UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA HIDROGENAÇÃO SELETIVA DO CITRAL SOBRE Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2

AUTOR: FLORENTINO LÁZARO MENDOZA MARÍN

ORIENTADOR: Prof. Dra. ELIZABETE JORDÃO

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

Julho/2000
UNICAMP - CAMPINAS – SÃO PAULO
BRASIL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE 3e
N.º CHAMADA:
TUNICAMP
M523e
V. Ex.
TOMBO BC/ 42898
PROC. 16-278/00
C [ ] D [X]
PREÇO R$ 11,00
DATA 24/10/00
N.º CPD

CM-00147030-0

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

M523e

Mendoza Marín, Florentino Lázaro
Efeito do tratamento térmico na hidrogenação seletiva do citral sobre Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2. / Florentino Lázaro Mendoza Marín.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Elizabete Jordão.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Catalisadores. 3. Aldeidos. 4. Platina. 5. Estanho. 6. Silica. 7. Titânio. 8. Temperatura. I. Jordão, Elizabete. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 28 de Julho do 2000 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

Profa. Dra. Elizabete Jordão
Orientador

Prof. Dr. Renato Sprung

Profa. Dra. Arislete Dantas de Aquino

Esta versão corresponde à redação final da tese de Mestrado em Engenharia Química defendido pelo Engº Florentino Lázaro Mendoza Marín e aprovada pela banca examinadora em 28 de julho do 2000.

Prof. Dra. Elizabete Jordão
Orientador

À minha querida mãe Esther por seu amor, exemplo de vida e conselhos para concluir este trabalho. A todos meus irmãos: Aidee, Juan, Lelis, Reynaldo e ***Donald*** *por seu apoio e dedicação. A Nicolas Cáceres Huambo por sua amizade.*

F.L.M. MARÍN

...dominar ...prática,
...prática,
...prática,
...
perseverança.

SUMÁRIO

Sumário

Resumo

Abstract

Agradecimentos

INTRODUÇÃO 01

Capítulo I REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 06

1.1 Reação de hidrogenação seletiva de citral 08

1.1.1 Efeito de solvente 11

1.1.2 Efeito da pressão de hidrogênio 12

1.2 Influência do agente ativo: Platina 13

1.3 Influência do promotor: estanho 16

1.4 Influência do suporte: sílica e titânia 23

1.5 Influência do tratamento térmico 26

Capítulo II TRATAMENTO E PREPARAÇÃO DE CATALISADORES 32

2.1 Materiais 33

2.2 Tratamento de suportes 33

2.2.1 Sílica gel 33

2.2.2 Óxido de Titânio 35

2.3 Preparação de catalisadores 36

2.3.1 Platina estanho sobre sílica 36

2.3.2 Platina estanho sobre titânia 36

2.4 Tratamento térmico do catalisador 37

2.4.1 Platina estanho sobre sílica 38

2.4.2 Platina estanho sobre titânia 38

Capítulo III CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 39

3.1 Análise dos Elementos via Absorção Atômica(AA) 39

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV) 41

3.3 Difração de Raios-X(XRD) 46

3.4 Análise Termogravimétrica(TGA) 52

3.5 Redução à Temperatura Programada(TPR) 54

3.6 Quimissorção(QUIM) 62

Capítulo IV. TESTES CATALÍTICOS 68

4.1 Reagentes e materiais 68

4.2 Técnica experimental 69

4.3 Análise Cromatográfica 72

4.4 Expressões usadas na apresentação dos resultados 73

4.5 Determinação das condições experimentais 75

4.6 Resultados dos testes catalíticos 75

4.6.1 Efeito do suporte em catalisadores monometálicos à base de Pt ou Sn 76

4.6.2 Efeito do promotor estanho 80

4.6.3 Efeito da temperatura em catalisadores não calcinados 82

4.6.4 Efeito da temperatura de calcinação 85

4.6.5 Efeito da temperatura de redução 90

4.6.6 Efeito do tempo de redução 93

4.6.7 Efeito do tempo de reação 96

Capítulo V. ANÁLISES E DISCUSSÃO DE RESULTADOS 100

CONCLUSÃO 109

SUGESTÕES 112

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 113

RESUMO

O tema deste estudo pertence ao campo da ciência aplicada da Química Fina. Assim pesquisamos um tema de catalise heterogênea, particularmente de hidrogenação seletiva do citral para produção de álcoois insaturados(geraniol e nerol), no processo complexo de três fases: gasosa, líquida e sólida. As condições de reação foram pressão 50 bar, temperatura 126°C, velocidade de agitação 1500 rpm e massa de catalisador 300 mg.

Os catalisadores empregados na reação foram: Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2, com teor metálico de 4,2%Pt e 0,8%Sn. Os catalisadores preparados por co-impregnação tiveram como precursores:$H_2PtCl_6.14H_2O$ e $SnCl_2.4H_2O$. Após a etapa de impregnação os catalisadores foram submetidos a secagem a 120°C/15h, a calcinação em temperaturas de 300°C/3h e 500°C/3h e, redução a 150, 200 e 300°C/6h. Usaram-se diferentes técnicas de caracterização para a determinação do tamanho de grãos do suporte, do tamanho de metais superficiais e segregação superficial de Sn e Pt por efeito da temperatura(MEV); da composição real de Pt(AA); da variação do tamanho de Pt por efeito da temperatura(XRD, QUIM); da diminuição de sítios ativos por efeito da temperatura(QUIM); da formação de produtos e subprodutos após preparação(TGA, TPR, XRD); da perda de massa dos catalisadores(TGA) e do perfil de temperatura de redução dos metais(TPR).

Os catalisadores submetidos à influência do tratamento térmico, após 2 horas de reação, em catalisadores não calcinados mostraram alta atividade, conversão de 100% constante e seletividade aos álcoois insaturados aumentando com a temperatura de redução. Com o aumento da temperatura de calcinação nos catalisadores Pt-Sn/SiO_2 obteve-se atividade alta, conversão de 100% constante e seletividades que aumentam até 79% e nos catalisadores Pt-Sn/TiO_2 obteve-se uma atividade alta, diminuição da conversão e aumento da seletividade até 96%. O efeito da temperatura de redução em catalisadores Pt-Sn/SiO_2 mostrou atividade variável, conversão de 100% constante e seletividade que aumenta levemente a partir de um ponto, já em catalisadores Pt-Sn/TiO_2 verificou-se atividade e conversão constantes e seletividades que diminuem a partir de um máximo. Os resultados foram associados ao tamanho da partícula da fase metálica (Pt) obtido por efeito dos tratamentos térmicos empregados.

Palavra chave: citral, hidrogenação, Pt-Sn, tratamento térmico.

ABSTRACT

The theme of these study concern to the applied science field of Fine Chemistry. Thus, we investigate a heterogeneous catalysis theme, particularly of selective hydrogenation of citral for production of unsaturated alcohols (geraniol and nerol), in complex process of three phases: gaseous, liquid and solid. The reaction conditions were pressure 50 bar, temperature 126°C, stirring speed 1500 rpm and mass of catalysts 300 mg.

The used catalysts in the reaction were: Pt-Sn/SiO_2 and Pt-Sn/TiO_2, with metallic contents of 4,2%Pt and 0,8%Sn. The prepared catalysts by co-impregnation had used how precursors: $H_2PtCl_6.14H_2O$ and $SnCl_2.4H_2O$. After impregnation, the catalysts were submitted to drying of 120°C/15h, the calcination temperature of 300°C/3h and 500°C/3h and reduction at 150, 200 and 300°C/6h. Used them different techniques of characterization for determination of the size support grain, the size superficial metals and superficial segregation of Sn and Pt by temperature effect(MEV); the real composition of Pt(AA); the size variation of Pt by temperature effect(XRD, QUIM); the reduction of active sites by temperature effect (QUIM); the formation of products and sub-products after preparation (TGA,TPR,XRD); the mass loss catalysts(TGA) and the temperature reduction profile of the metals(TPR).

The submitted catalysts to the thermal treatment influence after 2 hours of reaction, in catalysts not calcined carried to high activity, 100% constant conversion and selectivity to unsaturated alcohol that increase with reduction temperature. With the increase of calcination temperature in the catalysts Pt-Sn/SiO_2 obtained them a high activity, 100% constant conversion, and increase selectivity up to 79% and in the catalysts Pt-Sn/TiO_2 obtained them a high activity, decrease conversion and increase selectivity up to 96%. The reduction temperature effect in catalysts Pt-Sn/SiO_2 showed them variable activity, 100% constant conversion and lightly increase selectivity of a point, already in catalysts Pt-Sn/TiO_2 verified them the constant activity e conversion and decrease selectivity to begin of a maximum. The resulting obtained were associated to the particle size of the phase metallic (Pt) by effect of the thermal treatment used.

Word keys: Citral, hydrogenation, Pt-Sn, thermal treatment.

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. **Elizabete Jordão** pela orientação deste trabalho, sobretudo pela amizade e compreensão e, por todas as facilidades oferecidas no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, LDPC – UNICAMP;
- Ao Prof. Dr. **Renato Sprung** pela participação na banca examinadora;
- À Profa. Dra. **Arislete Dantas de Aquino** pela participação na banca examinadora;
- À Profa. Dra. **Maria Helena Andrade Santana**, ao Prof. Dr. **João Alexandre F.R. Pereira** e à Profa. Dra. **Ana Maria Frattini Fileti**, por dar-me a oportunidade de realizar o curso de mestrado e à **UNICAMP**;
- A todo o pessoal do Laboratorio LDPC-UNICAMP, pela atenção e o serviço;
- Ao Prof. Dr. **Gustavo Paim Valença**, pelas análises de Difração de Raios-X e Quimissorção no Laboratorio de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP;
- À Profa. Dra. **Iris Torriani** pelas valiosas experiências em XRD, UNICAMP;
- À Profa. Dra. **Jacinta Enzweiler**, pelas análises de Absorção Atômica, Laboratório Geoquímico do Instituto de Geociências, UNICAMP;
- Ao Prof. Dr. **Bernardino**, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, Laboratório Multiusuário de Geociências, UNICAMP;
- Ao pessoal do centro de computação do DESQ/FEQ, UNICAMP, por sua ajuda e paciência;
- À **Regina M. Thomaz Pagani**, por sua compreensão, SAE e CGPM, UNICAMP, pelo apoio oferecido;
- A CAPES pela bolsa de estudo para concluir a presente tese;
- Ao Wilber Pinarez G. e Miguel Arapa D. pelas cartas de recomendação. À Meriluz Masco A. por seus conselhos. Ao Juan Jose Lovón Q. e Pascual Figueroa por sua amizade. Ao Rigoberto Morales e Erly A. Guillen M. por sua compreensão. Ao Mário Torres, à Lecsi Romero e a todos meus amigos de futebol da moradia. Ao Arlan Lucas S. e Antonio César Teixeira por sua atenção.

A **Deus**, a minha pátria do Perú e família, e a todas as pessoas pelo apoio, colaboração, atenção, dedicação, que de algum modo contribuíram para realização deste trabalho, muito obrigado. Que a bondade de Deus os abençoe (Mateus 7.7-12).

F. L. M. MARÍN

INTRODUÇÃO

Os estudos pioneiros sobre a hidrogenação seletiva de citral datam de 1898. Após SABATIER(1902) ter verificado que alguns catalisadores metálicos são capazes de ativar a hidrogenação das ligações dupla e tripla de compostos orgânicos em fase gasosa sob pressão atmosférica, IPATIEFF(1906) publicou seu primeiro trabalho sobre a hidrogenação catalítica de compostos orgânicos sob alta pressão em fase líquida, usando Fe como catalisador a temperaturas inferiores a 450 °C. Deu-se início à técnica de hidrogenação em fase líquida, ocasionando várias descobertas e aplicações industriais importantes como a hidrogenação dos aldeídos insaturados, a hidrogenação de açúcares, a hidrodecloração regioseletiva de compostos aromáticos policlorados, etc. Os trabalhos de ADAMS e GARVEY (1926) deram suporte às pesquisas subseqüentes no campo da catálise heterogênea; eles empregaram catalisadores platínicos em presença de sais de ferro e/ou zinco e concluíram que esses sais promovem a redução do citral e impedem as subseqüentes reduções de geraniol e nerol.

Existem alguns outros resultados de pesquisas que aportaram ao campo da hidrogenação seletiva de citral, por diferentes assuntos: sobre a influência dos parâmetros da rede cristalina de 4,6 a 3,9 Å na atividade especifica(SOKOL'SKII, 1964 e SIEGEL, 1966); sobre a redução preferencial segundo a energia de ativação ou ligação do grupo carbonila(C=O, 716 KJ/mol) e do grupo olefinico (C=C, 616 KJ/mol, PAULING, 1967 e PONEC V.,1997); sobre a influência de isômeros cis e trans na atividade catalítica (RYLANDER, 1970); sobre a influência da natureza do catalisador, solventes e condições de reação na seletividade a citronelol(SOKOL'SKII *et al.*,1978 e COURT *et al.*,1990); sobre a adsorção do hidrogênio na superficie dos metais, que se revela de várias formas: associativa, dissociativa, ativada ou não ativada(NORSKOV *et al.*,1981); sobre a hidrogenação em fase líquida como um processo complexo em um sistema trifásico (CERVENY e RUZICKA, 1983); sobre a capacidade dos metais de transição de ativar o hidrogênio por meio dos elétrons-d não emparelhados que têm uma função de ligar a

molécula do adsorvente à superfície de um estado precursor pré-adsorvido ao estado final fortemente adsorvido (BOND, 1987), etc.

Na indústria da química fina é necessário realizar uma semi-hidrogenação de compostos orgânicos poli-insaturados(citral), na formação seletiva de álcoois alílicos (geraniol e nerol). Os produtos mais importantes, os álcoois alílicos, têm diferentes aplicações em química fina, na produção de moléculas com funções químicas muito específicas: 1) Indústria de Flavorizantes, 2) Indústria de bebidas, 3) Produtos medicinais e farmacêuticos, 4) Síntese de Fragrâncias, 5) Detergentes, 6) Perfumaria (para atribuir um particular frescor às fragrâncias cítricas e florais, cosméticos), 7) Indústria de Polímeros fotosensíveis, 8) Revestimentos químicos resistentes, 9) Indústria de alimentos (síntese de vit.A, acentuar notas cítricas). KWAN *et al.*(1992) pesquisou o desenvolvimento de princípios ativos para a *cura de tumor maligno* por meio do geraniol, o câncer de fígado, obtendo como resultado uma significativa redução da taxa de crescimento de células humanas cancerosas do fígado; BURKE *et al.* (1997) aplicou ao câncer de pâncreas, com iguais resultados. KIM *et al.*(1995) analisou o geraniol na *ação antibactericida* contra *Salmonella typhimurium,* uma bactéria patogênica causadora de infeções alimentares.

Estas aplicações da química fina envolvem processos de pequena produção, na ordem de poucas toneladas/ano, com alto custo de produção. Os álcoois α ,β-insaturados formam, portanto, uma importante classe de compostos orgânicos de uso na química fina. Por isto, a semi-hidrogenação seletiva dos compostos carbonílicos α ,β-insaturados a seus álcoois correspondentes é de uma enorme relevância industrial. Uma pesquisa conclusiva será desenvolvida quando for obtido um catalisador ativo, seletivo, estável e mecanicamente resistente. Além disso, uma tecnologia reprodutível, controlável e ótima em todas suas variáveis e da ciência catalítica obter o catalisador com propriedades catalíticas requeridas.

Os álcoois α ,β-insaturados são produtos de difícil acesso e dispendiosos. Alguns, como por exemplo o geraniol, são extraídos de produtos vegetais de palmarosa com 70-85% de pureza (KURT et al.,1985) ou óleo de limão (75-85%) (POUCHER, 1991); outros são preparados por hidrogenação seletiva direta dos aldeídos correspondentes e hidrogenação indireta. Neste último caso, a reação é classicamente realizada por meio de um redutor químico, como por exemplo o isopropilato de alumínio (reação de

(MEERWEIN-PONDORF-VERLEY) e hidretos metálicos. Por outro lado, estes reativos químicos são produtos dispendiosos e dificilmente recicláveis.

A hidrogenação direta dos aldeídos α ,β-insaturados a seus álcoois correspondentes por catálise heterogênea é uma via alternativa mais econômica. A seletividade dessa reação depende da adição de hidrogênio em uma determinada posição do sistema conjugado, a qual se processa em diferentes etapas, podendo produzir: o álcool insaturado, o aldeído insaturado e o enol, que isomeriza a aldeído saturado; hidrogenações subseqüentes podem produzir ainda o álcool saturado e o hidrocarboneto correspondente, embora a ocorrência deste último, pela hidrogenólise de ligações C-O, não seja freqüente. Para tanto, é preciso dispor de catalisadores ativos a baixa temperatura, tendo em vista que os produtos são relativamente instáveis, de modo que se possa hidrogenar a função carbonila sem contudo atingir o restante da molécula. Obter álcoois insaturados através da hidrogenação de carbonilas é uma etapa difícil de ser atingida pois, sobre a maioria dos metais platínicos, a hidrogenação da ligação olefínica é favorecida termodinamicamente.

A principal dificuldade é em que nos aldeídos α ,β-etilênicos, os efeitos eletrônicos devido às duplas conjugadas modificam as reatividades das funções C=C e C=O, consideradas isoladamente. Acontece que, sob condições de reação moderadas em presença de (Pd, Pt e Ni), a dupla ligação etilênica é mais facilmente hidrogenada do que a ligação carbonílica. Por isto torna-se imperioso desenvolver sistemas catalíticos, otimizando todas as variáveis que afetam a seletividade, quando se pretende produzir álcoois α ,β-insaturados. Alguns fatores que podem afetar a seletividade a álcoois insaturados são: natureza do metal e do suporte, condições de preparação, solvente empregado, a adição de promotores, tratamento térmico, etc.

O citral é um membro da família dos aldeídos α ,β-insaturados, uma mistura de dois isômeros citral a (*cis*, geranial) e citral b (*trans*, neral), que apresenta três tipos de insaturações:1) Uma função aldeídica (grupo carbonila), 2) Uma dupla ligação conjugada(olefina conjugada) e 3) Uma dupla ligação isolada (olefina isolada). Esta característica torna as sínteses a partir desta molécula complexa muito difíceis, devido a uma vasta gama de produtos oriundos de reações paralelas e consecutivas possíveis, o que leva a uma laboriosa e complexa etapa de separação dos produtos obtidos. Desta maneira, o desenvolvimento de um sistema catalítico heterogêneo seletivo vem em direção a

solucionar ou minimizar estes problemas, através de catalisadores sólidos de fácil separação e dotados de alta seletividade ao produto requerido.

