nb₂O₅ suportados sobre nióbia, revela um valor médio de $2,1 \pm 0,2$ s⁻¹. Uma frequência de rotação 40% maior para os catalisadores suportados sobre nióbia, indica que a existência de uma interação deste suporte com o Pd aumentou a atividade desses sistemas, tendo-se em conta que a interação desse metal com a sílica seja desprezível.

Quando são examinados os valores de FR₀ relativos aos sistemas bimetálicos suportados sobre sílica ou nióbia, que apresentaram total inatividade, poder-se-ia supor que tal comportamento esteja ligado à ausência de Pd na superfície das partículas metálicas, já que o número de átomos de Pd superficiais (Y) foi igual a zero, exceto o sistema bimetálico 3Pd3Cu/SiO₂ reduzido diretamente, que apresentou cerca de 7% do número de sítios do respectivo monometálico, mas também nenhuma atividade na reação de desidrogenação do cicloexano.

Por outro lado, o catalisador $3\text{Pd}3\text{Cu}/\text{SiO}_2$ reduzido via precursor CuCl_2 , apresentou não apenas um valor para V_0 mas também um valor para Y , o que permitiu chegar a um valor de FR_0 igual a $0,3 \text{ s}^{-1}$.

Duas hipóteses podem ser exploradas a partir desses resultados. A primeira seria devida ao S residual, o qual eliminaria totalmente os sítios de adsorção irreversível de hidrogênio, fato que não ocorreu com o sistema bimetálico preparado a partir de CuCl_2 . A segunda seria interpretada como resultado de uma interação Pd-Cu, sendo que tal interação levaria o sistema a ter um comportamento mais próximo à aquele do Cu, o qual é inativo na reação de desidrogenação de cicloexano. SUNDARAM et al. (1981), constataram que a transferência de cargas entre os átomos de Pd e os de Cu somente ocorriam em ligas Pd-Cu com razões atômicas Pd/Cu inferiores a 0,67, levando tais ligas a um comportamento diferente ao do Pd puro.

No presente trabalho, as razões atômicas Pd/Cu teóricas dos catalisadores $0,5\text{Pd}3\text{Cu}$ e $3\text{Pd}3\text{Cu}$ foram iguais a 0,10 e 0,59, respectivamente, e analisando-se conjuntamente os resultados apresentados por estes sistemas na desidrogenação do cicloexano e na volumetria de gases, os resultados sugerem que esses metais levaram à formação de ligas superficiais com razões Pd-Cu $< 0,67$, quando dispersados sobre os suportes, conforme observado por SUNDARAM et al. (1981). E ainda, a hipótese de um enriquecimento superficial em Cu concorda tanto com os resultados obtidos pela volumetria de gases quanto àqueles obtidos por EXAFS.

ROGEMOND et al. (1997) empregaram a reação de desidrogenação do cicloexano sobre catalisadores $0,5\%\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $0,5\%\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, em condições detalhadas no capítulo 1. Os valores de FR_0 obtidos para tais catalisadores, a 300°C , foram iguais a $8,9 \text{ s}^{-1}$ e $3,6 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, com energias de ativação de aproximadamente 64 kJ/mol para ambos os sistemas. No presente estudo, a FR_0 obtida com os sistemas Pd/ Nb_2O_5 foi menor ($2,1 \text{ s}^{-1}$) do que os valores obtidos por ROGEMOND et al. (1997) para a Pt e o Rh suportados. No entanto, o valor da energia de ativação da desidrogenação do cicloexano empregando-se sistemas Pd/ Nb_2O_5 foi igual a 67 kJ/mol , tendo sido obtida com testes catalíticos

conduzidos entre 260 e 300°C. Dessa forma, sendo a de energia de ativação, obtida no presente estudo, muito próxima aquela determinada por ROGEMOND et al. (1997) reforça a confiabilidade dos resultados obtidos.

3.4 – Avaliação Catalítica na Reação de Oxidação Parcial do Benzeno

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar o desempenho dos catalisadores bimetálicos Pd-Cu suportados, na reação de oxidação do benzeno em fase gasosa, a fim de obter-se o fenol, um produto de grande interesse industrial.

A Tabela 3.9 reúne os valores de seletividade obtidos na avaliação catalítica de catalisadores Pd-Cu suportados em sílica. Cabe lembrar que os catalisadores sofreram tratamentos térmicos diferentes antes do início da reação, como a calcinação ou a redução direta, ou ainda uma associação de redução seguida de uma calcinação.

Para os sistemas monometálicos Pd/SiO₂ a maior produção de fenol foi obtida com os catalisadores reduzidos e calcinados em seguida. Nesse caso, o incremento no teor de Pd aumentou a produção de fenol de 177 para 530 µg, porém a seletividade no produto de interesse diminuiu de 100% para 62%, pela produção significativa de bifenila.

O catalisador monometálico 3Cu/SiO₂ calcinado apresentou baixa seletividade para fenol, levando a uma importante produção de benzaldeído. O tratamento de redução, no sistema monometálico de Cu diminuiu ainda mais a seletividade a fenol, favorecendo a formação de benzaldeído.

A adição de Cu ao Pd levou a um aumento na produção de fenol para os sistemas contendo 0,5% de Pd, quando calcinados ou reduzidos e calcinados. Já no caso dos sistemas com teores de 3% de Pd, a adição do Cu praticamente não alterou o desempenho do catalisador calcinado, porém levou a um baixo desempenho dos sistemas que foram

reduzidos.

Cabe ressaltar que o tratamento de redução direta, sem calcinação posterior, levou às menores produções de fenol, quaisquer que sejam os teores de Pd e Cu no catalisador.

Tabela 3.9 – Desempenho dos catalisadores Pd-Cu/SiO₂ na oxidação parcial do benzeno.

Catalisador	T.T ^(a)	Produtividade (µg de produto) ^(b)					S _{fenol} (%)
		Fenol	Acetato de fenila	Benzaldeído	Ácido benzóico	Bifenila	
0,5Pd/SiO ₂	C	100	0	13	275	6	31
0,5Pd/SiO ₂	R	74	0	3	0	25	83
0,5Pd/SiO ₂	RC	177	0	0	0	0	100
3Pd/SiO ₂	C	438	0	0	1105	631	26
3Pd/SiO ₂	R	267	0	0	0	190	70
3Pd/SiO ₂	RC	530		0	0	545	62
0,5Pd3Cu/SiO ₂	C	457	0	71	0	0	88
0,5Pd3Cu/SiO ₂	R	31	356	626	2091	201	1,2
0,5Pd3Cu/SiO ₂	RC	453	0	0	0	102	88
3Pd3Cu/SiO ₂	C	568	1443	186	1576	197	18
3Pd3Cu/SiO ₂	R	14	120	50	0	0	10
3Pd3Cu/SiO ₂	RC	94	7806	1303	207	1201	1,0
3Cu/SiO ₂	C	128	91	220	0	80	29
3Cu/SiO ₂	R	30	0	338	54	8	8

(a) TT = Tratamento Térmico: CR – catalisadores calcinados antes de serem reduzidos; R – catalisadores reduzidos diretamente; (b) produção obtida após 16 horas de reação com 1,5g de catalisador

A Tabela 3.10 reúne os valores de seletividade obtidos na avaliação catalítica de catalisadores de Pd e Cu suportados em nióbia, os quais sofreram diferentes tratamentos térmicos antes do início da reação, como a calcinação ou a redução direta, ou ainda uma associação de redução seguida de uma calcinação.

Tabela 3.10 – Desempenho dos catalisadores Pd-Cu/Nb₂O₅ na oxidação do benzeno.

Catalisador	T.T ^(a)	Produtividade (µg de produto) ^(b)					S _{fenol} (%)
		Fenol	Acetato de fenila	Benzaldeído	Ácido benzóico	Bifenila	
0,5Pd/Nb ₂ O ₅	C	50	2	67	167	449	10
0,5Pd/Nb ₂ O ₅	R	44	4	98	0	44	28
3Pd/Nb ₂ O ₅	C	390	0	23	166	160	62
3Pd/Nb ₂ O ₅	R	265	0	2	34	144	70
3Pd/Nb ₂ O ₅	RC	212	0	37	49	794	28
0,5Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	C	50	0	774	147	109	5
0,5Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	R	37	0	132	0	200	14
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	C	343	0	11	169	181	57
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	R	151	0	33	442	33	28
3Pd3Cu/Nb ₂ O ₅	RC	209	0	114	0	48	61
3Cu/Nb ₂ O ₅	C	143	11	102	455	0	24
3Cu/Nb ₂ O ₅	R	60	3	578	0	27	10

(a) TT = Tratamento Térmico: CR – catalisadores calcinados antes de serem reduzidos; R – catalisadores reduzidos diretamente;
 (b) produção obtida após 16 horas de reação com 1,5g de catalisador

Diferentemente dos sistemas suportados em sílica, pode-se observar que sobre sistemas monometálicos de Pd/Nb₂O₅ a produção de fenol não foi alterada pelo tratamento térmico do catalisador, seja ele calcinado ou reduzido. No entanto, observa-se que as quantidades de fenol foram menores do que aquelas obtidas empregando-se os sistemas suportados em sílica. E ainda, os sistemas monometálicos Pd/Nb₂O₅ reduzidos mostram maior seletividade a fenol, sendo igual a 70% para o catalisador 3Pd/Nb₂O₅.

Para os catalisadores monometálicos de Cu suportados em nióbia a natureza do suporte não afetou nem as quantidades formadas de fenol, nem as seletividades neste produto, qualquer que tenha sido o tratamento térmico empregado.

A adição de cobre desfavorece a seletividade a fenol nos sistema 0,5Pd3Cu/Nb₂O₅, contrariamente ao que foi observado quando empregada a sílica como suporte. Tal fato sugere uma modificação das propriedades dos sítios ativos dos catalisadores induzida pela natureza do suporte. No caso dos sistemas com teores de 3% de Pd, a adição do Cu praticamente não alterou as quantidades produzidas de fenol, porém o sistema bimetálico 3Pd3Cu/Nb₂O₅ reduzido apresentou a menor seletividade (28%), comparando-se este valor com aqueles obtidos pelos sistemas de mesmo teor calcinados (57% e 61%)

Numa tentativa de melhorar a baixa conversão de benzeno obtida nos testes catalíticos, algumas condições possíveis de serem alteradas foram variadas, sendo elas, as massas dos catalisadores e a vazão da mistura reacional. Nesta situação, num tempo de residência dez vezes menor, os resultados obtidos para alguns sistemas testados, mostraram o aumento da produção de acetato de fenila e assim uma diminuição acentuada da seletividade a fenol.

ARPE & HÖRNIG (1970) observaram a formação de acetato de fenila, como produto principal, durante a reação de oxidação do benzeno em fase gasosa, sobre catalisadores Pd/SiO₂ e Pd-Au/SiO₂, a 155°C e 1 atm, conforme detalhado no capítulo 1. Os resultados obtidos no presente trabalho concordam com aqueles de ARPE & HÖRNIG (1970) quando foi utilizado um tempo de residência da mistura reacional dez vezes menor.