Encontrar um sistema catalítico seletivo para estas reações é uma tarefa complexa, visto que muitos catalisadores reduzem preferencialmente a ligação dupla C=C (olefínica) em vez da ligação C=O (carbonílica), apresentando com isto uma baixa seletividade a álcoois insaturados. Conforme o sítio de hidrogenação, na primeira etapa da reação é possível obter, a partir de cada isômero, três diferentes produtos: *cis* ou *trans* 3,7-dimetil 2-octenal, nerol ou geraniol (a partir do isômero *cis* ou *trans*) e citronelal. Estes produtos podem ainda sofrer hidrogenação, o que segundo a literatura é um esquema complexo.

O cinamaldeído é considerado um composto modelo da classe dos aldeídos α,β etilênicos e o estudo da sua hidrogenação tem sido objeto de numerosos trabalhos. SILVA *et al.* (1997) conseguiram um avanço considerável no desenvolvimento de catalisadores para a hidrogenação do cinamaldeido a álcool cinâmico, ao mostrarem que a reatividade e seletividade do catalisador clássico Pt/Carvão são consideravelmente melhoradas com a adição de Fe ao catalisador e a alteração do suporte para TiO_2, um óxido semicondutor capaz de gerar um acentuado efeito SMSI. Estes autores puderam demonstrar a influência das condições de ativação sobre esse desempenho e concluíram que, além do efeito sinergético do Fe, uma explicação plausível para o efeito do suporte TiO_2 seria : Primeiro, para os catalisadores Pt/TiO_2 e $Pt\text{-}Fe/TiO_2$ reduzidos a baixa temperatura, ocorreria a redução do suporte pela Pt com formação de centros TiO_X na interface $Pt\text{-}TiO_2$, centros estes que associados à Pt seriam responsáveis pela quimissorção preferencial do grupo CO e sua hidrogenação a COH. Segundo, para redução a temperatura mais elevada (cerca de $400^{o}C$) haveria por outro lado uma migração da titânia para a superfície da Pt tornando os sítios metálicos inacessíveis e desativando o catalisador.

Na hidrogenação do citral aos álcoois insaturados, por sua vez, o sistema catalítico mais freqüentemente estudado tem sido o $Rh\text{-}Sn/SiO_2$. Catalisadores monometálicos à base de Rh, suportados em SiO_2, mostraram-se não seletivos para esta hidrogenação (DIDDILON et al,1991). A adição de Sn a catalisadores de Rh ou Ru melhorou sensivelmente a seletividade a geraniol e nerol (DIDDILON *et al.*, 1991) em catalisadores preparados por via organometálica. Na literatura, um dos poucos trabalhos encontrados relatando a preparação de catalisadores $Rh\text{-}Sn/SiO_2$ por outros métodos foi o de LOBÃO *et al.* (1997) e de NISHIYAMA *et al.*(1997) que, após diferentes tratamentos térmicos

aplicados ao catalisador Rh-Sn/SiO_2 preparado por co-impregnação, concluíram que a calcinação (500°C/3h), anterior à redução (300°C/1h), melhora sensivelmente a atividade, embora todos os tratamentos térmicos conduzam a uma seletividade aos álcoois insaturados de cerca de 95%.

Da literatura aprende-se que um sistema catalítico adequado para estas reações é fortemente influenciado pelas condições de preparação, pela presença de aditivos em percentagens adequadas e pelo tipo de suporte empregado. Em função das experiências realizadas Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos(LDPC), DESQ/FEQ-UNICAMP, envolvendo a hidrogenação de aldeídos α ,β-insaturados em fase líquida, sobre catalisadores à base de Pt, Rh e Ru, estudamos a adição de Sn à Pt, sob diferentes condições durante o tratamento térmico e na presença de dois suportes diferentes: SiO_2 e TiO_2. Estes catalisadores serão empregados na reação de hidrogenação seletiva de citral a geraniol e nerol.

Pela importância da reação de hidrogenação de citral aos álcoois insaturados, o presente trabalho tem por objetivo discutir a influência do tratamento térmico no comportamento de catalisadores Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2 na seletividade da reação de hidrogenação do citral. Para tanto serão preparados catalisadores Pt-Sn/SiO_2 (4,2%Pt-0,8%Sn - p/p) pelo técnica de co-impregnação e desenvolvidos os seguintes objetivos específicos:

1) Tratar suportes e preparar catalisadores com carga metálica de 4,2%Pt e 0,8%Sn p/p;

2) Caracterizar os catalisadores por meio de técnicas de Análise de Elementos via Absorção Atômica(AA), Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV), Difração de Raios-X(XRD), Análise Termogravimétrica(TGA), Redução à Temperatura Programada(TPR) e Quimissorção(QUIM);

3) Avaliar o efeito do tratamento térmico em catalisadores não calcinados(CNC) e catalisadores calcinados(CC);

4) Calcular a atividade, a conversão e a seletividade da reação catalítica de hidrogenação seletiva de citral aos álcoois alílicos(geraniol e nerol);

5) Comparar o desempenho dos catalisadores Pt-Sn/SiO_2 ou Pt-Sn/TiO_2 na hidrogenação de citral a álcoois insaturados.

F.L.M. MARÍN.

CAPITULO I

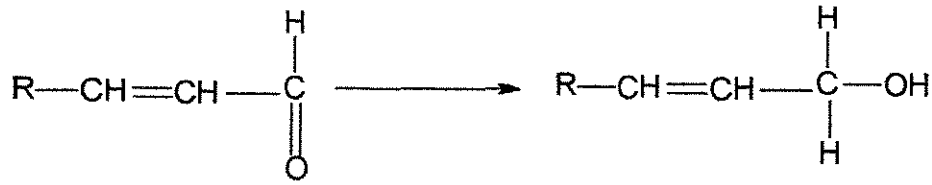
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A hidrogenação seletiva de citral, em mais de 100 anos de pesquisa alcançou muitos resultados, alguns dos quais são transcritos abaixo:

- O citral que é uma molécula polifuncional, estruturalmente insensível para diferentes tamanhos de partícula de Pt por causa da rotação livre através de sua ligação C_4-C_5, facilitando a adsorção de C_2=C_3. O citral possui um grupo metil que gera um impedimento estérico na adsorção superficial. No citral a hidrogenação da dupla olefínica isolada é suprimida pela adição de estanho de caráter ácido ou catiônico;
- O hidrogênio se comporta como hidreto, próton ou átomo, na quimissorção nucleofilica sobre Pt no sistema reacional;
- Comportamento de diferentes tipos de catalisadores mono e bimetálicos, suportados e não suportados, preparados por diferentes técnicas;
- Efeito da adição de promotores que geram a polarização do grupo carbonila, por seu caráter eletrofílico na seletividade e na atividade;
- A atividade do agente ativo como metais de transição ou metais nobres;
- O efeito de suportes porosos, não porosos, ácidos ou básicos;
- Efeito de solventes polares e apolares.

Foram estudadas diversas variáveis como: a presença de promotores, tipos de precursores, suportes, tratamento térmico, etc., cujos efeitos são percebidos na atividade e seletividade aos álcoois insaturados. Todos esses estudos foram conduzidos com o objetivo de evitar, suprimir ou minimizar reações indesejadas; obter o produto desejado e desenvolver um sistema catalítico seletivo capaz de melhorar o rendimento em produtos derivados da hidrogenação do grupo carbonila. A finalidade tecnológica é de reproduzir, controlar e otimizar todas suas variáveis do catalisador e da ciência catalítica produzir um catalisador com propriedades catalíticas requeridas.

Em geral, a Hidrogenação Seletiva dos aldeídos α ,β- insaturados a álcoois α ,β-insaturados constitui um grupo de reações do tipo:



Aldeídos α,β-insaturados Álcool α,β-insaturados

Figura 1.1 Reação geral de hidrogenação seletiva dos aldeídos α,β-insaturados.

Como exemplo desta classe de reações, a acroleína, apresentada na Figura 1.2, caracteriza-se como o aldeído α,β-insaturado mais difícil de hidrogenar seletivamente ao correspondente álcool alílico. Esta característica se deve muito possivelmente à facilidade de adsorção da dupla olefínica, devido à sua menor força de ligação e ainda pela inexistência de qualquer impedimento estérico que desfavoreça esta forma de adsorção.

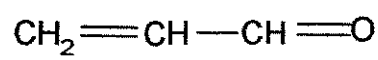


Figura 1.2 Fórmula estrutural da Acroleína.

O mecanismo da reação catalítica envolve a adsorção transitória de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e a dessorção dos produtos. Algumas teorias que explicam esses comportamentos são: *Teoria Física Geométrica*, que procura explicar a catálise com base na correspondência entre a configuração geométrica dos centros ativos e a configuração dos átomos nos reagentes, *Teoria Física Eletrónica*, que procura relacionar a atividade catalítica com as propriedades eletrônicas do catalisador e *Teoria Química*, que visualiza o catalisador como intermediário que forma com os reagentes um complexo de superfície instável e transitório, o qual por decomposição origina os produtos e regenera o catalisador.

Na revisão bibliográfica foram abordados os temas seguintes:

1) Reação de Hidrogenação do citral;
2) Influência do agente ativo platina;
3) Influência do promotor estanho;
4) Influência do suporte sílica e titânia;

5) Tratamento térmico do catalisador.

1.1 REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DO CITRAL

A reação de hidrogenação seletiva do citral aos álcoois alílicos pode ser otimizada empregando-se solventes apolares (RAJADHYAKSHA e KARMA, 1986), que interagem com a superfície do metal facilitando a adsorção do citral (MERCADANTE, et al.,1996) e aumentando a velocidade de reação(ARAMENDIA et al.,1997), bem como o emprego de catalisadores bimetálicos (RICHARD, 1989; GIROIR-FENDLER, 1990 e MARINELLI, 1995).

O citral é adsorvido de diferentes formas devido aos diferentes níveis de intensidade da liga com a superfície metálica do catalisador (SOMORJAI, 1995). O citral pode ser adsorvido via seu átomo de oxigênio, dupla olefínica conjugada ou via terceiro carbono; o citral é hidrogenado por adsorção competitiva de grupos C=C e C=O (DELBEQ e SAUTET, 1995); o citral é estruturalmente insensível devido ao ligação C_4-C_5 que facilita a adsorção da ligação C_2=C_3 para diferentes tamanhos de partícula (Pt) (ARAMENDIA et al.,1997); a reatividade nos grupos carbonílicos e olefínicos está relacionada à sua energia de ativação (PONEC, 1997); o emprego de altas pressões evita a formação de produtos secundários (HUBAUT, 1992).

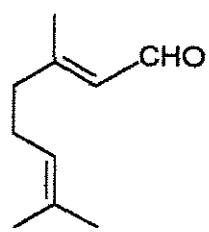
A hidrogenação do grupo C=O ocorre nos sítios defeituosos de Ti^{2+} ou Ti^{3+} da interface metal-suporte a elevadas temperaturas de redução (VANNICE et al., 1989). A hidrogenação do grupo C=O ocorre por migração de espécies sub-óxidas TiO_x para a superfície metálica de Pt (COQ et al., 1993b). A hidrogenação pelo tamanho de partículas de platina ao grupo C=C se dá nas partículas de Pt menores de quinas e arestas, e do C=O por partículas maiores de planos Pt(111), mas quando o tempo de redução é longo a interface metal-TiO_x e os planos Pt(111) favorecem a hidrogenação do grupo C=O (ENGLISCH et al., 1997). Sendo assim, a atividade e seletividade do sistema catalítico dependem do desenvolvimento do catalisador (adição de promotor estanho, tratamento térmico, etc.) e do número de átomos de carbono do aldeído insaturado para evitar, suprimir ou diminuir a produção de produtos primários, secundários e terceiros não desejados.

RICHARD(1989), GIROIR-FENDLER(1990) e MARINELLI(1995) estudaram a reação sobre catalisadores com metais de transição, que por si só, em geral, não possuem a propriedade de influir na reatividade, são pouco efetivos na obtenção de álcoois

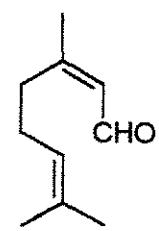
insaturados, mas podem influir no tamanho da partícula do catalisador, na interação adsorbato-adsorvente, no uso de promotores e na presença de grupos metilicos na molécula do substrato que geram efeitos estéricos.

SOMORJAI(1995) e PONEC(1997) consideram que as moléculas insaturadas do substrato são adsorvidas sob diversas formas devido aos diferentes níveis de intensidade da força de ligação entre os diversos segmentos das moléculas e a superfície do metal catalítico. Segundo PONEC(1997) o substrato é adsorvido na superfície metálica via seu átomo de oxigênio, e via sua dupla ligação olefinica conjugada ou o terceiro átomo de carbono da molécula.

O Citral (3,7-Dimetil-2,6-Octadienal) é um membro da família dos aldeídos α,β insaturados e que apresenta três tipos de insaturação: uma função aldeica, um dupla ligação conjugada e uma dupla ligação isolada. Também apresenta dois isômeros: geranial (citral a, cis) com 61% e neral(citral b, trans) com 36%, conforme mostra-se na Figura 1.3.



Citral a(trans); geranial



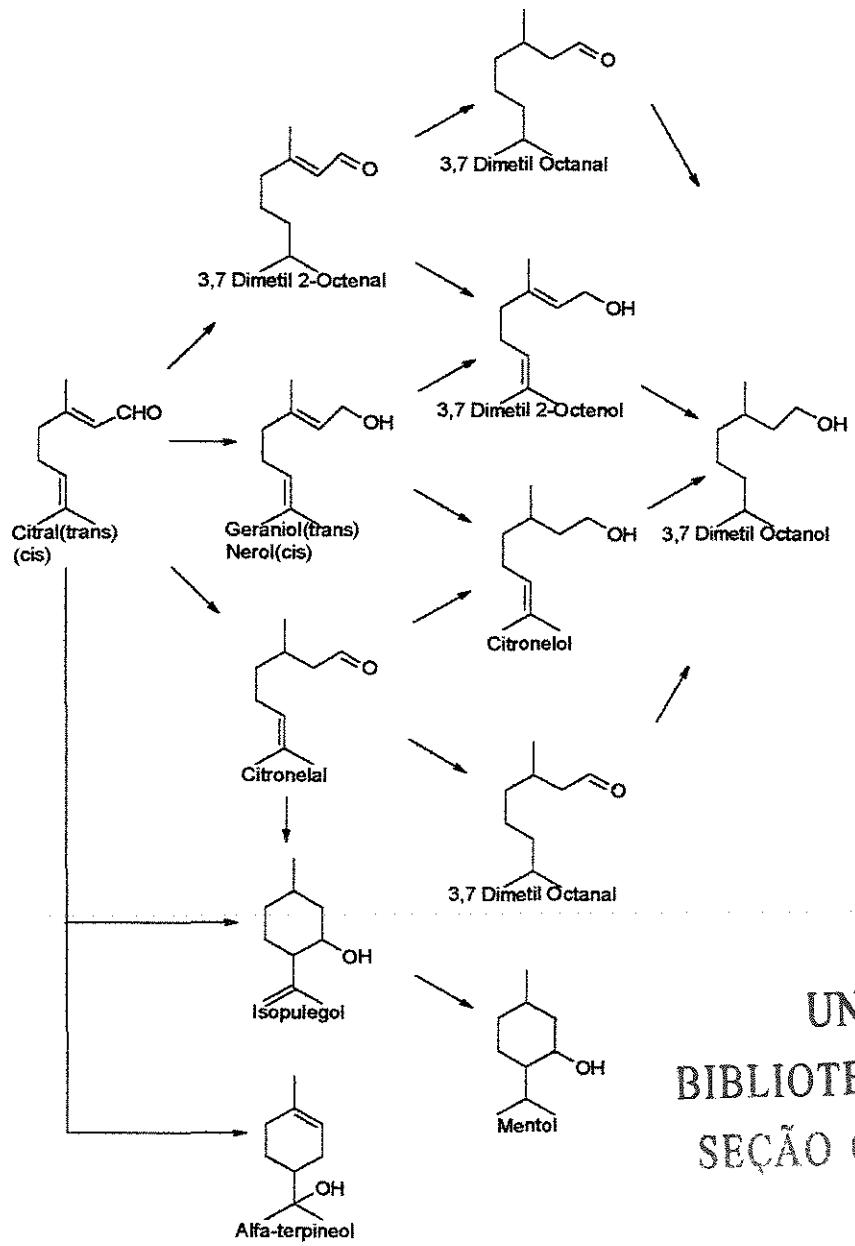
Citral b(cis); neral

Figura 1.3 Isômeros de citral.

PONEC (1997) determinou que termodinamicamente a ligação carbonílica (maior energia de ligação 712 kJ/mol) é sempre mais dificilmente hidrogenada do que a ligação olefinica isolada. A ligação olefinica conjugada (de 612 kJ/mol), por sua vez, encontra-se em um estado intermediário de reatividade.

O esquema apresentado na Figura 1.4 é um Esquema Geral das diversas reações alifáticas possíveis na hidrogenação do Citral. Ele apresenta-se como um esquema complexo de reações simples e múltiplas em série, paralelo competitivos, paralelo-simultâneos e mistas, que exemplificam a necessidade do desenvolvimento de um sistema seletivo onde possam ser evitadas, suprimidas ou minimizadas, uma série de reações indesejadas.

A hidrogenação seletiva de citral em fase líquida, acontece sobre diferentes variáveis e parâmetros: concentração de reagente, temperatura e pressão de reação, desenvolvimento do catalisador (método de preparação, efeito do suporte, tratamento térmico, etc.), natureza do solvente, tipo de reator, fluxo de fluido, fluxo de energia, etc. Em geral, as condições de reação exercem um maior efeito sobre as velocidades de reação do que sobre a conversão e seletividade.



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Figura 1.4 Esquema Geral de Reação de Hidrogenação de citral.