SCHUCHARDT et al (1994), trabalhando em fase líquida a 90°C e 1 atm, obtiveram essencialmente acetato de fenila, acompanhado de traços de fenol e bifenila. Ao aumentarem a pressão total para 15 bar de O₂, os autores constataram uma redução na formação de acetato e um aumento na formação de fenol, a 135°C, sendo que a formação de bifenila manteve-se em um nível residual. Mais recentemente, PASSONI (1998), também trabalhando em fase líquida obteve principalmente o acetato de fenila quando as reações foram à pressão ambiente.

No presente trabalho, os resultados apresentados foram tomados apenas como uma avaliação dos sistemas catalíticos na reação para a obtenção de fenol, conduzida à pressão atmosférica. Como a condição reacional que favoreceria a produtividade de tais sistemas, ou seja, o uso de reatores com pressões de 5 a 15 bar de oxigênio, não foi possível ser testada, não podemos explorar em profundidade as diferentes características dos sistemas Pd-Cu suportados considerando-se as microquantidades obtidas.

3.5 - Interação Pd-Cu nos Catalisadores Bimetálicos

Após todas as caracterizações efetuadas e o emprego dos diferentes sistemas bimetálicos em duas reações distintas, há necessidade de que os resultados obtidos sejam discutidos em conjunto, a fim de verificar a coerência entre os mesmos.

A espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente mostrou que os teores reais não diferiam muito daqueles teóricos, inclusive para os sistemas bimetálicos Pd-Cu.

No que se refere aos resultados oriundos da técnica de volumetria de gases, o exame da Tabela 3.3 indica que o número de átomos metálicos de Pd por grama de catalisador (Y) obtido por adsorção irreversível de hidrogênio foi muito menor para os catalisadores bimetálicos do que para os sistemas monometálicos de Pd correspondentes.

Se o Cu constituísse partículas independentes daquelas de Pd, tal diminuição não existiria, nem qualquer alteração de valor seria observada, já que o Cu não é capaz de adsorver quimicamente o gás em questão. Dessa forma, diminuições drásticas do valor de Y indicam que o Cu está em íntimo contato com o Pd, recobrando-o ou constituindo-se no elemento preponderante na superfície das partículas bimetálicas ou que a interação do Cu com o Pd interfere nas propriedades de adsorção de H₂ deste último metal.

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão indicaram um acentuado aumento dos diâmetros médios de partículas quando da presença de Cu junto ao Pd. Tal fato poderia ser atribuído não apenas à formação de partículas bimetálicas mas, também, ao aumento do teor metálico total. A distinção da importância destes dois fatores provém dos resultados obtidos por espectrometria dispersiva de energia. Efetivamente, as análises de microregiões da superfície dos catalisadores bimetálicos mostraram, na grande maioria, a presença simultânea dos dois metais, com predominância de Cu, o que poderia indicar ser este o elemento preponderante na superfície de partículas bimetálicas.

Os resultados de redução a temperatura programada, para os sistemas bimetálicos, mostraram que o pico de consumo de hidrogênio referente ao Pd desaparece, quando o teor deste metal é seis vezes menor do que aquele de Cu e que ele aparece fracamente quando os teores dos dois metais são iguais. Deslocamentos do pico de redução do Cu para temperaturas mais baixas, além de indicarem a promoção da redução deste metal pelo Pd, são indícios de que os dois metais estão próximos entre si e são capazes de interagir.

As análises por EXAFS para o sistema 3Pd3Cu/SiO₂ reduzido, indicam a formação de ligas Pd-Cu, uma mais rica em Pd e outra mais rica em Cu, e um enriquecimento da superfície em átomos de Cu.

Quando da realização de testes catalíticos na reação de desidrogenação de cicloexano, constatou-se que os sistemas bimetálicos, em sua quase totalidade, apresentaram resultados de velocidade de reação específica nulos, diferentemente do que ocorrera com os catalisadores monometálicos de Pd. A única exceção, o sistema 3Pd3Cu/SiO₂ preparado a partir de CuCl₂ e PdCl₂, apresentou uma atividade específica de

apenas 3% daquela do sistema monometálico correspondente, sendo a frequência de rotação igual a apenas $0,3 \text{ s}^{-1}$, quando aquela do catalisador monometálico de Pd correspondente havia sido de $1,7 \text{ s}^{-1}$. Tais resultados indicam não apenas uma predominância de Cu na superfície das partículas bimetálicas, mas também uma interação entre os dois metais, a qual diminuiu a atividade do Pd. Deve-se lembrar que o Cu é inativo na reação em questão. Dadas as razões Pd/Cu empregadas, tais comportamentos são compatíveis com a literatura (SUNDARAM et al., 1981) que afirma, nestes casos, haver uma tendência da liga formada apresentar propriedades físicas mais próximas àquelas do Cu.

A avaliação do desempenho dos catalisadores na reação de oxidação do benzeno, mostrou que a adição de 3% de Cu ao Pd promoveu a formação de fenol no caso de sistemas bimetálicos Pd-Cu suportado sobre sílica, quando submetidos a calcinação, tendo sido maior o efeito promocional nos sistemas bimetálicos com menor teor de Pd. O emprego da nióbia como suporte catalítico mostrou-se menos recomendável do que aquele da sílica, por ter apresentado menores seletividades e quantidades de fenol quando comparado ao desempenho dos sistemas suportados em sílica. E ainda, o emprego de uma pressão total de apenas 1 atm nesta reação parece ser o principal fator responsável pelas baixas conversões de benzeno obtidas.

Do que foi exposto acima, conclui-se que os resultados obtidos são coerentes entre si e indicam que os sistemas bimetálicos preparados neste trabalho constituíram-se, de forma preponderante, por partículas constituídas pelos dois metais. Mostraram ainda, que o Cu participa em maior proporção na superfície dessas partículas e que o comportamento catalítico das ligas resultantes, dado o excesso de cobre, mostrou ser muito próximo àquele do cobre puro.

Capítulo 4

Conclusões e Sugestões

Dos resultados apresentados no Capítulo 3 pode-se considerar como principais as seguintes conclusões:

- A calcinação como tratamento anterior a redução, ambas realizadas a 300°C, para os sistemas monometálicos de Pd suportados tanto em sílica quanto em nióbia não promoveu qualquer melhora nas dispersões metálicas;
- O aumento do teor de Pd nos catalisadores suportados levou a diminuição da dispersão deste metal, independentemente da natureza do suporte;
- A adição de Cu ao Pd levou a sistemas bimetálicos com partículas metálicas grandes;
- O uso da técnica de volumetria de gases mostrou que o número de átomos metálicos superficiais onde ocorre a adsorção irreversível de hidrogênio foi muito menor para os catalisadores bimetálicos do que para os sistemas monometálicos de Pd correspondentes, sendo praticamente zero para os sistemas bimetálicos Pd-Cu sobre sílica ou nióbia; o que indica que o Cu está em íntimo contato com o Pd, interferindo em suas propriedades adsorptivas. Ou ainda, que o Cu recobriu o Pd, constituindo-se no elemento preponderante na superfície das partículas bimetálicas;
- A técnica de redução à temperatura programada, para os sistemas bimetálicos reduzidos indicou a redução de espécies Pd-Cu, e ainda que, o Pd promoveu a redução do Cu e portanto os dois metais encontram-se muito próximos e com capacidade de interação;

- As análises por EXAFS, para o sistema 3Pd3Cu/SiO₂ reduzido, indicaram a formação de ligas Pd-Cu com elevados teores de Pd ou Cu e um enriquecimento da superfície em átomos de Cu;
- Os sistemas bimetálicos Pd-Cu suportados em sílica ou nióbia apresentaram-se praticamente inativos para a reação de desidrogenação do cicloexano a benzeno;
- A utilização da nióbia como suporte dos catalisadores monometálicos de Pd promoveu um aumento de 40% na frequência de rotação da reação de desidrogenação do cicloexano, quando comparada com aquela sobre os sistemas Pd/SiO₂; e que
- A adição de 3% de Cu ao Pd promoveu uma maior formação de fenol na reação de oxidação do benzeno, evidenciada para o sistema 0,5%Pd-3%Cu/SiO₂ calcinado.

A fim dar prosseguimento a esta pesquisa serão feitas algumas sugestões para futuros trabalhos:

- Estudar catalisadores de Pd-Cu suportados em titânia;
- Preparar catalisadores bimetálicos suportados com razões Pd/Cu > 1;
- Estudar diferentes métodos de preparação destes catalisadores, incluindo a impregnação úmida;
- Avaliar a influência de precursores metálicos, como compostos organometálicos, nas características físico-químicas desses bimetálicos suportados;
- Caracterizar os sistemas propostos em testes catalíticos com a reação de desidrogenação do cicloexano; e
- Estudar a reação de oxidação do benzeno empregando reatores com alta pressão visando um maior rendimento a fenol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEN, P. C. Palladium areas in supported catalysts. Determination of palladium surface areas in supported catalysts by means of hydrogen chemisorption. **Journal of Catalysis**, v.10, p.224-229, 1968.

ADURIZ, H. R.; BODNARIUK, P.; COQ, B.; FIGUERAS, F. Alumina-supported bimetallics of palladium alloyed with germanium, tin, lead, or antimony from organometallic precursors. **Journal of Catalysis**, v. 119(1), p.97-107, 1989.

ANDERSON, J. R.; KEMBALL, C. **Proceedings of Royal Society**, A226, p. 472, 1954

ANDERSON, J. R.; PRATT, K. C., **Introduction to characterization and testing of catalysts**. Austrália, Academic Press, 1985.

ANDREEV, A. A.; GUDKOV, B. S.; KIPERMAN, S. L.; SHOPOV, D. M. **Kinet. Catal.**, v. 9, 35, 1968.

ARAMENDÍA, M. A., BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J. M.; MORENO, A.; URBANO, F. J. Dehydrogenation of cyclohexane over supported Pd catalysts. II. Influence of the support and reduction temperature. **React. Kinet. catal. Lett.**, v. 56(1), 87-96, 1995.

ARAYA, P.; DÍAZ, V. Sinergism in the reaction of CO with O₂ on bimetallic Rh-Pd catalysts supported on silica. **Journal of Chemical Society, Faraday Trans.**, v. 93(21), p.3887-3891, 1997.

ARPE, V. H. J.; HÖRNIG, L. Die acetoxylierung von benzol als vorstufe einer phenolsynthese. **Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie**, v.23, n.2, feb.1970.

ASHOUR, S. S.; BAILIE, J. E.; ROCHESTER, C. H.; THOMSON, J.; HUTCHINGS, G. J. Effects of thiofene on CO adsorption and crotonaldehyde hydrogenation over silica-supported Pd-Cu catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 123, p. 65-74, 1997.

BART, J. C. J.; VLAIC, G., Extended X-ray absorption fine structure studies in catalysis. **Adv. Catal.**, v.35, p.1-122, 1987.

BÉGUIN, B.; GARBOWSKI, E., PETER, S. D.; PRIMET, M. Combustion of methane over supported palladium-copper bimetallic catalysts. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 59(2), p. 253-262, 1996.