1.1.1 Efeito de solvente

O *solvente* interfere em aspectos como controlar o desenvolvimento da reação, favorecer a adsorção, manter a superfície do catalisador isenta de impurezas, dissipar o calor. Sobre as etapas de transferência de massa, o solvente certamente terá grande influência. Assim também, o solvente facilita o estudo da cinética da reação, a taxa de colisão das moléculas de substrato com a superfície do catalisador, solubilidade de hidrogênio, variação da composição do substrato e de produtos reduzidos.

As *etapas da reação* de hidrogenação seletiva de citral, em sistema trifásicos, considerando que a superfície do agente ativo (Pt) ou sítios ativos são não porosos, pode ser dividida em: difusão da mistura reacional em direção à superfície do catalisador, quimissorção dos reagentes (H_2 e citral), reação sobre a superfície do catalisador, dessorção dos produtos produzidos e difusão dos produtos reduzidos no meio reacional.

SOKOL'SKII *et al.*(1979) empregando catalisadores `a base de níquel e cromo na reação de hidrogenação de citral, afirmam que quando se emprega etanol e propanol como solvente, a seletividade a citronelol diminui, conforme aumenta o número de carbono da molécula de álcool, devido a um bloqueio físico da superfície por parte da molécula de álcool que não participa do processo de adsorção, mas impede a adsorção de outras moléculas orgânicas.

RAJADHYAKSHA e KARWA(1986) estudaram a utilização de diferentes solventes em reações de hidrogenação em fase líquida onde teriam as funções de dissolver reagentes e produtos sólidos, propiciar um controle térmico do meio reacional em reações exotérmicas, manter a superfície do sólido catalítico isenta de impurezas, variar a taxa de reação, variar a seletividade(se a mesma não for limitada por fenômenos difusionais), solubilizar o hidrogênio do meio reacional. A adsorção competitiva do solvente nos sítios catalíticos e a interação intermolecular entre as moléculas do solvente e as do reagente são outros aspectos a considerar. Também observaram que a variação na constante dielétrica do solvente tem efeito na energia de ativação, na temperatura de redução do substrato e na taxa de redução. Os autores concluíram que solventes apolares conduzem a uma maior taxa de redução.

GARGANO *et al.*(1990) empregando catalisadores Cu/Al_2O_3 na hidrogenação de aldeídos insaturados, observaram a transferência de hidrogênio de um grupo alcóolico para

as ligações olefínicas e carbonílicas, onde o doador de hidrogênio pode ser o solvente como produto reduzido, competindo com o hidrogênio molecular.

GALVAGNO *et al.*(1993 a) observaram a formação de acetal (citronelal e 3,7-dimetil-octanal) quando foi empregado etanol como solvente.

NERI *et al.*(1994) empregando catalisadores Ru/SiO_2 na reação de hidrogenação de citral, observaram que grandes quantidades de acetal (citronelal e 3,7-dimetil-octanal) foram formadas por reações entre o etanol(empregado como solvente) e o citronelal. Quando o solvente empregado foi o ciclohexano, não houve formação de acetais, e apenas isopulegol foi formado, através da isomerização do citronelal.

MERCADANTE *et al.*(1996) concluíram que a adsorção do substrato na superfície do metal dá-se quando o solvente interage com a superfície do metal. Também foi observado que com grandes tamanhos de partículas metálicas(15-270Å, QUIM), melhora a seletividade aos álcoois insaturados(geraniol e nerol).

ARAMENDIA *et al.*(1997) publicaram estudos da hidrogenação de citral sobre catalisadores à base de paládio, onde concluíram que os solventes com baixos valores de constante dielétrica(dioxano e ciclohexano), conduzem a maiores velocidades de reação e quando o solvente é mais polar (metanal) a velocidade de reação diminui.

1.1.2 Efeito da Pressão de Hidrogênio

O emprego de altas pressões na hidrogenação seletiva do citral evita a formação de produtos secundários provenientes de aldeídos saturados e álcoois insaturados, ajuda à conversão completa de citral a geraniol e nerol, mas também favorece a hidrogenação de citronelal a citronelol.

SOKOL'SKII et al.(1981) mostrou que o aumento na pressão de hidrogênio, diminui a produção de álcool crotílico, mas produz uma alta seletividade aos álcoois insaturados na reação de hidrogenação do crotonaldeído.

HUBAUT(1992) verificou que na reação de hidrogenação de citral em catalisadores à base de óxido misto de Cromo-Cobre, a fraca seletividade à hidrogenação da C=O deveu-se à existência de uma reação competitiva pelos sítios ativos de adsorção entre o álcool alílico produzido(geraniol-nerol) e o reagente inicial(citral). Ao estudar o efeito da pressão, demostrou que a carbonila não é capaz de reagir em baixas pressões para produzir

álcool alílico, mas pode isomerizar formando citronelal. À pressão de 1 atmosfera(0,1 MPa) a velocidade de consumo de ambos, citral e nerol, é aproximadamente igual, embora o primeiro seja mais reativo. Em pressões superiores à pressão atmosférica(0,2 e 1,0 MPa), o citral foi hidrogenado preferencialmente havendo formação adicional do álcool insaturado que, após algum tempo de reação, passa a competir pelos sítios de adsorção e sofre redução a álcool saturado(citronelol). HUBAUT(1992) notou ainda que os produtos primários da hidrogenação do Citral, como o citronelal e o geraniol são capazes de competir pelos sítios ativos com o reagente inicial, porém, o Citral é mais fortemente adsorvido. Assim, altas pressões favorecem sua hidrogenação em detrimento da formação de produtos secundários oriundos. A alta pressão também favorece a hidrogenação do Citronelal a Citronelol.

ARAMENDIA *et al.*(1997), em catalisadores Pd/SiO_2 concordam com HUBAUT (1992) que o emprego de baixas pressões de reação conduz a elevada seletividade a citronelal.

1.2 INFLUÊNCIA DO AGENTE ATIVO: PLATINA

O catalisador acelera ou diminui a formação de produtos de uma espécie particular de produtos, mudando somente a velocidade da reação, sem afetar o equilíbrio. Entretanto o *agente ativo* é um material que cumpre várias funções, entre elas a formação de compostos intermediários; a influência sobre uma velocidade de reação rápida, intermediaria ou lenta; a influência na formação de centros ativos; a possibilidade de adsorção química forte, intermediária ou fraca; etc.

Os *metais de transição* do grupo VIII-B da tabela periódica formam a classe mais ativa de catalisadores para reações de hidrogenação de compostos orgânicos. A *atividade catalítica* dos metais nobres (Au, Ag, Pt, Ru, Pd, Os, Ir, etc.), em geral, é de 100 a 1000 vezes maior do que a dos metais comuns em muitas reações. Uma das mais importantes *funções* dos metais de transição do Grupo VIII-B em reações catalíticas é atomizar moléculas diatômicas. Dentre as moléculas diatômicas mais usuais, o H_2 é a de maior energia de ligação. A força de ligação do H_2 com o metal de transição superficial favorece termodinamicamente a atomização e a liberação de átomos para reações com outras moléculas, então a hidrogenação da ligação olefinica, da ligação carbonilico e do grupo conjugado pode ocorrer por meio de sucessivas adições das diferentes formas de hidrogênio: de um átomo($H^{\bullet}$, de um próton(H^{+}) e de um hidreto(H^{-}).

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

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

PAK *et al.*(1980) estudaram a hidrogenação do citral a citronelol em presença de metais platínicos não suportados (platina, paládio, níquel e ródio), em meio alcoólico, na faixa de pressão de 2 a 10 MPa. Constataram que a seletividade a citronelol obedeceu à seguinte ordem: Rh>Ni>Pt>Pd, de forma que a ativação da C=O foi determinada pela capacidade do metal em formar ligações σ.

AMUNDSEN et al.(1982) observaram que a platina finamente dividida pode ser oxidada a óxido de platina a 500°C em presença de oxigênio e sob pressão, com um potencial redox de −1,2 eV. O ponto de fusão de PtO: 450°C, PtO_2: 450°C, sendo os mais comuns. Os óxidos de platina menos definidos são Pt_3O_4, Pt_2O_3 e PtO_3. A reação expontânea ocorre com um potencial redox de 1,2 eV a 25°C.

BECCAT *et al.*(1990) compararam a hidrogenação do crotonaldeído e do prenal (metil crotonaldeído) sobre as fases de Pt(111) e concluíram que, na presença do grupo metílico, a hidrogenação da ligação olefínica diminuiu uma ordem de grandeza, enquanto que a hidrogenação da carbonila não sofreu alteração.

COQ *et al.*(1993 b), KASPAR *et al.*(1994) e SATAGOPAN *et al.*(1994) demostraram que os metais platínicos, suportados ou não, apresentam seletividades específicas aos álcoois insaturados: Ir e Os, os mais seletivos; Pt, Ru e Co com moderadas seletividades e Pd, Rh e Ni não seletivos.

DELBEQ e SAUTET (1995), nas hidrogenações do aldeído cinâmico, acroleína, crotonaldeído e prenal sobre superfícies de Pt e Pd, mostraram nos casos estudados que a seletividade dos metais está relacionada com as diferenças de expansão radial das bandas *d*. Quanto maior a banda, mais fortes serão as interações repulsivas com a C=C e mais baixa será a probabilidade de sua adsorção. A largura da banda *d* aumenta na série Pd<Pt<Ir e Os, o que explica as seletividades obtidas experimentalmente. Os autores alegam que a dificuldade de hidrogenar primeiro a carbonila depende fortemente da natureza do metal e do tipo de face exposta. A seletividade a álcoois insaturados foi discutida em termos de adsorção competitiva das ligações olefínica e carbonílica na superfície do metal. A seletividade à hidrogenação da C=O pode ser melhorada através da diminuição da energia de adsorção da olefina como um resultado do aumento das interações repulsivas com o metal. Assim, a presença de sítios ácidos ou o enriquecimento da superfície metálica com elétrons provenientes da interação com o suporte ou promotor favoreceriam a adsorção da C=O.

PONEC (1997) relata que espécies fracamente ligadas são as que mais contribuem para o equilíbrio da reação catalítica. Nem todas as espécies que são adsorvidas de forma dissociativa podem ser consideradas não reativas. Sobre metais platínicos a reatividade da olefina é sempre maior que a carbonila, o que, deve estar relacionado à força de ligação da adsorção. O mesmo autor afirma que a presença de grupos substituintes, tais como radicais metil, etil, fenil, etc., diminuem a capacidade de adsorção da olefina devido a um efeito estérico entre os elétrons existentes na superfície do metal e nos orbitais (σ^-) totalmente preenchidos dos substituintes. Em 1995, o mesmo autor afirma que a seletividade e a atividade dependem do tamanho das partículas metálicas a seletidade aumenta e a atividade diminui.

GIROIR-FENDLER *et al.*(1998) propuseram a seguinte ordem para a seletividade a álcoois insaturados: Os>Ir>Pt>Ru>Rh>Pd. Os autores ressaltam que as seletividades intermediárias de platina, rutênio e cobalto podem ser modificadas por vários fatores tais como: escolha do suporte, condições de preparação, solvente empregado e a adição de promotores.

Conclui-se que o comportamento do catalisador pode ser influenciado pelo tamanho de cristais metálicos expostos e pelo fenômeno estérico pela presença de grupos substituintes que aumenta a reatividade do grupo C=O(estrutura geométrica). A

seletividade e atividade são influenciadas por estados eletrônicos degenerados, por meio da formação de ligações σ, pela presença de sítios ácidos, por interações do metal com o suporte, pelo promotor e suporte que enriquece de elétrons a superfície metálica(estrutura eletrônica). A adsorção dissociativa de reagentes, formação de compostos intermediários, rearranjo das ligações através de formação, quebra de ligações e dessorção de produtos(estrutura química).

1.3 INFLUÊNCIA DO PROMOTOR: ESTANHO

O *promotor* é um aditivo do catalisador adicionado junto com o agente ativo. É catalíticamente: inativo por si só; cumpre a função de melhorar e incrementar a seletividade, atividade, estabilidade e vida útil do agente ativo; mantém a integridade física do catalisador; muda a reatividade do agente ativo e em outras situações, o promotor pode comportar-se como um inhibidor que diminui a atividade e pode melhorar a seletividade do catalisador.

O promotor estanho não interage com H_2, hidrocarbonetos, CO, dentre outros. Por meio de seus ions cationicos gera uma polarização do grupo carbonila por seu caráter eletrofilico. O estanho é um promotor versátil em reações tanto em fase gasosa como líquida. Seu caráter eletrofílico coordenado ao grupo carbonila via seu átomo de oxigênio desfavorece a adsorção e hidrogenação da dupla olefínica.

BACAUD e BUSSIÈRE(1981), realizaram um estudo de Espectroscopia Mössbauer em catalisadores Pt-Sn/Al_2O_3 com relações molares Sn/Pt igual a 1,64, 0,95 e 0,65. O grau de redução do Sn aumentou conforme a relação Sn/Pt diminuiu, tanto no catalisador calcinado, quanto no catalisador não calcinado. Em seus estados ativados, as três séries de catalisadores exibiram grandes quantidades de liga Pt-Sn, Sn^{4+} e Sn^{2+} e elevados teores de Pt provavelmente não ligada. O decréscimo na atividade catalítica de Pt em reações de hidrogenação de benzeno e conversão do *n*-heptano foi atribuído às partículas em forma de liga. Uma parte de Pt que não está ligada também pode ter sua atividade inibida, provavelmente devido a um efeito eletrônico de íons Sn.

LIESKE e VÖLTER(1984) se propuseram esclarecer o estado de oxidação de estanho empregando técnicas de Redução a Temperatura Programada e Quimissorção de H_2 e O_2, por meio de catalisadores Sn/Al_2O_3, Pt/Al_2O_3 e Pt-Sn/Al_2O_3 a partir dos precursores clorados, H_2PtCl_6 e $SnCl_2$ com teores de Sn correspondentes a 0,3, 0,6, 1,2 e 12% em peso,

teores de Pt correspondentes a 0,5 e 1,0% em peso. Os resultados de TPR do catalisador bimetálico permitiram concluir:

1) Uma pequena parte do Sn é reduzida por H_2 do estado Sn^{4+} a Sn^{o}, que forma "clusters" bimetálicos com a Pt;

2) A quantidade de Sn em forma de liga com a Pt aumenta de acordo com o aumento do teor total de Sn e de Pt. O teor de estanho da liga também aumenta com o aumento do teor total de estanho;

3) A maior parte de Sn é reduzida a Sn^{2+}, o qual é fortemente estabilizado por interação com a alumina;

4) A redução do Sn^{4+} é catalisada por Pt, provavelmente devido a um contato íntimo entre Pt e Sn formado durante a calcinação a temperatura elevada, pela mobilidade de espécies Pt^{4+} e/ou Sn^{4+}. Como resultado foram obtidas pequenas partículas bidimensionais encrustadas na superfície de alumina, que por sua vez podem ser reduzidas a "clusters" de liga Pt^{o}-Sn^{o} circundados por espécies Sn^{2+} estabilizadas na superfície da alumina.

POLTARZEWSKI *et al.*(1986) estudaram a hidrogenação do aldeído cinâmico e da acroleína no catalisador Pt-Sn/Nylon-66 preparado pelo método de preparação de coimpregnação, e observaram que não há formação de liga. Isto está de acordo com trabalhos prévios em Pt-Sn/Alumina que mostram que Sn^{4+} é principalmente reduzido a Sn^{2+} e apenas uma pequena fração de Sn metálico é formada. Esta fração forma agregados bimetálicos com a Pt.

GALVAGNO *et al.*(1986 a) evidenciaram por análise de Raios-X que a adição de Sn a Pt/Nylon diminuiu o tamanho das partículas de Pt e aumentou o valor do parâmetro de rede da Pt, o que é indicativo de formação de solução sólida de Sn em Pt. Os resultados de ESCA confirmam que há Pt^{o} e ausência de Sn^{o} isolado. Com base nesses resultados, os autores sugerem que a desativação da Pt pode ocorrer de duas formas: Primeiro, Sn cobre a superfície da platina, reduzindo o número de sítios ativos. Segundo, Sn interage eletronicamente com a Pt^{o}, seja através de ions Sn^{+n}, seja pela formação de uma solução sólida.

GALVAGNO *et al.*(1986 b) afirmaram que não ocorreu formação de liga Pt-Sn porque as condições de redução foram muito brandas (redução *in situ* a 70°C/1h) para permitir que se atingisse condições de equilíbrio termodinâmico. Segundo esses autores, Pt

e Sn, quando em solução, podem interagir formando o complexo $[Pt(SnCl_3)_2Cl_2]^{2-}$, cuja redução é mais difícil de ser atingida.

GALVAGNO *et al.*(1989) estudaram o efeito de vários aditivos metálicos a catalisadores Pt/Nylon adicionados na forma de cloretos: $CoCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ e $GeCl_4$, na reação de hidrogenação do aldeído cinâmico em solução etanólica a 70°C. O comportamento catalítico da platina nessa reação foi acentuadamente modificado pelos promotores. Os autores atribuíram os aumentos de atividade e seletividade ao álcool insaturado à polarização da C=O pelos cátions atuantes como sítios de Lewis.

GALVAGNO *et al.*(1989), GALVAGNO *et al.*(1993 a) e NERI *et al.*(1994), na hidrogenação do cinamaldeído sobre catalisadores de Pt-Sn suportados, notaram que a atividade e seletividade a álcool cinâmico mostraram uma tendência geral em aumentar com a eletronegatividade do cátion promotor. Os autores propuseram ainda que a adição de promotores modificaram o curso da reação através de dois efeitos principais: Primeiro, o efeito do substrato(aldeído), onde a ativação da carbonila se dá pelo aumento da polarização da carbonila que tem acentuada sua reatividade com relação a agentes nucleofílicos fracos (hidrogênio quimissorvido); segundo, o efeito está relacionado ao metal nobre (Pt) que tem o acesso a seus sítios diminuídos, abaixando a atividade catalítica.

COQ *et al* (1991 b) afirmaram que quando ocorre a segregação superficial, que vem a enriquecer a superfície com um dos componentes, o elemento de menor calor de sublimação ou de maior volume atômico é o que tende a segregar à superfície. No entanto, em partículas pequenas (1-2nm) os átomos superficiais tendem a representar a maioria dos átomos do agregado e o enriquecimento superficial perde significância.

DIDILLON *et al.*(1991) obtiveram 100% de conversão e 96% de seletividade aos álcoois bi-insaturados na hidrogenação seletiva a álcoois di-insaturados, utilizando catalisadores Rh-Sn/SiO_2, 1%Rh e razão molar Sn/Rh igual a 0,92, preparados por via organometálica, onde o Sn está na forma de dialquil estanho.