Referências Bibliográficas

BENSON, J. E.; BOUDART, M., Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported platinum surface areas. **Journal of Catalysis**, v.4, p.704-710, 1965.

BENSON, J. E.; HWANG, H. S.; BOUDART, M., Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas. **Journal of Catalysis**, v.30, p.146-153, 1973.

BOND, G. C.; DOWDEN, D. A.; MACKENZIE, N. The selective hydrogenation of acetylene. **Trans. Faraday Soc.**, v. 54, p. 1537-1546, 1958.

BOND, G. C.; TRIPATHI, J. B. P., Studies of hydrogen spillover. Part 3 - Catalysis of the Reduction of Metal Oxides by Palladium on Silica, p.933-941, 1975.

BOND, G. C. The modification of catalytic properties by metal-support interactions. **Metal-Support and Metal Additive Effects in Catalysis**, B. Imelik et al. (Editors), Elsevier Sc. Pub. Company, Amsterdam, 1982.

BOITIAUX, J. P.; COSYNS, J.; VASUDEVAN, S. Preparation and characterisation of highly dispersed palladium catalyst on surface alumina. Their notable effects in hydrogenation. **Preparation of Catalysts III**, Elsevier, p.123-134, 1983.

BOUDART, M.; HWANG, S. Solubility of hydrogen in small particles of palladium. **J. of Catalysis**, v.39, p.44-52, 1975.

BONIVARDI, A.L.; BALTANÁS, M.A. Effect of support treatment on the structure and surface area of Pd/SiO₂ catalysts. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 52(1), p. 95-100, 1994.

BOZON-VERDURAZ, F.; OMAR, A.; ESCARD, J.; PONTVIANNE, B. Chemical state and reactivity of supported palladium. I. Characterization by XPS and uv-Visible spectroscopy. **Journal Of Catalysis**, v.53, p.126-134, 1978.

BRACEY, J. D.; BURCH, R. Enhanced activity of Pd/TiO₂ catalysts for the CO/H₂ reaction in the absence of strong metal-support interactions. **Journal of Catalysis**, v. 86, p. 384-391, 1984.

BRAYNER, ROBERTA. *Preparação e Caracterização de Oxinitretos de nióbio com volume e distribuição de poros controlados*. Lorena: Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 1997. 106p. Tese (Mestrado).

BURCH, R.; RAMLI, A. A comparative investigation of the reduction of NO by CH₄ on Pt, Pd, and Rh catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 15, p. 49-62, 1998.

Referências Bibliográficas

CHANG, T.-C.; CHEN, J.-J.; YEH, C.-T. Temperature-programmed reduction and temperature-resolved sorption studies of strong metal-support interaction in supported palladium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 96, p.51-57, 1985.

CHEN, G.; CHOU, W.-T.; YEH, C.-T. The sorption of hydrogen on palladium in a flow system. **Applied Catalysis**, v.8, p.389-397, 1983.

CHOI, K. I.; VANNICE, M. A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts. I. Unreduced PdCl₂ and CuCl₂ dispersed on alumina or carbon. **Journal of Catalysis**, v. 127 , p. 465-488, 1991a.

CHOI, K. I.; VANNICE, M. A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts. II. Unreduced bimetallic PdCl₂-CuCl₂ dispersed on alumina or carbon. **Journal of Catalysis**, v. 127 , p. 489-511, 1991b.

CHOI, K. I.; VANNICE, M. A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts. III. Reduced alumina-supported Pd. **Journal of Catalysis**, v. 131, p. 1-21, 1991c.

CHOI, K. I.; VANNICE, M. A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts. IV. Prereduced alumina-supported Cu. **Journal of Catalysis**, v. 131, p. 22-35, 1991d.

CHOI, K. I.; VANNICE, M. A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts. V. Al₂O₃-supported bimetallic Pd-Cu particles. **Journal of Catalysis**, v. 131, p. 36-50, 1991e.

CLAUSEN, B. S.; GRABAEK, L.; TOPSOE, H.; HANSEN, L.B.; STOLZE, P.; NORSKOV, J. K.; NIELSEN, O.H. **Journal of Catalysis**, v. 141, p. 368, 1993.

DELK II, F. S.; VÁVERE, A. Anomalous metal-support interactions in Cu/TiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 85, p. 380-388, 1984

DE JONGSTE, H. C.; PONEC, V. Role of Cu in the hydrogenolysis of pentane on Cu alloy catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 63, p. 389-394, 1980.

DEXPERT, H.; GALLEZOT, P.; LECLERQ, C. *Le techniques physiques d'étude des catalyseurs*. Editions Technip, 1988. Cap.20: Caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique conventionnelle et analytique à haute résolution, p.599-723.

DROPSCH, H.; BAERNS, M. CO adsorption on supported Pd catalysts studied by adsorption microcalorimetry and temperature programmed desorption. **Applied Catalysis A: General**, v. 158, 163-183, 1997.

FAUDON, J. F.; SENOCQ, F.; BERGERET, G.; MORAWECK, B.; CLUGNET, G.; NICOT, C.; RENOUPREZ, A. Properties of supported Pd-Ni catalysts prepared by

Referências Bibliográficas

coexchange and by organometallic chemistry. **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 460-471, 1993.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian de Portugal, 1989.

FLEISCH, T. H.; HICKS, R. F.; BELL, A. T. An XPS study of metal-support interactions on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃. **Journal of Catalysis**, v.87, p.398-413, 1984.

JOYAL, C. L. M.; BUTT, J. B. Chemisorption and disproportionation of carbon monoxide on palladium/silica catalysts os differing percentage metal exposed. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, v.83 (9), p.2757-2764, 1987.

GAO, S.; SCHMIDT, L. D. Effect of oxidation-reduction cycling on C₂H₆ hydrogenolysis: comparison of Ru, Rh, Ir, Ni, Pt and Pd on SiO₂. **Journal of Catalysis**, v.115(2), p.356-364, 1989.

GATES, B. *Catalytic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 1992.

GENTRY, S.J.; HURST, N. W.; JONES, A. Study of promoting influence of transition metals on the reduction of cupric oxide by temperature programmed reduction. **Journal of Chemical Society: Faraday Trans.1**, v.77, p. 603-619, 1981.

GELIN, P.; SIEDLE, A. R.; YATES JR., J. T. Stoichiometric adsorbate species interconversion processes in the chemisorbed layer. An infrared study of the CO/Pd system. **J. Phys. Chem.** v.88(14), p.2978-2985, 1984.

GOTTI, A.; PRINS, R. Basic metal oxides as co-catalysts in the conversion of synthesis gas to methanol on supported palladium catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 175, p. 302-311, 1998.

GUBITOSA, G.; BERTON, A.; CAMIA, M.; PERNICONE, N. Influence of the preparation technique of Pd-silica catalysts on metal dispersion and catalytic activity. **Preparation of Catalysts III**, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, p. 431-440, 1983.

GUYOT-SIONNEST, N. S. *Structural evolution of Pt/Al₂O₃ catalysts during reduction and hydrocarbon reaction: a high temperature, high pressure EXAFS study*. Orsay, 1991. Tese (Doutorado)

HALLER, G. L.; RESASCO, D. E. Metal-support interaction: group VIII metals and reducible oxides. **Advanced in Catalysis**, v.36, p.173-235, 1989.

Referências Bibliográficas

HANSEN, M. CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS. McGraw-Hill Book Company, 2^a ed., p. 612-613, 1958.

HENDRICKX, H. A. C. M.; PONEC, V. *Surf. Sci.*, v. 192, p. 234, 1987.

HICKS, R. F.; QI, H.; YOUNG, M. L.; LEE, R. G. Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina. *Journal of Catalysis*, v.122, p.295-306, 1990.

HIGASHIO, Y.; NAKAYAMA, T. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone catalized by palladium supported on niobic acid. *Catalysis Today*, v. 28, p. 127-131, 1996.

KARPINSKI, Z. Catalysis by Supported, Unsupported, and Electron-Deficient Palladium. *Advances in Catalysis*, v.37, p.45-100, 1990.

KITANO, T.; KURODA, Y.; ITOH, A.; LI-FEN, J.; KUNAI, A.; SASAKI, K. Liquid-phase oxidation of benzene under ambient conditions. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, p. 1991-1995, 1990.

KITANO, T.; KURODA, Y.; MORI, M.; ITO, S.; SASAKI, K.; NITTA, M. Gas-phase oxidation of benzene to phenol using Pd-Cu composite catalysts. Part 2. Performance of CuSO₄-based catalysts. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, p. 981-985, 1993.

KUNIMORI, K.; ABE, H.; YAMAGUCHI, E.; MATSUI, S. ; UCHIJIMA, T. Strong metal-support interaction in Nb₂O₅-supported and TiO₂-supported metal catalysts: their effects on CO hydrogenation. *Proceedings 8th. International Congress on Catalysis*, Berlin, v. 5, p. 251-262, 1984.

LAM, Y. L.; BOUDART, M. Preparation of small Au-Pd particles on silica. *Journal of Catalysis*, v. 50, p. 530-540, 1977.

LENGELER, B.; EISENBERGER, P. Extended x-ray absorption fine structure analysis of interatomic distances, coordination numbers, and mean relative displacements in disordered alloys. *Physical Reviews B*, v. 21, n. 10, p. 4507-4520, 1980.

LEON Y LEON, C. A.; VANNICE, M. A. Adsorption and catalytic properties of Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ systems. I. Hydrogen, carbon monoxide and oxygen adsorption on Pd/SiO₂ and Cu/SiO₂. *Applied Catalysis A: General*, v.69, p. 269-290, 1991a.

LEON Y LEON, C. A.; VANNICE, M. A. Adsorption and catalytic properties of Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ systems. II. Hydrogen, carbon monoxide and oxygen adsorption on Pd-Cu/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.69, p. 291-304, 1991b.

Referências Bibliográficas

LEON Y LEON, C. A.; VANNICE, M. A. Adsorption and catalytic properties of Pd/SiO₂, and Pd-Cu/SiO₂ systems. III. Carbon monoxide and benzene hydrogenation over Pd-Cu/SiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.69, p. 305-321, 1991c.

LEVINESS, S.; NAIR, V. WEISS, A. H.; SCHAY, Z.; GUCZI, L. Acetylene hydrogenation selectivity control on PdCu/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 25, p. 131-140, 1984.

LIU, R.; TESCHE, B.; KNÖZINGER, H. **Journal of Catalysis**, v. 129, p. 402, 1991.

MAIA, A. S.; SCHMAL, M.; FRETY, R. Efeito da temperatura de redução do Pd/Nb₂O₅ sobre a hidrogenação seletiva. **XI Simp. Iberoam. Cat.**, p.99-104, 1988, Guanajuato, México.

MASAI, M.; HONDA, K.; KUROTA, A.; OHNAKA, S.; NISHIKAWA, Y.; NAKAHARA, K.; KISHI, K.; IKEDA, S. Dehydrogenation and hydrogenation activity of palladium-tin-silica and nickel-tin-silica. **Journal of Catalysis**, v. 50, p. 419-428, 1977.