HUBAUT(1992) e NERI *et al.*(1994), utilizando catalisadores bimetálicos de 2%Ru-1,5%Sn/C preparados por coimpregnação, indicaram que os produtos primários dentre eles o geraniol e nerol, só ocorrem após conversão completa do Citral, com 80% de seletividade a geraniol.

GALVANO *et al.*(1993c), KLUSON e CERVENY(1995) e NERI *et al.*(1996) observaram que o grau de conversão não influenciou na seletividade aos produtos quando foram utilizados catalisadores de 2%Ru-1,5%Sn/C, preparados por coimpregnação, reduzidas a 300°C/1h, à pressão atmosférica e temperatura de 60°C na reação de cinamaldeído. Também notaram que a presença de Sn diminui a atividade catalítica e aumenta a seletividade(maior que 90%), por hidrogenação preferencial de C=O por sítios de ions Sn.

GALVANO *et al.*(1993 b, c), KLUSON e CERVENY(1995) e ARAMENDÍA *et al.*(1997) verificaram que a adição de Sn, segundo resultados de caracterização, impõe um decréscimo no tamanho das partículas metálicas de Pt. Entretanto, foi observado que diferentes tamanhos de partículas não influenciaram o comportamento catalítico, o que caracteriza a reação de hidrogenação do citral como estruturalmente insensível. Os autores verificaram também que a partícula metálica aumenta conforme a composição do catalisador. ARAMENDÍA *et al.*(1997) atribuem esta característica da reação à sua rotação livre através de sua ligação C_4-C_5, que facilita a adsorção da ligação C_2=C_3 independente do tamanho da partícula.

COQ *et al.*(1993 b) estudaram a reação de hidrogenação do cinamaldeído sobre catalisadores bimetálicos de Ru-Sn/Al_2O_3, dentre outros, preparados por reação controlada à superfície, e utilizando precursores organometálicos, como o tetrabutilestanho, a 45 bar e 110°C, reduzidos a 350°C/3h. Eles observaram, a isenção de grupos orgânicos ligados ao Sn, e a formação de liga entre os metais.

TOMISHIGE *et al.*(1994)) estudaram o sistema bimetálico Rh-Sn/SiO_2, onde o Sn se mostra eficiente devido às suas propriedades como a afinidade ao oxigênio.

NERI *et al.*(1994), verificou que em Ru-Sn/C, a presença do Sn no sistema catalítico suprimiu a hidrogenação da dupla olefínica isolada e aumentou a atividade e seletividade, o que foi atribuído à ativação de C=O por íons Sn. SATAGOPAN e CHANDALIA(1994) verificaram um impedimento estérico na adsorção superficial, gerado pelo grupamento metil presente nesta ligação do citral.

MARINELLI et al.(1995) obtiveram aumentos significativos de atividade e seletividade a álcoois insaturados com as reações de hidrogenação em fase gasosa da acroleína, crotonaldeído e prenal sobre catalisadores Pt-Sn/SiO_2. Os autores atribuíram esse

aumento a espécies óxidas(SnO_x) capazes de ativar a C=O . Também observou que a seletividade é influenciada pela hidrogenação competitiva de C=C e C=O por sítios do promotor Sn.

KLUSON e CERVENY(1995), em catalisadores Ru-Sn suportados, consideraram que o efeito do promotor no sistema catalítico estaria vinculado a um *efeito físico*, agindo como um espaçador entre os metais ativos, aumentando sua superfície metálica ou ainda conferindo um caráter estérico, devido à diferença entre os raios atômicos do promotor e o metal ativo. No *efeito eletrônico*, o promotor poderia gerar mudanças no campo eletrostático através de uma alteração eletrônica nos átomos superficiais do catalisador, devido a diferenças de eletronegatividade entre os metais. No *efeito químico*, o promotor pode ainda influir no seu estado iônico mediante uma ligação química com a molécula adsorvida. O metal de transição(Ru) está presente na sua forma metálica, enquanto o estanho está presente em três estados de oxidação, predominando Sn^{2+} e Sn^{4+}, e ainda pequenas frações de Sn^0. Assim, acredita-se haver dois tipos de sítios ativos na superfície do Ru-Sn. O primeiro tipo é baseado na interação do Ru^0 com SnO e SnO_2. A existência de tais sítios poderia explicar o aumento na dispersão do metal uma vez adicionado o estanho. Este efeito seria devido ao papel espaçador do SnO entre sítios do metal no seu estado metálico. O segundo tipo é baseado no estado de oxidação do estanho menos abundante, Sn^0, com a evidência de formação de liga, onde também pode-se atribuir um efeito espaçador do metal promotor. Os autores ressaltam ainda que o papel desempenhado pelo estanho depende da natureza do substrato. No caso de grupos apolares, como o caso da ligação C=C, o principal efeito do estanho relaciona-se com o decréscimo do número de átomos do metal de transição superficial, diminuindo sua reatividade.

NERI *et al.*(1996), utilizando catalisadores Ru-Sn/Al_2O_3, preparados via reação controlada à superfície e via coimpregnação, notaram que a adição de estanho ao catalisador aumentou tanto a atividade específica, como a seletividade ao álcool insaturado na hidrogenação do citral, em torno de 75%. Os melhores resultados foram obtidos com uma razão molar Sn/Ru igual a 0,47, que enfatiza a importância de baixos teores de promotores. Os autores reforçam a posição de que o efeito do promotor depende da natureza e quantidade deste. Este trabalho atribui ao estanho a modificação das propriedades eletrônicas dos metais nobres (Pt) através da transferência de elétrons para estes últimos. Estes elétrons ocupariam preferencialmente os sítios de mais baixa

coordenação dos metais de transição, conhecidos como sendo os responsáveis pela hidrogenação da ligação olefínica. A ativação do substrato pela sua interação com íon de estanho com ligação carbonila seria outra função atribuída a este promotor.

COLOMA *et al.*(1997) empregaram catalisadores Pt-Sn/C preparados por impregnação sucessiva, 1%Pt e relação atômica Sn/Pt igual a 0,41, 0,82, e 1,23. Na hidrogenação do crotonaldeído os melhores resultados foram obtidos com uma relação Sn/Pt igual a 0,82. Conforme aumenta a quantidade de estanho adicionada, há uma diminuição da dispersão de platina, o que foi atribuído a um recobrimento superficial pelos átomos de estanho ou à formação de ligas Pt-Sn. Um detalhado estudo de XPS revelou a existência de espécies Pt°, Sn° e Sn oxidado em todos os catalisadores. As proporções relativas de Sn reduzido e oxidado mostraram ser dependentes do método de preparação usado, sendo que a formação de ligas Pt-Sn pôde ser identificada por Mössbauer, XPS e XRD. A presença de estanho melhorou a atividade e a seletividade ao álcool crotílico e, apesar da diminuição da quantidade de átomos de platina superficiais, a atividade específica aumentou com o aumento da relação Sn/Pt. Dessa forma, os autores propõem que o óxido de estanho deve promover a hidrogenação da carbonila sobre átomos de Pt localizados próximos, enquanto que a formação de ligas Pt-Sn ou a diluição dos átomos de platina pelo Sn tem o efeito de inibir a hidrogenação da olefina.

PONEC(1997) e ENGLISCH et al.(1997 b) consideram que a seletividade da Pt a álcoois insaturados nas hidrogenações de aldeídos α,β-insaturados é influenciada por promotores na seguinte ordem: Fe>Sn>Ga>Ti>V>Ge>Na.

NISHIYAMA *et al.*(1997) estudaram Rh-Sn/SiO_2 na hidrogenação do crotonaldeído, citral e cinamaldeído. Os catalisadores monometálicos foram preparados por impregnação e o bimetálico por coimpregnação. A adição do Sn ao catalisador monometálico (Rh/SiO_2) levou a um decréscimo na produção do aldeído saturado e da conversão do álcool insaturado ao correspondente álcool saturado. Na hidrogenação do citral, a obtenção do álcool saturado (3,7 dimetil-octanol) é dificilmente observada, fato que deve ser atribuído à presença do grupo metil na insaturação isolada, que vem a gerar um impedimento estérico. A razão parece estar relacionada ao fato do crotonaldeído não possuir a dupla olefínica isolada e o citral ainda apresentar uma conformação espacial devido a seu ligante associado a esta ligação, a qual diminui a coordenação desta dupla ligação.

ENGLISCH *et al.* (1997a) estudaram o catalisador de Pt-Sn/SiO_2 na hidrogenação do Crotonaldeído, preparado por troca ionica e adição de Sn por coimpregnação sobre Pt com razão molar de Sn/Pt igual a 0,2. A maioria dos trabalhos existentes na literatura sobre o sistema Sn-Pt suportado indica que o catalisador monometálico apresenta seletividade a álcoois insaturados inferior e que existe uma relação ótima entre metal base e o metal promotor. Os autores atribuíram isso a duas hipóteses: Primeiro, ao aumento na densidade eletrônica do metal base, causado ou pela formação de ligas ou por uma forte interação da ligação C=C, ao mesmo tempo que aumenta a interação da C=O com os sítios metálicos polares. Segundo, à presença de sítios ácidos de Lewis próximos às partículas metálicas, que podem interagir com o par de elétrons isolado pertencentes ao oxigênio da carbonila, diminuindo a força da ligação C=O, e aumentando a velocidade de hidrogenação da carbonila.

GALLEZOT(1998) classifica os sistemas catalíticos em três grupos:

1) Catalisadores em que os promotores nos bimetálicos foram adicionados na forma iônica à fase líquida contendo um catalisador de metal do grupo da platina em suspensão, o qual, sob condições de hidrogenação, resulta na formação de partículas bimetálicas, pois os cátions metálicos podem ser reduzidos pelo hidrogênio dissociado na superfície das partículas de metal;

2) Catalisadores preparados "ex-situ" em que os átomos de metal mais eletropositivo(Sn) estão associados na mesma partícula com átomos metálicos de maior potencial redox (metais do grupo platínico);

3) Catalisadores envolvendo espécies oxidadas na interface entre as partículas do metal platínico e o suporte ou migração do suporte óxido para a superfície do metal após redução em temperatura elevada.

Em qualquer dos três sistemas catalíticos considerados, átomos do metal com elevado potencial redox são promovidos por átomos do metal eletropositivo ou espécies metálicas oxidadas. Dessa forma, admite-se duas hipóteses para o efeito promotor do segundo metal: Primeiro, o metal eletropositivo pode atuar como ligante doador de elétrons, aumentando a densidade eletrônica do metal platínico de forma a favorecer a hidrogenação da C=O . Segundo, o metal eletropositivo, ou as espécies oxidadas, na superfície do metal platínico, podem atuar como sítios eletrofílicos para a adsorção e ativação da C=O através do par de elétrons isolado do átomo de oxigênio.

O promotor estanho no catalisador, pode estar segundo dados bibliográficos, em forma liga que diminui os sítios ativos, o quais dependem da quantidade agregada e da temperatura de tratamento; a liga inibi a hidrogenação da C=C. O estanho pode estar presente na forma reduzida, na forma de óxidos, agregados metálicos com platina, solução sólida de estanho em platina(que diminui o tamanho de Pt e aumenta o tamanho do parâmetro de rede cristalina) ou uma diluição de platina em estanho(que inibi a hidrogenação da olefina).

O estanho tem afinidade por oxigênio e a platina por hidrogênio. Ele produz uma polarização do grupo carbonila na forma eletrofilica que tem relação com nucleofilicos fracos de hidrogênio quimissorvidos por platina e é responsável pela segregação superficial segundo o tamanho das partículas e calor de sublimação. Produz ainda efeitos físicos de espaçador, aumento de área superficial e caráter estérico por diferença de raios atômicos de estanho(162 Pm) e platina (138 Pm), efeito eletrônico com mudança do campo electrostático do catalisador que modifica suas propriedades eletrônicas e efeito químico na formação de liga transitória com a molécula adsorvida.

1.4 INFLUÊNCIA DO SUPORTE: SÍLICA E TITÂNIA

O *suporte* cumpre a função principal de aumentar a área superficial do metal ativo e modificar as propriedades do agente ativo. Serve como suporte de agente ativo e promotor, oferecendo resistência mecânica ao catalisador, com ou sem porosidade. É catalíticamente pouco reativo. Os catalisadores empregados na prática industrial normalmente contém metal na forma de pequenos cristais dispersos num suporte de elevada área superficial. Na reação em fase líquida, o catalisador é empregado na forma de partículas com 5-50 μm de diâmetro. A difusão dentro dos poros pode afetar a seletividade no sistema de modo que o produto desejado sofra reação para produtos não almejados.

ANDERSON et al.(1957, 1963) afirmaram que o estanho forma-se por diferentes tipos de ligas e compostos: Ti_2Pt_3, TiO_2, $TiPt_3$, TiSi, $TiSi_2$, Ti_5Si_3, Ti_3Sn, Ti_5Sn_3. Óxidos de titânio que foram determinados: Ti_2O, TiO, Ti_2O_3, TiO_2; TiO_n: $TiO_{0,64}$ a $TiO_{1,25}$, $TiO_{0,67}$, sete fases homogêneas da serie Ti_nO_{2n-1} identificados de n=1...10, $TiO_{1,752}$ a $TiO_{1,902}$ e finalmente os da série Ti_nO_{2n+1} podem formar-se.

WISMEIJER et al.(1986) observaram que o sistema Pt/TiO_2, quando reduzido em temperatura elevada, isto é, temperaturas superiores a 500°C (condição para formar fortes

interações metal-suporte–SMSI), foi mais ativo à hidrogenação do citronelal a citronelol do que Pt/TiO_2 no estado normal, isto é, sem efeitos de interação metal-suporte.

HALLER e RESASCO(1987) fizeram uma comparação entre os comportamentos de Rh/TiO_2 e Pt/TiO_2. Eles relatam que, sob SMSI, esses metais apresentam diferenças de comportamento: durante a redução, as partículas de platina tendem a espalhar-se, formando finas pastilhas, enquanto que as partículas de ródio não apresentam qualquer variação. Por análise de Difração de Elétrons evidenciaram a presença da fase Ti_4O_7 em amostras de Pt/TiO_2, mas não a identificaram em Rh/TiO_2. Como a redução de uma porção de TiO_2 a Ti^{3+} ocorre em ambos os sistemas, foi proposto que, durante a redução a temperatura elevada (cerca de 500°C), forma-se um óxido duplo de Pt-Ti, cuja mobilidade explicaria o mecanismo pelo qual Ti^{3+} pode coalescer para formar Ti_4O_7. Os autores afirmam que o estado de SMSI é mais facilmente atingido pela platina do que pelo ródio, isto é, a platina requer menores temperaturas e tempo de redução.

VANNICE et al.(1989) empregaram catalisadores Pt/SiO_2, Pt/Al_2O_3 e Pt/TiO_2 na hidrogenação do crotonaldeído. Sobre os dois primeiros suportes, não foi observada a formação de álcoois insaturados e os diâmetros médios de partícula corresponderam a 2,0 e 3,9 nm, respectivamente. Entretanto sobre TiO_2, houve um acentuado aumento da seletividade conforme a temperatura de redução, e o tamanho médio das partículas correspondeu a 1,5 nm. O aumento da atividade para a hidrogenação da carbonila foi atribuído à ativação da C=O por sítios defeituosos, envolvendo espécies Ti^{3+} ou Ti^{2+} na interface metal-suporte quando da redução a temperaturas elevadas.

MORI et al.(1989) propuseram-se a esclarecer os efeitos do suporte e da dispersão sobre as etapas da reação de hidrogenação do CO com catalisadores de Rh suportados em sílica, titânia e alumina. Os resultados de dispersão do Rh, obtidos tanto por Quimissorção de H_2, como por Microscopia Eletrônica de Transmissão, permitiram concluir que a dispersão depende da carga metálica e do tipo de suporte, diminuindo de acordo com o aumento da carga metálica, independentemente do suporte empregado. Catalisadores suportados por alumina apresentaram dispersões mais elevadas que titânia e sílica.

BLACKMOND et al.(1991), em catalisadores à base de Pt, Ru, e Rh suportados por zeólitas , apresentando tamanho médio de partícula menor que 1,2 nm, afirmaram que o

suporte básico pode interagir com a partícula de metal através do aumento da densidade eletrônica deste, o que acarreta a diminuição da seletividade à C=C.

COQ et al.(1993b) pesquisaram o efeito do suporte em catalisadores de Ru suportado em grafite, SiO_2, alumina e titânia na hidrogenação do aldeído cinâmico. Com os três primeiros suportes, a seletividade ao álcool cinâmico pareceu ser dependente apenas do tamanho da partícula de metal, lembrando que este fato deve-se ao efeito estérico causado pela molécula do aldeído cinâmico. Entretanto, quando reduzido a temperatura elevada (cerca de 500°C), Ru/TiO_2, apresentou um efeito de migração das espécies sub-óxidas (TiO_x) para a superfície da partícula metálica, o que fez diminuir a relação H/Me e permitiu obter elevado grau de seletividade, que foi atribuído a uma polarização da C=O pelas espécies migrantes.

KASPAR et al.(1994) estudaram o comportamento de vários metais de Ir, Os, Ru e Rh suportados em TiO_2 e reduzidos a 200°C ou 500°C na hidrogenação do crotonaldeído. Ir e Ru suportados, sob condições de forte interação metal-suporte(SMSI), apresentaram graus de seletividade elevados a álcool crotílico, os quais foram atribuídos ao efeito de sub-óxido de titânia, TiO_x, que decoram as partículas do metal favorecendo a ativação da C=O. Entretanto os metais Rh e Os não apresentaram aumentos na seletividade a álcoois insaturados, mesmo sob condições de SMSI.

PONEC(1997) verificou que quando a SiO_2 é empregada em catalisadores metálicos, a redução do estanho se torna mais fácil e de uma forma geral mais completa, do que quando a alumina é usada como suporte. Em temperaturas de redução acima de 450°C, espera-se que a redução do estanho se dê quase totalmente na superfície da sílica formando uma liga com o metal de transição nesta superfície.