MASSALSKI, T. B.(ed.). **Binary alloy phase diagrams**, American Society for Metals, 1^a ed.,v.1, 947-948, 1986.

McCABE, R. W.; MITCHELL, P. J. Exhaust-catalyst development for methanol-fueled vehicles. 2. Synergism between palladium and silver in methanol and carbon monoxide oxidation over an alumina-supported palladium-silver catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 103, p. 419-425, 1987.

McKALE, A. G.; VEAL, B. W.; PAULIKAS, A.P.; CHAN, S. K.; KNAPP, G. S. Improved ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. **Journal of American Society**, v. 110,n.12, p. 37643-3768, 1988.

MIYAKE, T.; HAMADA, M.; SASAKI, Y.; OGURI, M. Direct synthesis of phenol by hydroxylation of benzene with oxygen and hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 131, p. 33-42, 1995.

NELIN, G., A Neutron Diffraction Study of Palladium Hydride. **Phys. Stat. Sol.B**, v.45, p.527-536, 1971.

NERNST, G. H. Thesis, Münster, 1963.

NORONHA, FÁBIO BELLOT. *Estudo de Catalisadores Bimetálicos Pd-Cu Suportados*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1989. Tese Mestrado)

Referências Bibliográficas

NORONHA, F. B.; MAIA, A.; SCHMAL, M.; PRIMET, M.; FRETY, R. Propriedades e caracterização de catalisadores a base de paládio suportado em óxido de nióbio. **12º Simp. Iberoam. Cat.**, v.3, p.730-741, 1990.

NORONHA, F. B.; SCHMAL, M. Characterization of palladium-copper bimetallic catalysts supported on silica and niobia. **Applied Catalysis**, v. 78, p. 125-139, 1991.

NOSOVA, L.V.; ZAIKOVSKII, V.I.; RYNDIN, Yu. A. Catalytic properties of PdCu/Al₂O₃ system obtained via anchored metal complexes. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 53(1), p.131-138, 1994a.

NOSOVA, L.V.; KALINKIN, A. V.; PAUKSHTIS, E. A.; TALSI, E. P.; RYNDIN, Yu. A. State of components in PdCu/Al₂O₃ catalysts obtained via anchored metal complexes. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 53(1), p.139-145, 1994b.

OMAR, A.; DJEGA-MARIADASSOU, G.; BOZON VERDURAZ, F. Chemical state and reactivity of supported palladium II. Support effect and catalyst activation by the reaction mixture in ethylene oxidation. **Journal of Catalysis**, v.60, p.295-305, 1979.

PARYJCZAK, T.; KARSKI, St. Study of CO and H₂ sorption on supported bimetallic Pd-Pb catalysts. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 14(3), p. 307-310, 1980.

PASSONI, LUÍS CÉSAR. *Oxidação catalítica direta de benzeno a fenol utilizando paládio e heteropoliácido*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1998. 81p. Tese. (Doutorado).

PEREIRA, M. M.; NORONHA, F. B. ; SCHMAL, M. SMSI effect in the butadiene hydrogenation on Pd-Cu bimetallic catalysts. **Catalysis Today**, v. 16, p. 407-415, 1993.

PINNA, F.; SIGNORETTO, M.; STRUKUL, G.; POLIZZI, S.; PERNICONE, N. Pd-SiO₂ catalysts. stability of β-PdH_x as a function of Pd dispersion. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 60(1), p. 9-13, 1997.

PONEC, V. Selectivity in catalysis by alloys. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v.11, p.41-70, 1975.

PONEC, V.; BOND, G. C. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v. 95, p. 393, 1995.

RAHAMAN, M. V.; VANNICE, M. A. The hydrogenation of toluene and o-, m- and p-xylene over palladium. I. Kinetic behavior and o-xylene isomerization. **Journal of Catalysis**, v.127, p.251-266, 1991.

RENOUPREZ, A.; OUCHAIB, T.; MORAWECK, B.; BORGNA, A.; MASSARDIER, J. Palladium and palladium chromium supported catalysts. I- preparation and characterization. **12º Simp. Iberoam. Cat.**, p.519-528, 1990.

RENOUPREZ, A.; LEBAS, K.; BERGERET, G. A new method of direct synthesis of bimetallic phases: Silica supported Pd-Cu catalysts from mixed acetylacetonates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 120, p. 217-225, 1997.

RIECK, J. S.; BELL, A. T. Studies of the Interactions of H₂ and CO with Silica- and Lanthana-Supported Palladium. **Journal of Catalysis**, v.96, p.88-105, 1985.

RIECK, J. S.; BELL, A. T. Studies of the interactions of H₂ and CO with Pd/TiO₂ and TiO₂-promoted Pd/SiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 99, p.262-277, 1986.

RIECK, J. S.; BELL, A. T. The influence of dispersion on interactions of H₂ and CO with Pd/SiO₂. **Journal of Catalysis**, 103, 46-54, 1987.

RYLANDER, P. N. *Organic Synthesis with Noble Metals Catalysts*. New York: Academic Press, 1973.

ROCHFORT, A.; ABON, M.; DELICHÈRE, P.; BERTOLINI, J. C. **Surf. Sci.**, v.294, p. 43, 1993.

ROGEMOND, E.; ESSAYEM, N.; FRETY, R.; PERRICHON, V.; PRIMET, M.; MATHIS, F. Characterization of model three-way catalysts. **Journal of Catalysis**, v.166, p. 229-235, 1997.

SACHTLER, W. M. H.; SANTEM, R. A. Surface composition and selectivity of alloy catalysts. **Adv. Catal.**, v. 26, p. 26-118, 1977.

SAKATA, S.; NAKAI, T.; YAHIRO, H.; SHIOTANI, M. An ESR study on reduction-oxidation properties of copper ions in Cu-Pd-H₃PO₄/SiO₂ catalyst active in direct oxidation of benzene. **Applied Catalysis: General**, v. 165, p. 467-472, 1997

SASAKI, K.; ITO, S.; KUNAI, A. Direct conversion of benzene to phenols under ambient conditions. **Studies in Surface Science and Catalysis, New Developments in Selective Oxidation**, Elsevier Science Publ., v. 55, p-125-131, 1990.

SASAKI, K., KITANO, T.; NAKAI, T., MORI M., ITO, S., NITTA M.; TAKEHIRA, K. Gas phase oxidation of benzene to phenol using Pd/Cu salt catalysts.- effect of counteranion in copper salts. **II World Congress & IV European Workshop Meeting. "New Developments in Selective Oxidation"**. Corberán, V. C.; Bellón, S. V.(eds.), F2.1-F2.8, 1993.

SCHUCHARDT, U.; CRUZ, A. T.; PASSONI, L. C.; COLLINS, C. H. Palladium catalyzes oxidation of benzene to phenol using molecular oxygen. **New Developments in Selective Oxidation II**, Corberán, V. C.; Bellón, S. V. (eds.), Elsevier Sc B. V., 1994.

Referências Bibliográficas

SEPÚLVEDA, J. H.; FÍGOLI, N. S. The influence of calcination temperature on Pd dispersion and hydrogen solubility in Pd/SiO₂. **Applied Surface Science**, v.68, p. 257-264, 1993.

SINFELT, J. H.; YATES, D. J. C., Catalytic hydrogenolysis of ethane over the noble metals of Group VIII. **Journal of Catalysis**, v.8, p.82-90, 1967.

SINFELT, J. H.; CARTER, J. L.; YATES, D. J. C. Catalytic hydrogenolysis and dehydrogenation over copper-nickel alloys. **Journal of Catalysis**, v. 24, p.283-296, 1972

SINFELT, J. H. Catalysis by metals. **Catalysis Review Science Engineering: The P.H. Emmet Award Address**. v. 9, n. 1. P. 147-168, 1974.

SINFELT, J. H. **Bimetallic Catalysts: Discoveries, concepts and applications**. John Wiley & Sons, 1ª ed., 1983.

SINFELT, J. H.; VIA, G. H.; LYTLE, F. W., Application of EXAFS in catalysis. Structure of bimetallic cluster catalysts. **Catal. Rev. Sci. Eng.** v.26, n.1, p.81-140, 1984.

SKODA, F.; ASTIER, M. P.; PAJONK, G. M.; PRIMET, M. **Catal. Lett.**, v. 29, p. 159, 1994.

SOARES NETO, TURÍBIO GOMES. *Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ aplicados à decomposição de hidrazina – Influência dos métodos de preparação*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas: FEQ, 1998. Tese (Doutorado)

SOMA-NOTO, Y.; SACHTLER, M. H. Infrared spectra of carbon monoxide adsorbed on supported palladium and palladium - silver alloys. **Journal of Catalysis**, v. 32, p. 315-324, 1974.

SOMA-NOTO, Y.; SACHTLER, M. H. **Journal of Catalysis**, v. 44, p. 324, 1976.

SUNDARAM, V. S.; MORAES, M. B.; ROGERS, J. D.; KLEIMAN, G. C. X-ray photoemission lineshapes and energies in Pd_xCu_{1-x}. **J. Phys. F. Met. Phys.** , v.11(5), 1151-1157, 1981.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C. Strong metal-support interactions: occurrence among the binary oxides of groups IIa-Vb. **Journal of Catalysis**, v.55, p.29-35, 1978a.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂. **Journal of the American Chemical Society**, v.100:1, p.170-175, 1978b.

Referências Bibliográficas

TOOLENAAR, F. J. C. M.; STOOP, F.; PONEC, V. **Journal of Catalysis**, v.82, p.1, 1983.

TÖRÖK, B.; PÁLINKÓ, I.; MOLNÁR, Á.; BARTÓK, M. Ring enlargement and aromatization of propylcyclobutane over silica-supported Pt, Pd and Rh in hydrogen atmosphere. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 91, p.61-69, 1994.

VAN LANGEVELD, A. D.; HENDRICKX, H. A.C. M.; NIEUWENHUYS, **Thin Solid Films**, v. 109, p. 179, 1983

VANNICE, M. A.; WANG, S-Y.; MOON, S. H. The effect of SMSI (Strong Metal-Supported Interaction) behavior on co adsorption and hydrogenation on Pd catalysts.I. IR Spectra of Adsorbed CO Prior to and during Reaction Conditions. **Journal of Catalysis**, v. 71, p.152-166, 1981.

VIA, G. H.; DRAKE, K. F. Jr.; MEITZNER, G.; LYTLE, F. W.; SINFELT, J. H. **Catalysis Letters**, v.5, p.25, 1990.

WAGSTAFF, N.; PRINS, R. Alloy formation and oxide segregation in Pt-Re/ γ -Al₂O₃ catalysts as investigated by TPR. **Journal of Catalysis**, v. 59, p.434-445, 1979

WANG, S-Y.; MOON, S. H.; VANNICE, M. A. The effect of SMSI (Strong Metal-Supported Interaction) behavior on CO adsorption and hydrogenation on Pd catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 71, p.164-174, 1981

ZHANG, Z.; XU, L.; SACHTLER, W. M. H. Oxidative leaching of Cu atoms from PdCu particles in zeolite Y. **Journal of Catalysis**, v. 131, p. 502-512, 1991.