STAKHEEV et al.(1999) concluem que por o efeito de carga sobre o estado eletrônico do metal suportado, pode carregar-se negativa ou positivamente as partículas de metal, quando o suporte tem propriedades de base ou ácido. É importante notar que o sítio de base ou ácido gera uma interação debilmente dos sítios ácidos o básicos como um resultado da transferência de densidade de elétrons desde ou sobre o metal. A influencia do suporte sobre a estabilidade de partículas metálicas pode-se interpretar em termos de processo dinâmico: 1) Encapsulação e trampas mecânicas; 2) Interação química do metal com o suporte, por exemplo, formação de superfícies de aluminatos, óxidos de titânio,

silicides, sulfates, sulfides, etc; 3) Enlaces com os elementos que constituem a reja do suporte(silício, titânio, zinco, etc); 4) Ancoramento das partículas metálicas no sítios da superfície do suporte. Por outro lado, a química da interface metal-suporte é a chave do entendimento do efeito da carga sobre a morfologia, propriedades eletrônicas e desenvolvimento catalítico do metal suportado(RODRIGUEZ, 1996; STAKHEEV et al., 1999). Ademais, o efeito do suporte sobre as propriedades catalíticas da partícula metálica pode-se considerar em termos de : 1) Cargas de partículas metálicas; 2) Formação de sítios ativos bifuncionais colapsados; 3) Mudanças do suporte indução pela morfologia das partículas metálicas; 4) A criação de sítios ativos específicos sobre em torno do metal-suporte. Por último, em certos casos quando as partículas de metal são muito pequenos, seu comportamento é diferente de partículas grandes, e podem ser considerados melhor como quase-moléculas e não como metais.

Então, o suporte sílica não apresenta seletividade, a seletividade vem em função do tamanho da partícula de Pt. O estanho pode ser reduzido fácil e completamente no suporte sílica(a temperaturas > 450°C) e pode formar liga com metais de transição(Pt). O suporte titânia a altas temperaturas de redução apresenta forte interação metal suporte(SMSI) que ativa a hidrogenação do citronelal a citronelol, reduz TiO_2 a Ti^{3+} e este coalesce a Ti_4O_7 pela mobilidade do óxido duplo de Pt-Ti. A titânia aumenta a seletividade a altas temperaturas de redução e aumenta a atividade da hidrogenação da C=O por sítios defeituosos de Ti^{2+} ou Ti^{3+} na interface metal suporte a altas temperaturas de redução, ademais por migração de espécies sub-óxidas de TiO_x para a superfície da partícula metálica e o efeito dos sub-óxidos de TiO_x não apresentam todos os elementos de transição do Grupo VIII. A dispersão das partículas metálicas diminui em função da carga metálica; metais suportados em TiO_2 apresentam uma menor dispersão que sobre sílica, bem como maior tamanho quando as mesmas são reduzidos em altas temperaturas. Em geral, o suporte tem influencia sobre o estado eletrónico do metal suportado, sobre a estabilidade das partículas metálicas, sobre a química da interface metal-suporte e sobre as propriedades das partículas metálicas.

1.5 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO

Os efeitos causados pela secagem, calcinação e redução dos materiais precursores dos catalisadores sobre a seletividade e atividade, dependem da natureza do metal ativo, da

natureza do promotor, da natureza do suporte e do reagente orgânico. Quando a temperatura de tratamento aumenta, a tendência é melhorar a atividade e seletividade por aumento da área superficial metálica, a distribuição de partículas metálicas, diminuir a dispersão e aumentar sinterização das partículas metálicas. A adsorção de hidrogênio e citral pelo catalisador é melhorada por partículas bem reduzidas; partículas pequenas de quinas e arestas hidrogenam a ligação C=C e partículas maiores hidrogenam a C=O e também por efeitos dos suportes. Em geral, num sistema de reação catalisada podem ocorrer diferentes fenômenos: adsorção, rearranjo das moléculas, formação de complexos,, formação de isomeros, enantiometria, mudanças no estado de oxidação, a segregação superficial, o efeito de porosidade, a histereses, efeitos de sinterização, etc.

WANKE et al.(1975) afirmam que o tratamento térmico do catalisador resulta em mudanças na área superficial metálica e o tamanho médio das partículas metálicas. Em geral a dispersão diminui com temperaturas maiores de 500°C. O tratamento térmico em atmosfera com oxigênio causa uma maior sinterização que sob redução direta ou em atmosfera inerte. Eles estabeleceram dois modelos para explicar a sinterização:

1) *Modelo de Migração de Cristais*: prediz que a velocidade de sinterização não é afetada pela distribuição do tamanho de partículas(PSD) inicial. A forte interação de sinterização metal suporte pode ser baixa devido à pequena mobilidade de partículas metálicas;

2) *Modelo de Migração atômica*: prediz uma dependência sobre a PSD inicial. A Forte interação metal-suporte pode resultar numa alta velocidade de sinterização das partículas metálicas devido à alta migração de átomos desde o suporte.

TAUSTER et al.(1978) relataram que nos catalisadores Pt/Zeólita-Y, reduzidos em temperaturas superiores a 300°C, ocorre a migração dos átomos de Pt para formar aglomerados, os quais não apresentam alterações no comportamento durante a quimissorção de H_2; esta migração sugere a ausência de fortes interações entre a Pt e a zeólita. As propriedades de adsorção de metais nobres são drasticamente alteradas por interações com a TiO_2 superficial. O efeito SMSI(interação forte metal-suporte) está associado à formação de ligações entre o metal nobre e cátions ou átomos de titânio, estes últimos envolvendo a formação de compostos intermetálicos.

HALLER et al.(1987), em catalisadores Rh/TiO_2, observaram que o aumento na temperatura de redução pode resultar numa coalescência de "clusters" de ródio para formar agregados maiores. Afirmam, que elevadas temperaturas de redução proporcionam espécies

móveis TiO_x que cobrem parcialmente as partículas do metal suportado. O processo de migração dá-se no perímetro interfacial em torno da partícula de metal e resulta ma "decoração" da superfície metálica. A presença dessas espécies na superfície bloqueia fisicamente os sítios ativos, afetando preferencialmente as reações que requerem um grande agrupamento de átomos para formar os sítios ativos.

DE MIGUEL et al.(1988) mostraram, em catalisador preparado por co-impregnação, a formação de altas quantidades de liga Pt-Sn como conseqüência dos ciclos de oxidação-redução.

MICHEL CHE et al.(1989) afirmam que a temperatura de redução tem efeito sobre a distribuição do tamanho das partículas: efeito eletrónico para $\leq$ 4 nm e efeito geométrico para $\geq$ 50 nm. Uma temperatura de redução intermedia aumenta a carga de núcleos até um máximo de concentração com apreciável coalescência. Uma temperatura de redução alta favorece a redução inicial, a alta densidade de núcleos, a coalescência e a sinterização de partículas.

NITTA et al.(1989), em catalisadores $Co_3(OH)_4Si_2O_5$, observaram que as seletividades aos álcoois cinâmico e crotílico, em 50% de conversão, aumentaram de acordo com o aumento da temperatura de redução e aumento das partículas de 2,5-18 nm

VANNICE et al.(1990) e ENGLISCH et al.(1997 a) verificaram que em catalisadores de Pt suportados em sílica e titânia, a conversão aumenta de acordo com o aumento da temperatura de redução. O aumento da temperatura de redução proporciona uma superfície metálica mais bem reduzida e apta a realizar a adsorção do H_2 e do substrato.

MORAYA(1193) afirma que os "clusters" de átomos de metal com baixo estado de oxidação e alta polarização de metal-metal e metal-ligas, podem sofrer mudanças durante a reação, dependendo do tipo de suporte, condições de reação e tratamento térmico; os "clusters" podem sofrer uma substituição electrófilica e nucleofílica na reação de dissociação de ligas homogêneas e heterogêneas e processos de redução.

KASPAR et al.(1994), na reação de hidrogenação do crotonaldeído sobre a maioria do metais platínicos, verificaram que uma elevada temperatura de redução causa uma diminuição da atividade catalítica. Já a seletividade a álcool insaturado, no caso de Ir e Ru suportados por TiO_2 e reduzidos a 450°C, foi duas vezes maior do que quando esses

materiais foram reduzidos a 200°C. Ao contrário, Rh e Os, não apresentaram qualquer melhoria do grau de seletividade, enquanto a atividade catalítica foi meramente suprimida. Os autores atribuíram essa diminuição da atividade catalítica após a redução em temperatura elevada, à decoração por parte de espécies TiO_x sobre as partículas do metal, formando novos sítios catalíticos que são responsabilizados pela melhoria da seletividade na formação de álcoois insaturados.

SRINIVASAN et al.(1994) afirmam segundo resultados de XRD no catalisador após secagem de 15 horas submetido a temperatura de redução de 500°C/16-18 horas, que o estanho esta presente em uma ou mais de três estados: 1) Formando liga Pt-Sn; 2) Em forma oxidada(Sn^{2+} e/ou Sn^{4+}) que é amorfo para XRD, e 3) Em forma metálica. Ademais o excesso de Sn não foi possível observar como metal ou óxido de estanho devido a que os cristais de Sn estão em partículas menores de 2 nm para observar-se por XRD(SRINIVASAN et al., 1989). A platina esta distribuída entre "cluster" e liga Pt-Sn. A distribuição de Sn dentre os três estados depende da área do suporte, o tipo de suporte e a razão de Sn/Pt. Também, as fases formadas após a preparação dependem do tipo de precursor utilizado para preparar o catalisador(VASQUEZ-ZAVALA et al., 1992)

CANDY et al.(1994), em catalisadores organometálicos, afirmam que a reação entre o complexo carbonílico e a superfície do metal depende do grau de redução do metal.

RODRIGUEZ(1996) afirma que em um grande número de sistemas bimetálicos suportados a posição dos metais agregados, produz grandes mudanças na morfologia da superfície do metal, o promotor, o suporte e a energia superficial. O fenômeno é conhecido como facetação("faceting"). A facetação é a transformação duma superfície definida planar em uma superfície de facetas em diferentes direções com relação à superfície original. As posições de metais são influenciadas pelo efeito da temperatura de tratamento, tipo de suporte, método de preparação, eletronegatividade dos metais(>2). Na facetação, o tamanho das facetas aumenta com a temperatura.

ARAMENDIA et al.(1997), na hidrogenação do citral sobre catalisadores Pd/SiO_2, afirmam que a seletividade à C=O, para 25% de conversão, aumenta-se o catalisador for reduzido em altas temperaturas.

ENGLISCH et al.(1997a), estudaram a hidrogenação do crotonaldeído sobre catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/TiO_2. Constataram que a hidrogenação da olefina é cinéticamente

favorecida por partículas pequenas, onde os átomos das quinas e arestas(sítios de baixa coordenação) podem adsorver a C=C. Sobre partículas maiores, as fases densas de Pt(111) favorecem a adsorção via C=O. Esse aumento da seletividade à C=O sobre partículas maiores, após a redução em alta temperatura, parece ser pouco influenciado pela interface metal-TiO_x, a menos que a redução seja realizada por um tempo mais longo para que os sub-óxidos espalhem-se melhor sobre a superfície. Nesse caso, ocorreria uma combinação entre os dois efeitos: abundância de planos de Pt(111) somados ao efeito da interface metal-TiO_2.

GALLEZOT e RICHARD(1998) afirmam que quanto mais tempo o catalisador permanece em processo de redução, maior é a seletividade em monometálicos. Sobre catalisadores bimetálicos espera-se que o efeito da pré-redução seja mais importante, já que deve afetar o estado de oxidação dos metais eletropositivos(Sn) envolvidos na hidrogenação da C=O.

Em conclusão, o tratamento térmico a altas temperaturas de redução apresenta uma série de efeitos dependendo do metal ativo, do promotor, do suporte e reagente orgânico empregado. Alguns desses efeitos são a diminuição da área superficial do metal, o aumento do tamanho de partículas metálicas, modificação da seletividade, atividade e velocidade de sinterização e a diminuição da dispersão. O tratamento térmico em atmosfera com oxigênio causa uma maior sinterização que a redução direta ou em atmosfera inerte. O tratamento térmico produz mobilidade de partículas metálicas com baixa interação metal-suporte ou migração de átomos de metal para formar aglomerados, coalescência de "clusters" para formar aglomerados, solução de metais, etc. Por outra parte, o tratamento térmico causa migração de átomos do suporte que cobrem total o parcialmente às partículas metálicas formando compostos intermetálicos, sendo responsáveis pela SMSI. Ademais, em sistemas bimetálicos suportados a posição dos metais agregados produz grandes mudanças na morfologia do metal e suporte.

O suporte sílica apresenta a tendência de aumentar a atividade, conversão e seletividade. O suporte titânia apresenta efeito SMSI, formação de compostos intermetálicos Pt-Ti^{n+} , coalescência de "clusters" que cobrem parcial ou totalmente as partículas de Pt e que bloqueiam sítios ativos e finalmente espécies móveis de TiO_x e óxidos duplos de Pt-Ti que diminuem a atividade catalítica. Em ambos os suportes verifica-se aumento de conversão devido a uma melhoria na redução de Pt para adsorver hidrogênio

e citral a altas temperaturas de redução. A hidrogenação de C=C dá-se nas partículas menores de quinas, arestas e defeitos cristalinos, enquanto a hidrogenação de C=O por partículas maiores de planos Pt(111); porém, quando o tempo de redução é mais longo a hidrogenação acontece na interface metal-TiO_x e nos planos Pt(111). Após tratamento térmico o estanho está distribuído formando liga com Pt, formando óxidos, em forma metálica e tamanhos menores de 2 nm. A platina esta distribuída como liga e "cluster", este pode sofrer substituição electrofílica e nucleofílica durante a reação.

CAPITULO II

TRATAMENTO E PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Em geral, as características do catalisador final (atividade adequada, alta seletividade, boa estabilidade) são fortemente influenciadas pela forma de tratamento e preparação. Deve-se preparar um catalisador adequado ao reator comercial onde será utilizado e, em geral, deve-se otimizar o número de sítios ativos efetivos por unidade de volume do reator.

Os catalisadores podem ser classificados em duas categorias gerais: suportados e não suportados. Nos catalisadores não suportados, os sítios ativos são parte integral da matriz do catalisador. Nos catalisadores suportados os sítios ativos são "depositados" na superficie do suporte. As características descritivas mais importantes do catalisador fresco são: área superficial e tamanho(distribuição) do poro, perfil radial de concentração, tamanho dos cristais e interação com o suporte. Estas características do catalisador fresco têm efeito na difusão, atividade intrínseca , seletividade e estabilidade do catalisador.

Os trabalhos experimentais desenvolvidos ao longo deste estudo podem ser divididos esquematicamente em quatro etapas distintas:

1) Tratamento de suportes;
2) Preparação das soluções precursoras e dos catalisadores;
3) Caracterização dos catalisadores;
4) Teste catalítico.

Este capítulo trata da etapa de tratamento de suportes e a preparação dos catalisadores.

2.1 MATERIAIS

Os materiais empregados na preparação dos catalisadores de Pt-Sn suportados foram:

- *Metais precursores*: Cloreto estanoso, $SnCl_2.4H_2O$, grau de pureza >98%, fornecido pela Reagem; Ácido hexacloroplatínico, $H_2PtCl_6.14H_2O$, grau de pureza 98%, fornecido pela Sigma.
- *Solventes orgânicos*: Benzeno(C_6H_6), grau de pureza > 95%, fornecido pela Merck; Etanol(C_2H_5OH), grau de pureza > 95%, fornecido pela Merck.
- Como *suporte* foram empregados Sílica gel, grau 62, 170-250 mesh, fornecida pela Aldrich, e Dióxido de titânio, com percentual de anatásio >99%, ≤ 400 mesh, fornecido pela Aldrich.

Os materiais e procedimentos empregados na preparação dos catalisadores Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2 foram os mesmos utilizados por SILVA (1995).

2.2 TRATAMENTO DE SUPORTES

Os suportes empregados neste trabalho foram: sílica gel, com área superficial específica igual a 213 m^2/g e dióxido de titânio, com percentual de anatásio > 99%, ≤ 400 mesh e área especifica igual a 13 m^2/g. As áreas foram determinadas por LOBÃO (1999).

A técnica de tratamento do suporte Sílica Gel baseou-se no trabalho de COUPÉ (1998) e a técnica de tratamento da titânia deu-se segundo o trabalho de SILVA (1995).

2.2.1 Sílica Gel

O suporte empregado na preparação dos catalisadores a sílica gel(Aldrich) (213 m^2/g), após o tratamento aplicado (Figura 2.1), caracterizou-se por uma granulometria média de 0,075 mm.

A fim de eliminar as impurezas contidas em sua superficie(Na e Ca principalmente), a sílica gel foi submetida a secagem a 145°C durante 48h, lavada com 10 mL HNO_3/g SiO_2, permanecendo sob esta solução a 100°C por 24h com refluxo e sem agitação, etapa esta seguida, a 100°C durante 24h com refluxo e agitação. Em seguida, um resfriamento seguido

de lavagem com agitação durante uma hora e sem agitação por um tempo de 12 horas, a fim de diluir a concentração do ácido nítrico. Por fim, a sílica gel foi separada por filtragem e lavada com água deionizada até que o PH=7 indicasse um comportamento neutro. Após secagem a 110°C por 24h, foi finalmente calcinada a 300^0C por 3h e peneirada. O volume especifico de poros da sílica-gel assim obtida foi de 1,1 cm^3/g, valor este determinado por LOBÃO (1999).

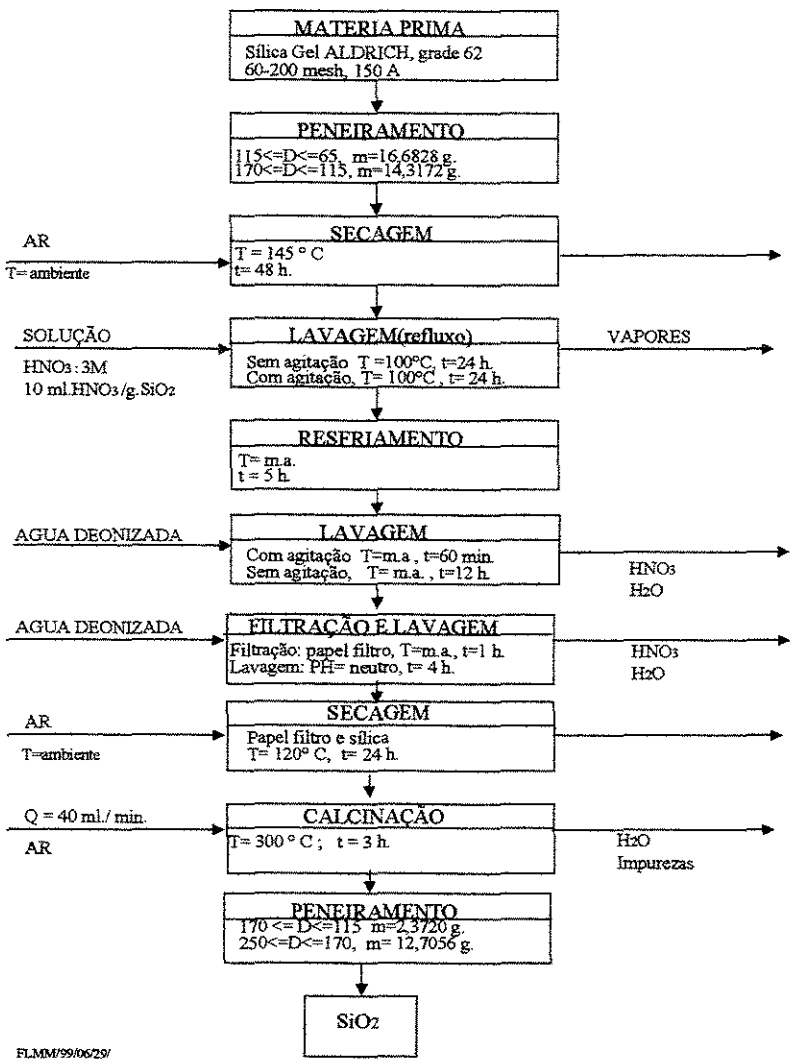


Figura 2.1 Diagrama de fluxo de tratamento de suporte sílica.

2.2.2 Óxido de Titânio

As amostras de óxido de titânio foram trituradas de porcelana. Por análise granulométrica através das peneiras de 270/400 mesh, o material passado na peneira 400 mesh (diâmetro menores ou iguais a 0,037 mm), foi usado como suporte(Figura 2.2).

Antes de incorporar os sais dos metais, o suporte foi calcinado em ar a 500°C por 4 horas, conforme SILVA (1995), para eliminar poluentes orgânicos adsorvidos durante o processo de fabricação. O volume específico de poros determinado pelo Método do Ponto Úmido foi de 0,7 cm^3/g, valor este obtido por LOBÃO (1999).

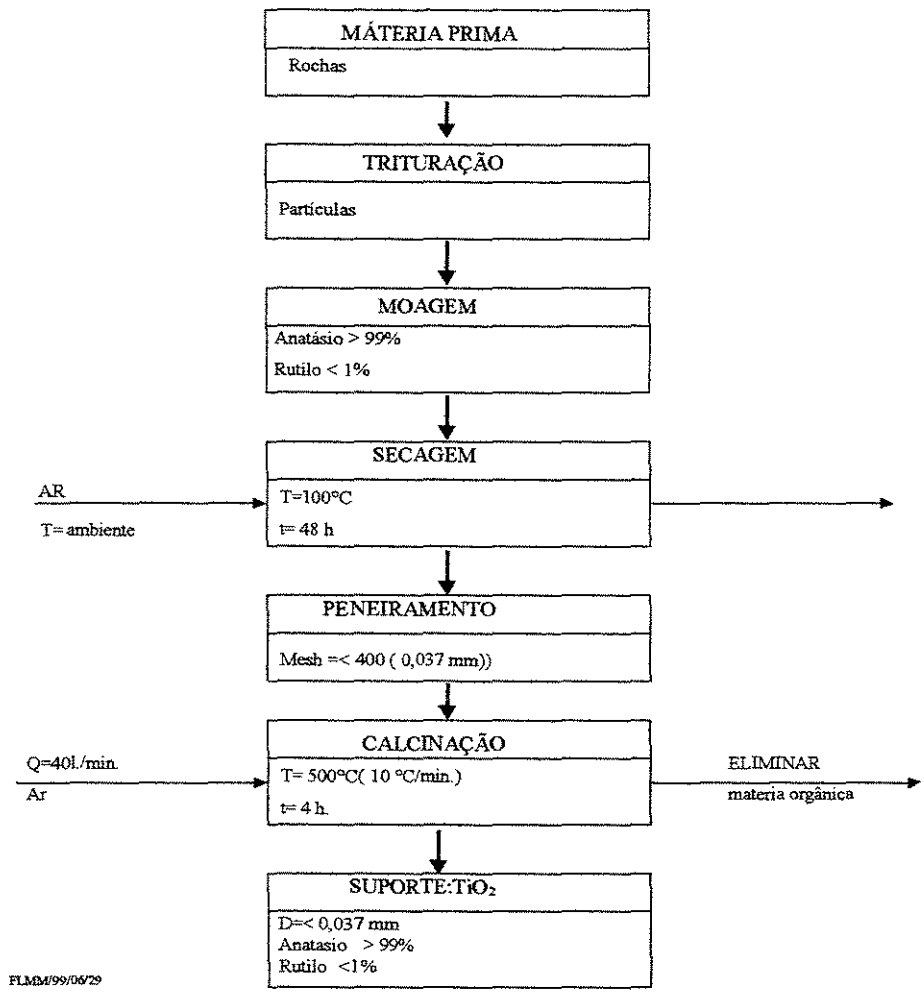


Figura 2.2 Diagrama de fluxo de tratamento do suporte titânia.

2.3 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

A técnica empregada para preparar catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica e titânia foram as mesmas utilizadas por SILVA(1995). Os teores metálicos foram de 4,2%Pt em peso e 0,8%Sn em peso. A área superficial específica dos catalisadores suportados em titânia obtidos foram: Sn/TiO_2(17 m^2/ g catalisador), Pt/TiO_2(09 m^2/ g catalisador) e $Pt-Sn/TiO_2$(08 m^2/g catalisador), por SILVA(1995).

2.3.1 Platina Estanho sobre Sílica

A preparação foi baseada na metodologia da co-impregnação. O sistema experimental empregado na preparação dos catalisadores foi um rota-evaporador e extração do excesso de solvente ao final do processo, segundo a Figura 2.3.

Adicionou-se 100 ml de uma mistura orgânica, constituída por benzeno e etanol na proporção de 4:1 em volume ao interior do balão com capacidade para 1000 cm^3. Manteve-se o balão em regime de rotação lenta por 15 min e em seguida foram dissolvidos simultaneamente os sais precursores dos metais: 1,5003 g de ácido hexacloroplatínico e 0,1856 g de cloreto de estanho(II), de modo que as cargas metálicas fossem de 4,2%Pt e 0,8%Sn em peso(razão molar Sn/Pt = 0,3129), respectivamente. Em seguida foram adicionados ao balão 10 g de sílica, e a suspensão foi mantida em rotação constante por 15 horas em temperatura ambiente, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte. O excesso de solvente foi eliminado por evaporação a vácuo com aquecimento de 60°C. O balão contendo o precursor impregnado no suporte foi retirado da haste do rota-evaporador e transferido para a estufa.

2.3.2 Platina Estanho sobre Titânia

O procedimento foi o mesmo do ítem 2.3.1, exceto pelo suporte empregado, o TiO_2 agregado na quantidade de 10 g.

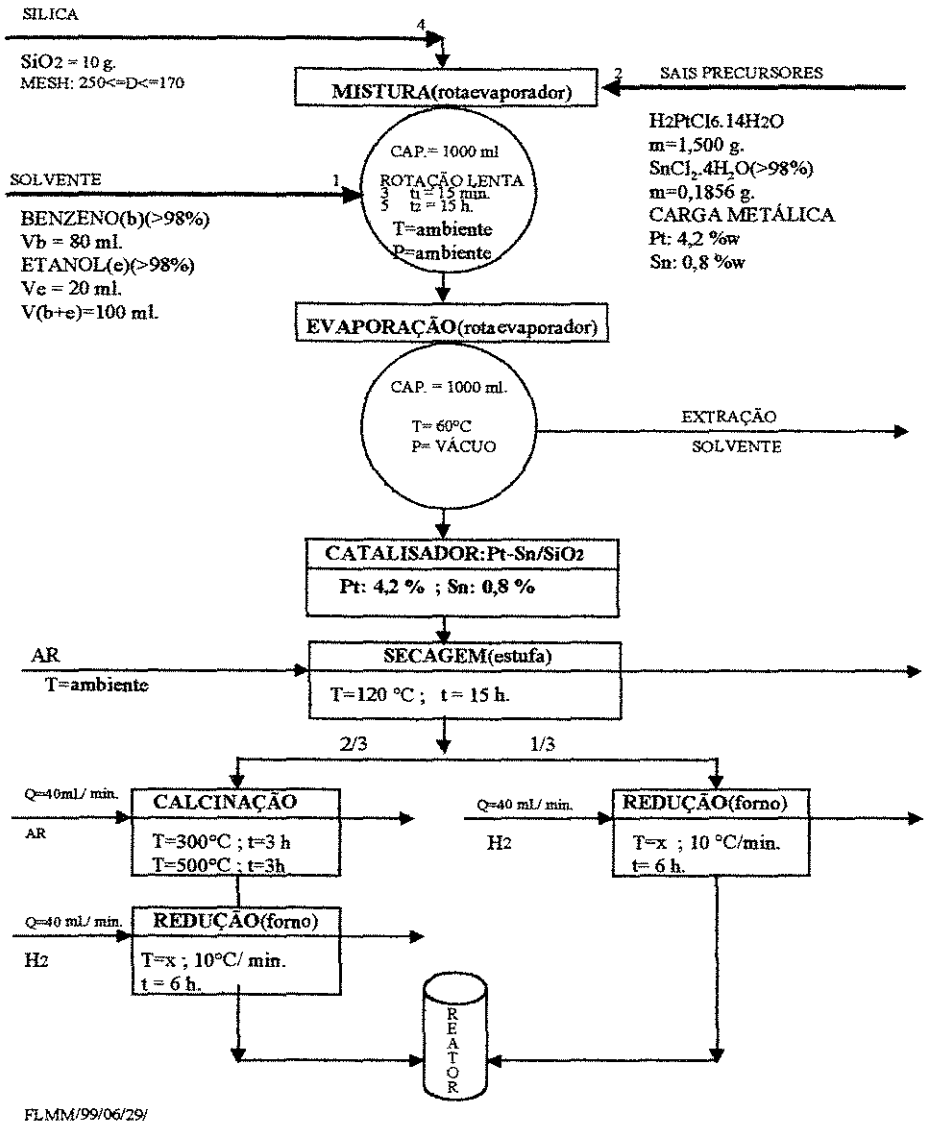


Figura 2.3 Diagrama de fluxo da preparação do catalisador Pt-Sn suportado em sílica.

2.4 TRATAMENTO TÉRMICO DO CATALISADOR

O tratamento térmico submetido aos catalisadores seguiu os trabalhos de DIDILON et. al.(1991) e SILVA(1995). Após a etapa de secagem, parte do catalisador foi diretamente reduzido, enquanto outra parte foi calcinada com posterior redução. O tratamento térmico iniciou-se desde a secagem, apresentada na Figura 2.3.

2.4.1 Platina Estanho sobre Sílica

Após a co-impregnação, o catalisador Pt-Sn/SiO_2, preparado segundo o diagrama na Figura 2.3, foi submetido as etapas de secagem, calcinação e redução. A secagem foi realizada numa estufa a 120°C por 15 horas. Em seguida, o material foi dividido em três partes: 2/3 para calcinação a 300°C e 500°C e 1/3 para redução direta.

A primeira parte foi usada para calcinação a 500°C por 3 horas. Os catalisadores foram reduzidos às temperaturas de 150, 200 e 300°C por 6 horas respectivamente. A segunda parte foi calcinada a 300°C por 3 horas e reduzida a 150 e 200°C por 6 horas respectivamente. A terceira parte foi reduzida com hidrogênio diretamente a temperaturas de 150, 200 e 300°C por 6 horas respectivamente. Para uma melhor análise do efeito do tempo de redução, dois catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica e titânia foram reduzidos a 200°C por 3 horas, ao invés de 6 horas.

O fluxo de ar foi de 40 ml/min para a calcinação e a razão de aquecimento de 10°C/min. O fluxo de hidrogênio foi 40 ml/min para a redução e razão de aquecimento de 10°C/min. Imediatamente após a etapa de calcinação e redução, todos os materiais foram resfriados até a temperatura ambiente. No caso de redução, o fluxo de gás redutor(H_2) foi substituído por um gás inerte(N_2) para evitar posterior oxidação. Alguma camada superficial de óxido formado nessas condições foi removida na etapa de redução, fazendo-se a ativação "in situ" do catalisador no reator.

2.4.2 Platina Estanho sobre Titânia

O tratamento térmico ao qual foi submetido o catalisador Pt-Sn/TiO_2 foi o mesmo do catalisador Pt-Sn/SiO_2.

CAPITULO III

CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização de catalisadores é uma das atividades importantes na pesquisa de catalisadores. A natureza da caracterização depende do objetivo do estudo, da etapa de desenvolvimento do catalisador, da família dos catalisadores e obviamente do equipamento disponível. Em geral a caracterização pode ser dividida em quatro categorias principais: Física, Química, de Superfície e em Reator.

A princípio o fenômeno de catálise consiste nas etapas de adsorção transitória, rearranjo das ligações, dessorção dos produtos, ademais é ciência, arte, engenharia e informática. Para compreender e entender o funcionamento do catalisador, a causa da falha, porque não cumpre com as especificações préestabelecidas, ou melhorar sua atividade, seletividade e estabilidade, é necessário caracterizar suas fases ativas, as quais são constituídas neste estudo por Pt, Pt_x-Sn_y ou Pt-suporte, reduzidos, depositados ou interagindo sobre um suporte.

Neste trabalho foram empregadas as seguintes técnicas de caracterização da fase metálica dos catalisadores:

1) Análise de Elementos via Espectroscopia de Absorção Atômica (AA);
2) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
3) Difração de Raios X (XRD);
4) Análise termogravimétrica (TGA);
5) Redução à Temperatura Programada(TPR);
6) Quimissorção de Hidrogênio (QUIM).

3.1 ANÁLISE DOS ELEMENTOS VIA ABSORÇÃO ATÔMICA(AA)

A Espectroscopia de chama via absorção atômica é uma técnica analítica utilizada para se obter dados quantitativos e qualitativos de um determinado elemento da amostra. A

amostra líquida homogênea é introduzida em uma chama onde reações químicas geram átomos livres capazes de absorver comprimentos de ondas específicos em função de sua natureza. A Espectroscopia de chama apresenta especificidade virtual para cada elemento.

A Espectroscopia de chama é uma técnica empregada na análise elementar de metais (comprimento de onda > 200 nm) e não metais (comprimento de onda < 200 nm). Neste trabalho foi aplicada aos catalisadores bimetálicos de Pt-Sn suportados em sílica e titânia para avaliar a composição real de Pt e Sn.

Com o objetivo de avaliar a composição real dos catalisadores, as amostras dos precursores suportados foram analisadas após a preparação, após a calcinação (500°C/3h) e após a reação, tal como se mostra na Tabela 3.1. As amostras (100 mg/25 mL de solução de digestão) foram digeridas em duplicatas, por uma solução de $HF:HNO_3:H_2SO_4$ em proporção de 4:2:1, sob aquecimento a 100-150°C durante quatro horas contadas após a formação de vapores; a seguir adicionada água regia e finalmente HCl a 10% p/p até completar 50mL de solução. As amostras digeridas foram analisadas num Espectrofotômetro de Absorção Atômica marca Varian, modelo AA/2/1475, no Laboratório GEOQUIMICO do Instituto de Geociências da UNICAMP.

Tabela 3.1 Resultados de análise de Absorção Atômica de Pt.

Catalisador	**Tratamento Térmico**	**Massa (mg)**	**ppm (%)**	**TM (%)**	**TM(média) (%)**
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h	30,3	37,3	3,08	
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h	120,6	83,0	3,44	3,26
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h	30,4	40,4	3,32	
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h	120,6	88,7	3,68	
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h	123,2	98,6	4,00	3,60
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h-R200/6h;após reação	120,9	93,6	3,87	3,87
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h	30,2	42,7	3,53	
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h	121,4	138,4	5,70	4,61
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h	30,2	69,0	5,75	
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h	191,3	128,2	3,35	
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h	124,8	141,6	5,67	4,91
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R200/6h;após reação	125,4	93,8	3,74	3,74

TM= teor metálico real ou obtido; teor metálico nominal 4,2%Pt e 0,8%Sn

Os resultados apresentam uma média geral de 4,0% em peso de Pt, com um êrro de 5% em relação ao valor nominal. O catalisador suportado em sílica apresenta uma média de

3,6% com um êrro de 15% em relação ao valor teórico, enquanto o catalisador suportado em titânia apresenta uma média de 4,42% com um erro de 5%.

Para o Sn não foi possível obter sua composição por absorção atômica pelo método de digestão aplicado. A presença de estanho e platina foram determinados para os catalisadores Pt-Sn suportados em sílica e titânia pelo método semiquantitativo de Microscopia Eletrônica de Varredura.

3.2 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA(MEV)

A *Microscopia Eletrônica de Varredura* é uma técnica de caracterização que consiste em submeter Raios-X de elétrons em direção à amostra para sua interação e geração de elétrons secundários ou elétrons "back scattered" em relação ao feixe primário, os quais geram um contraste quanto à topologia da superfície dos catalisadores sobre as características das espécies metálicas em relação à sua dispersão, tamanho dos componentes da amostra (suporte e espécies metálicas), morfologia do suporte, porosidade, composição e problemas de sinterização.

Os elétrons de baixa energia (elétrons secundários) proporcionam o contraste fotográfico, permitindo os estudos dos baixos relevos da superficie, enquanto que os elétrons de alta energia dão indicação de variação de peso atômico das espécies da superficie. Os sinais disponíveis em um microscópio eletrônico são: elétrons transmitidos, elétrons difratados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios-x.

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

SARGENT & EMBURY (1968) enumeram algumas utilidades da microscopia eletrônica de varredura no campo da catálise: 1) morfologia do suporte, 2) estrutura dos poros, 3) problemas de sinterização, 4) efeitos da radiação gama no comportamento de catalisadores de prata suportados, 5) observação direta da nucleação e crescimento de depósitos de carbono em níquel durante a decomposição catalisada do acetileno.

A massa de aproximadamente 10 mg de amostra de catalisador (as mesmas que foram utilizadas para análise de quimissorção) é colocada no porta-amostra bem espalhada e uniforme. A seguir é submetida a um vácuo de 10^{-6} mbar durante 100s e uma corrente de 11,3 mA; em seguida é bombardeada por feixes de elétrons com voltagem de 20 kV e sistema de resolução de 109 eV, os quais interagem com os átomos presentes nas amostras.

As condições de trabalho para obter-se as micrografias dos catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica foram 15 kV, resolução 19 mm, escala 180 X e detetor QBSD. No caso de catalisadores de Pt-Sn suportados em titânia foram 20 kV, resolução 19 mm, escala 15000 X e detetor QBSD.

As amostras preparadas foram analisadas num Microscópio Eletrônico de Varredura de última geração LEO 430i, do Laboratório Multiusuário do Instituto de Geociências, UNICAMP.

As tabelas 3.2 e 3.3 apresentam os resultados da análise semiquantitativa local aplicada aos catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica e titânia, respectivamente.

Tabela 3.2 Análise semiquantitativa da MEV para Pt-Sn/SiO_2.

Elemento	**Tratamento Térmico (% peso)**		
	S120/15h-R200/6h	**C300/3h-R200/6h**	**C500/3h-R200/6h**
O	59,1	57,6	45,2
Si	31,6	31,8	47,2
Sn	0,8	2,5	3,0
Pt	8,5	8,1	4,6

S=secagem, C=calcinação, R=redução

Tabela 3.3 Análise semiquantitativa da MEV para Pt-Sn/TiO_2.

Elemento	**Tratamento Térmico (% peso)**		
	S120/15h-R200/6h	**C300/3h-R200/6h**	**C500/3h-R200/6h**
O	26,0	25,8	28,1
Ti	24,0	24,8	28,2
Sn	1,0	1,9	2,4
Pt	49,0	47,6	41,3

S=secagem, C=calcinação, R=redução

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam os resultados das micrografias para os catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica e titânia, submetidos ao tratamento térmico de secagem a 120°C/15h, calcinados a 300°C/3h e 500°C/3h, e reduzidos a 200°C respectivamente.

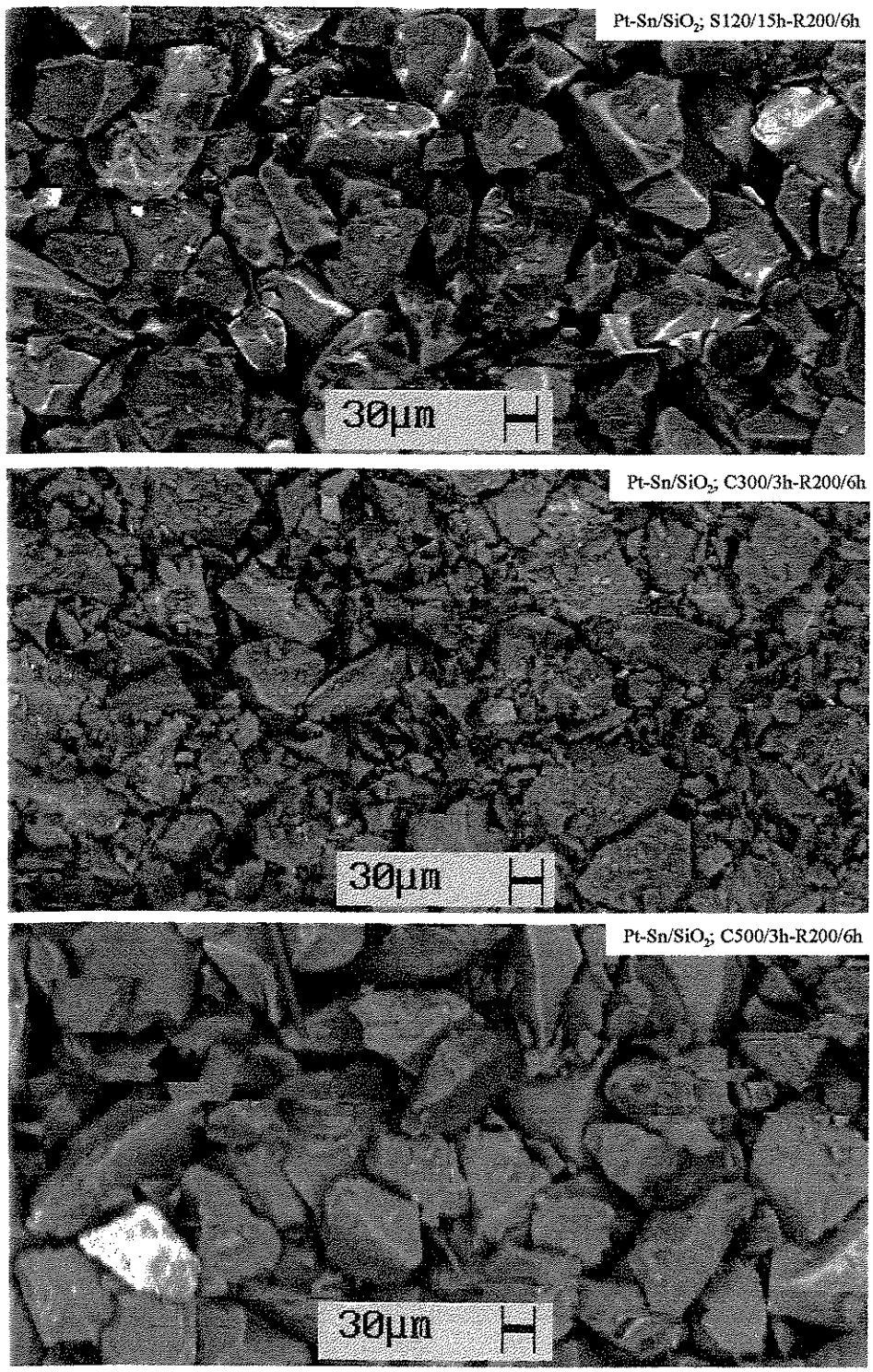


Figura 3.1 Micrografia de catalisadores Pt-Sn suportados em sílica (X 180).

As Tabelas 3.2 e 3.3 indicam a presença de estanho e platina para diferentes condições de tratamento térmico dos catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica e titânia. Embora alguns dos valores obtidos estejam muito distantes do valor nominal, a estimativa do teor de estanho aumenta e o de platina diminui com a temperatura de calcinação. As Figuras 3.1 e 3.2 mostram as micrografias com diferenças de ampliação e tamanho teórico dos suportes empregados; na Figura 3.1 nos três casos a distribuição de grãos é uniforme, enquanto na Figura 3.2(nos três casos) a distribuição de partículas metálicas não é uniforme, possivelmente devido à região de análise e parte operativa.

Concluímos que o estanho e a platina estão presentes nos pontos analisados da amostra. Os resultados obtidos para os catalisadores Pt-Sn suportados em sílica mostram que o tratamento do suporte foi adequado, a distribuição de grãos do suporte é uniforme com tamanhos menores que 0,075 mm. O tamanho das partículas metálicas não foi possível medir.

Os catalisadores Pt-Sn suportados em titânia têm a distribuição de grãos do suporte uniforme com tamanhos menores que 0,037 mm, o que demostra que o tratamento dos suportes foi adequado. Sua distribuição de partículas metálicas apresenta diferentes tamanhos. Estes catalisadores ao serem analisados devem ser tratados como óxidos semicondutores pela presença de TiO_2, devido a que no instante de análise ocasiona mobilidade de elétrons. O tamanho dos pontos mais claros mensuráveis superficialmente é de 10-400 nm, segundo WANKE et al.(1975), que aplicaram MET para partículas metálicas aproximadamente a 2,5 nm. Observa-se também problemas de sinterização, aglomeração, "clusters"(tamanhos metálicos maiores que 1nm, segundo GATES, 1994) e possivelmente a formação de solução de Pt em Sn ou Sn em Pt pela aparência dos pontos mais claros (CIMINO et al.,1975).

O efeito da temperatura de tratamento na distribuição de tamanhos de partículas metálicas não foi observado notoriamente para os catalisadores Pt-Sn suportados em sílica ou titânia, possivelmente devido à presença das fases metálicas cristalinas de Pt^o, Sn^o, PtSn, $PtSn_4$, Pt_3Sn(VASQUEZ-ZAVALA et al.,1998) ou de outras fases encontradas por XRD estarem juntas, justapostos ou separadas. A distribuição desses pontos mais claros podem indicar problemas de sinterização ou outros fenômenos por efeito da temperatura.

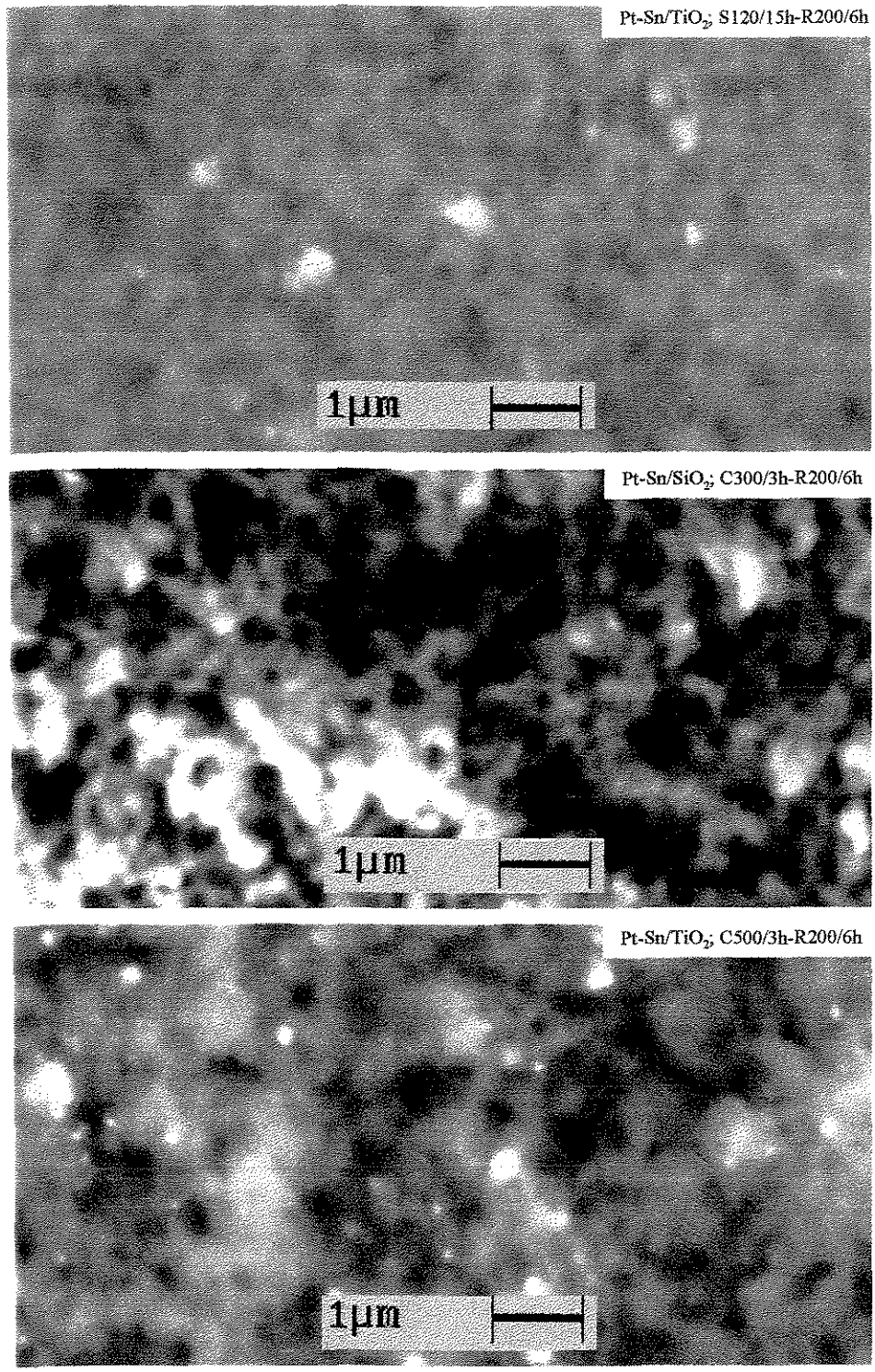


Figura 3.2 Micrografia de catalisadores Pt-Sn suportados em titânia (X 15000).

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

A difração de Raios-X é uma técnica versátil de análise não destrutiva empregada na caracterização de catalisadores, utilizada para a identificação e determinação qualitativa e quantitativa de várias formas de cristais, e para se conhecer as fases de compostos presentes em amostras em pó e sólidos.

Os cálculos de tamanho (t), parâmetro de rede cristalina (a), número de planos (m), fundamenta-se na Lei de Bragg. Aplica-se a fórmula de Scherrer para estimar o ***tamanho das partículas (t)***:

$$t = \frac{n\lambda}{B_{1/2}.\operatorname{sen}\theta} \tag{3.1}$$

n= 1, ordem de difração,

λ= 1,54056 Å, comprimento de onda de radiação-x;

$B_{1/2}$= Profundidade na metade da intensidade (radianes);

θ = posição do ângulo do pico máximo(grau),

O ***parâmetro de rede cristalina*(a)** para sistema de cristalização cúbica e tetragonal é estimado respectivamente pelas fórmulas:

$$a = d.\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{3.2}$$

$$a = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{\frac{1}{d^2} - \frac{l^2}{c^2}}} \tag{3.3}$$

a = parâmetro de rede cristalina(Å),

d = distância interplanar(Å),

h,k,l = índices de Miller.

O ***número de planos***(m) estima-se pela equação:

$$m = \frac{t}{d} \tag{3.4}$$

Os ensaios de difração de raios-x foram realizados pela técnica do pó, com radiação Kα-Cu, de comprimento de onda 1,541 Å. Foi utilizado um difratômetro da marca PHILLIPS, modelo X" PertMPD da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

As condições de operação de trabalho foram as seguintes: tipo de passo contínuo, tamanho de passo 0,03°, tempo de passo 10,5 s, tempo total de aproximadamente 7 horas de análise, ângulo de inicio 10° e ângulo final de 90°, a pressão e temperatura ambientes, em presença de ar. Nesta primeira parte os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4 para os catalisadores de Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2 sobre diferentes tratamentos térmicos.

A Figura 3.3 apresenta os resultados para os catalisadores Pt-Sn suportados em sílica, segundo o efeito do tratamento térmico. A Figura 3.4 apresenta os resultados para os catalisadores Pt-Sn suportados em titânia submetidos a diferentes tratamentos térmicos.

Os difratogramas das amostras comparam-se com as películas modelo dos microfilmes observando-se por picos maiores ou a ordem de significância dos picos para encontrar a presença de fases. Os valores obtidos a partir dos microfilmes para Pt^o estão na Tabela 3.4. O parâmetro de rede cristalina teórico para Pt^o é de 3,9231Å(ideal para ativação de hidrogênio 3,6-3,9 Å) e Sn^o apresenta sistema tetragonal $a_o=b_o=5,831$, $c_o=3,182$.

A Figura 3.3(1) apresenta possivelmente espécies relativas à SnO, $PtSn_4$, PtO_2, PtSi, Pt_2Sn_3, $PtCl_4$ entre outros para catalisadores Pt-Sn suportados em sílica não calcinados. Já a Figura 3.4(1) apresenta picos relativos às possíveis fases Sn_3Ti_5, $PtSn_4$, PtO_2, Ti_3Sn, Pt_2Sn_3, entre outros, para os catalisadores Pt-Sn suportados em titânia não calcinados. Após tratamento térmico, os catalisadores mudam seu estado, as fases anteriormente citadas diminuem, enquanto a Pt^o(que pode estar na forma de liga ou Pt isolada), apresenta um comportamento diferente, isto é, aumenta de tamanho.

Tabela 3.4 Resultados de Microfilmes para Pt

Ângulo(2θ)	d(Å)	I/Io	hkl
39,78	2,265	100	1 1 1
46,34	1,962	53	2 0 0
81,39	1,1826	33	3 1 1
67,70	1,387	32	2 0 0
85,29	1,1325	12	2 2 2

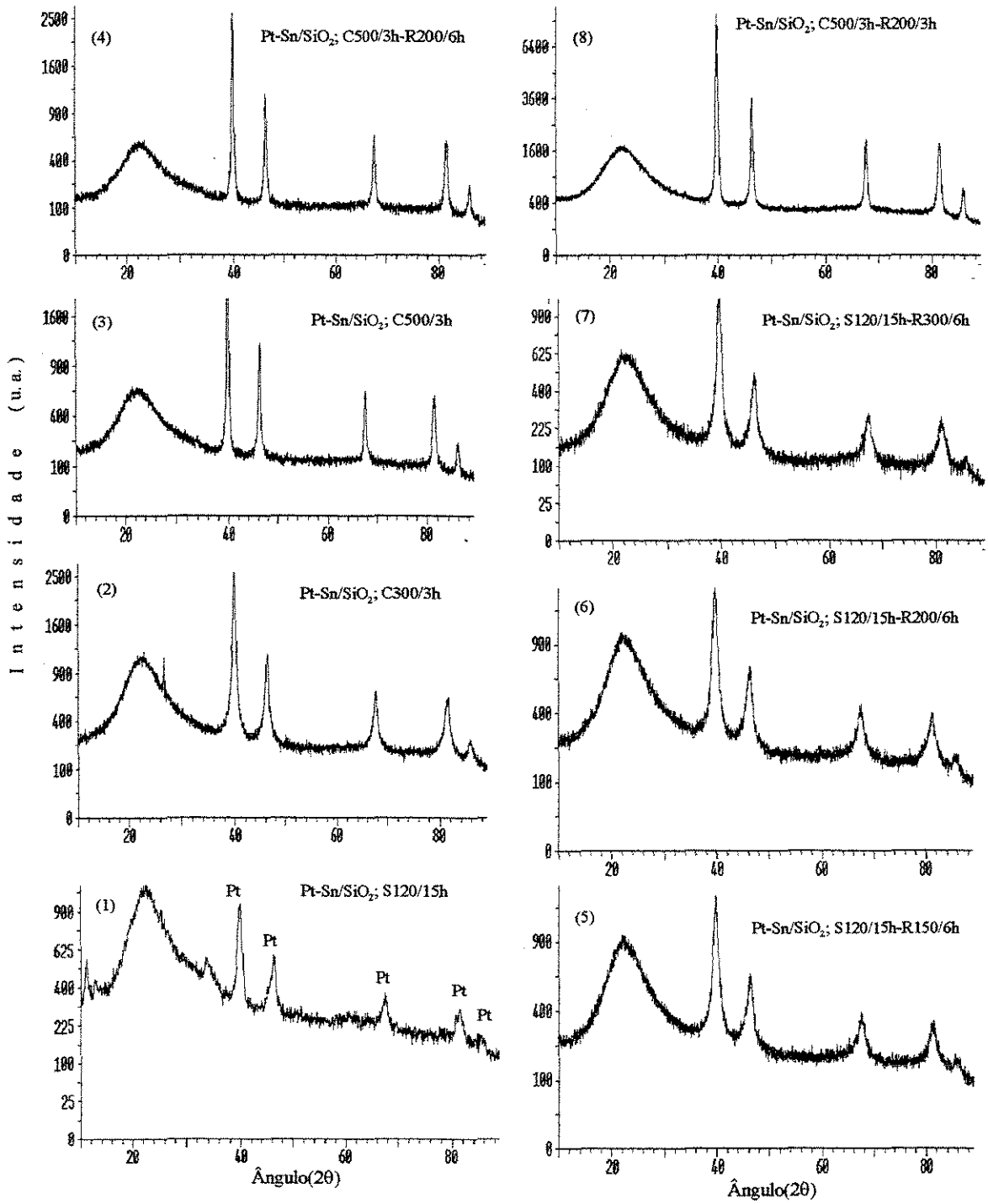


Figura 3.3 Difratogramas dos catalisadores Pt-Sn suportados em sílica.

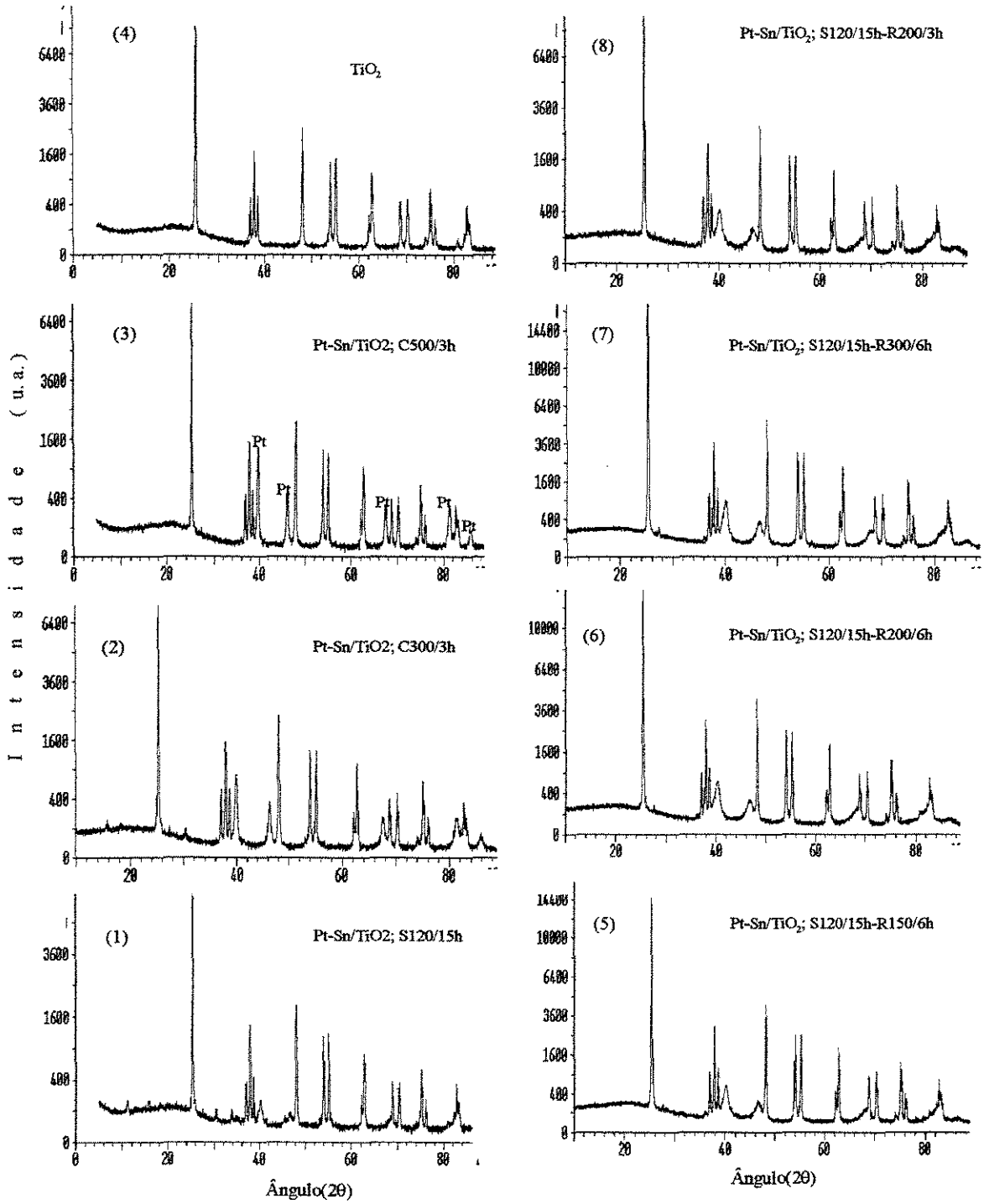


Figura 3.4 Difratogramas de catalisadores Pt-Sn suportados em titânia.

A tabela 3.5 expõe os resultados do tamanho do catalisador (calculado através do pico Pt(111)) de platina, sob efeito do tratamento térmico. A sílica e titânia apresentam sistema de cristalização tetragonal. O suporte sílica tem parâmetro de rede cristalina referencial de $a_o=b_o=4,971$Å e $c_o=6,918$Å; os valores encontrados experimentalmente são a=b=4,496Å e c=7,319Å. O suporte titânia tem parâmetro de rede cristalina de $a_o=b_o=3,7852$Å e $c_o=9,5139$Å, enquanto os encontrados experimentalmente são a=b=3,7851Å e c=9,3234Å.

Tabela 3.5 Resultados do Tamanho de platina por meio do pico Pt(111).

Catalisador	Tratamento Térmico	Ângulo (2θ)	$B_{1/2}$ (radiano)	a	m	t(Å)
SiO_2		22,25	7,813	4,496	3	10
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h	39,82	0,883	3,922	42	96
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h-R150/6h	39,78	1,067	3,9168	35	79
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h-R200/6h	39,76	1,046	3,9282	36	81
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h-R300/6h	39,73	0,910	3,9201	41	93
Pt-Sn/SiO_2	C300/3h	39,83	0,665	3,9159	56	127
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h	39,79	0,372	3,9239	100	227
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R200/3h	39,87	0,377	3,9130	99	224
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R200/6h	39,88	0,367	3,9102	102	230
TiO_2		25,37	0,154	3,7851	151	529
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h	40,20	0,659	3,9544	55	128
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R150/6h	40,18	0,857	3,8917	44	99
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R200/6h	40,19	0,849	3,8799	44	100
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R200/3h	40,25	0,830	3,8660	45	102
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R300/6h	40,19	0,831	3,8712	45	102
Pt-Sn/TiO_2	C300/3h	39,88	0,401	3,9149	93	211
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h	39,83	0,263	3,9182	142	321

Segundo as Figuras 3.3 e 3.4 pode-se observar a mudança de fase, aumento do tamanho de cristal da Pt quando se submete a amostra a um tratamento térmico incluindo secagem, calcinação e redução. WANKE et al.(1975) aplicaram XRD para partículas maiores de 2-4 nm. A Figura 3.5 apresenta a variação do tamanho de cristal de Pt, quando se submete o catalisador a diferentes temperaturas de calcinação, de redução e tempos de redução. O aumento de tamanho é maior por efeito da temperatura de secagem e calcinação; com a temperatura de redução o aumento de tamanho é menor; o tempo de redução apresenta um efeito pouco apreciável.

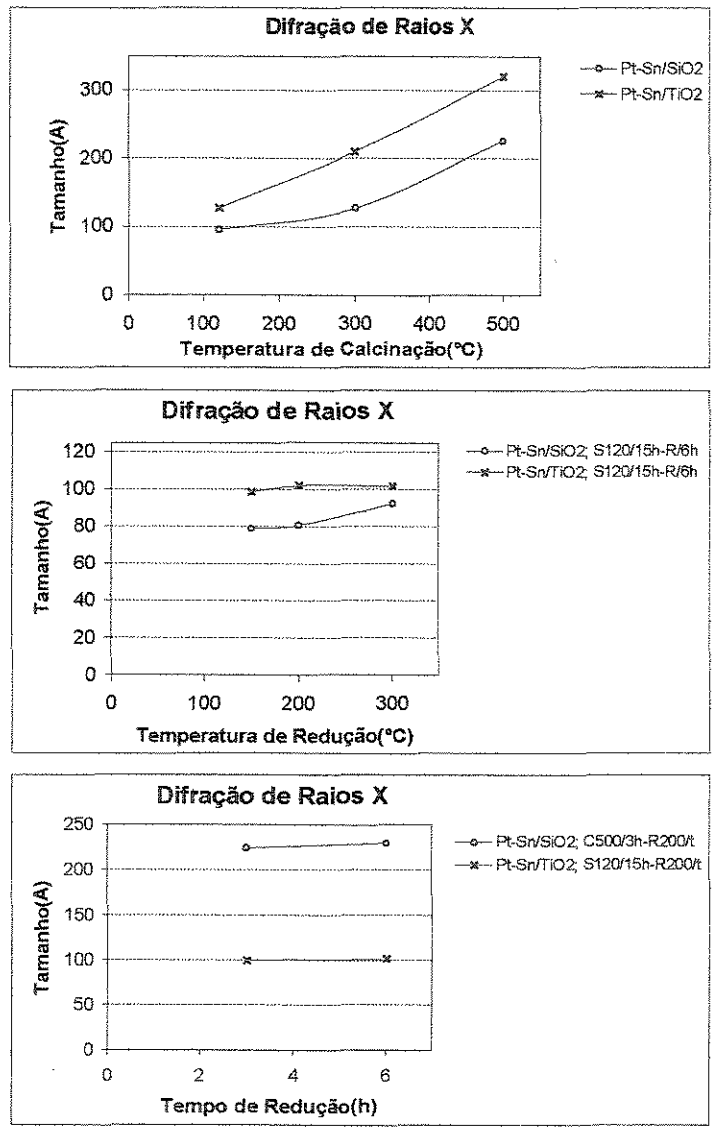


Figura 3.5 Comportamento do tamanho de Pt(111) por efeito da temperatura.

As diferentes fases formadas após a preparação mudam por efeito da temperatura, o tamanho do cristal de Pt aumenta de forma proporcional à temperatura de secagem, calcinação e redução. A diferença dos parâmetros de rede cristalina (valores experimentais) comparados aos valores teóricos, demostram a existência de diluição de platina em estanho, o qual é a causa da diminuição do parâmetro de rede cristalina dos catalisadores Pt-Sn suportados em TiO_2. Essa diluição foi observada por GALVAGNO et al.(1986a) e COLOMA et al.(1997).

SRINIVASAN et al.(1987) caracterizaram por meio de XRD os catalisadores preparados a partir do complexo $[Pt_3Sn_8Cl_{20}]^{2-}$ com 5%Pt e encontraram as fases PtSn, Pt_3Sn, $PtSn_2$ e $PtSn_4$. Destas, somente o $PtSn_4$ foi encontrado aqui.

Para algumas fases encontradas no presente trabalho, DURUSSEL et al.(1994) mostraram que o ponto de fusão para Pt_3Sn: 1402°C e PtSn: 1276°C, e a temperatura de decomposição para $PtSn_3$: 898°C, $PtSn_2$: 748°C e $PtSn_4$: 540°C.

VAZQUEZ-ZAVALA et al.(1998) mostraram que em catalisadores Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2, a Pt e o Sn formam liga e a presença de Sn diminui o tamanho de partículas de Pt. A fases químicas caracterizadas por XRD, TEM e HREM(microscopia eletrônica de alta resolução) foram Pt, Sn, PtSn, $PtSn_4$ e Pt_3Sn.

3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA(TGA)

É uma técnica sensível de caracterização de uma determinada amostra sólida, onde a variação de massa por transições de desidratação (físicas) e/ou decomposição (reação química) é acompanhada em função da temperatura, sob atmosfera controlada.

Neste trabalho a técnica foi empregada na determinação do número de moles de água por mol de precursor $H_2PtCl_6.14H_2O$ e $SnCl_2.4H_2O$, visto que esta informação não foi fornecida pelo fabricante, também para definir nos precursores hidratados de Pt e Sn e os bimetálicos preparados por co-impregnação, a temperatura na qual os íons cloreto dos precursores são removidos da superfície catalítica. Para tal, as amostras foram analisadas sob atmosfera não redutora(N_2).

A massa de amostra sólida empregada nos ensaios foi de 10,0mg. O equipamento para as análises termogravimétricas constou de uma microbalança PERKIN-ELMER, modelo TGA7, acoplada a um controlador de análise térmica TAC 7/DX. Nas condições de trabalho, a massa foi submetida a uma taxa de aquecimento igual a 10°C/min com gás N_2.

Os resultados da análise termogravimétrica são apresentados na Tabela 3.6, para catalisadores não calcinados e calcinados; no caso de catalisadores reduzidos verificou-se pouca diferença. Na Tabela 3.6, os outros referem-se à perda de cloretos e decomposição de óxidos.

A Tabela 3.6 apresenta catalisadores suportados em sílica, os quais têm maior perda de umidade que os catalisadores suportados em titânia. Verifica-se também que os outros materiais apresentam maior quantidade de perda de massa. Os catalisadores suportados em sílica contém maior quantidade de materiais voláteis que os catalisadores suportados em titânia, diferença esta que pode estar relacionada à área superficial de sílica ser maior que a titânia.

O comportamento da perda de massa pode ser observado na Figura 3.6 para os dois catalisadores de Pt-Sn suportados. A Figura 3.6 (1) apresenta uma perda de massa inicial rápida e a não decomposição de sílica, seguida da perda de produtos voláteis quase constante na faixa de temperatura mostrada. A Figura 3.6(2) apresenta uma perda de massa inicial rápida característica de secagem, seguida de uma decomposição da amostra até estado peculiar, depois uma perda de massa relativa a cloretos e outros elementos. Na figura 3.6(3), após a perda de massa inicial, verificou-se uma perda de massa quase constante;

Tabela 3.6 Resultados de análise de TGA.

Material	**Temperatura (°C)**	**Perda de Massa**		
		Umidade(%)	**Outros(%)**	**Total(%)**
SiO_2	60	2,58		
	60–120		2,99	
	120–900		2,40	7,97
Pt-Sn/SiO_2;S120/15h	60	4,23		
	60-120		1,49	
	120-900		6,63	12,35
Pt-Sn/SiO_2; C500/3h	60	3,56		
	60-300		2,06	
	300-900		2,46	8,08
TiO_2	60	0,16		
	60-120		0,06	
	120-900		0,36	0,58
Pt-Sn/TiO_2; S120/15h	60	0,33		
	60-220		1,47	
	220-445		2,15	
	445-900		0,42	4,37
Pt-Sn/TiO_2; C500/3h	60	0,16		
	60-300		0,30	
	300-900		0,42	0,88

próximo a 800°C sucede uma ligeira decomposição de algum óxido. A Figura 3.6(4) é uma figura característica de não decomposição com perda de massa de materiais voláteis . A figura 3.6(5) tem um comportamento quase igual à Figura 3.6(2). A Figura 3.6(6) apresenta um comportamento igual à Figura 3.6(4).

Os materiais apresentados, mostram uma perda de umidade de manuseio, perda de cloretos que é um veneno catalítico, nas faixas de temperatura empregadas no presente trabalho, pela formação de produtos voláteis, produtos de reação, da formação e rompimento de ligações físicas e químicas.

WÖHLER et al.(1913) expõem que a platina a temperaturas maiores de 250 °C em presença de Cl_2, produz $PtCl_4$, e este por aquecimento pode sofrer decomposição térmica a $PtCl_3$, $PtCl_2$ e PtCl. Este último é estável à pressão de uma atmosfera e 581-583°C, a Pt^{2+} é menos estável que Pt^{4+}, nenhum dos compostos de Pt(II) se dissocia dando o íon Pt^{2+}. A platina(500°C e 1 atm), forma $PtCl_2$ e este por aquecimento pode dar $PtCl_3$.

SCHÄFER et al.1960) e ALCOCK et al.(1960) concluíram que o dióxido de platina, PtO_2, é a espécie sob a qual volatiliza a platina em atmosfera de oxigênio.

DONALDSON et al.(1963) afirmaram que o estanho Sn^{2+} é menos estável que Sn^{4+}, o $SnCl_2$(ponto de fusão de 274°C), em solução aquosa produz $SnCl_4$+2Sn(OH)Cl, o SnO produz Sn + SnO_2 a 385°C à pressão de uma atmosfera em presença de N_2.

YOUNG et al.(1964) afirmaram que a interação de sais de platina com cloreto estanoso leva à formação de ânions complexos com a platina $[PtCl_2(SnCl_3)]^{2-}$.

A omissão da etapa de calcinação é, pelos resultados de TGA (Figura 3.6), adequada para Pt-Sn suportados em TiO_2 (SILVA, 1995).

3.5 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA(TPR)

É uma técnica termoanalítica de caracterização química das propriedades e reatividade de catalisadores sólidos redutíveis. A redução acontece em presença da mistura gasosa H_2/N_2 (2%H_2-98%N_2) com aumento linear da temperatura e através dela pode-se obter informações sobre a presença de óxidos metálicos, analisar os efeitos de tratamento de suporte e preparação dos catalisadores (Pt-Sn-suporte). Ademais, é uma técnica que fornece informações sobre interações entre os metais, natureza das fases, perfil de sinterização, ou seja, determinação da temperatura mínima para a redução completa dos cristais sem que haja sinterização dos mesmos; condições de redução ótimas através da determinação do grau de redução após cada tratamento.

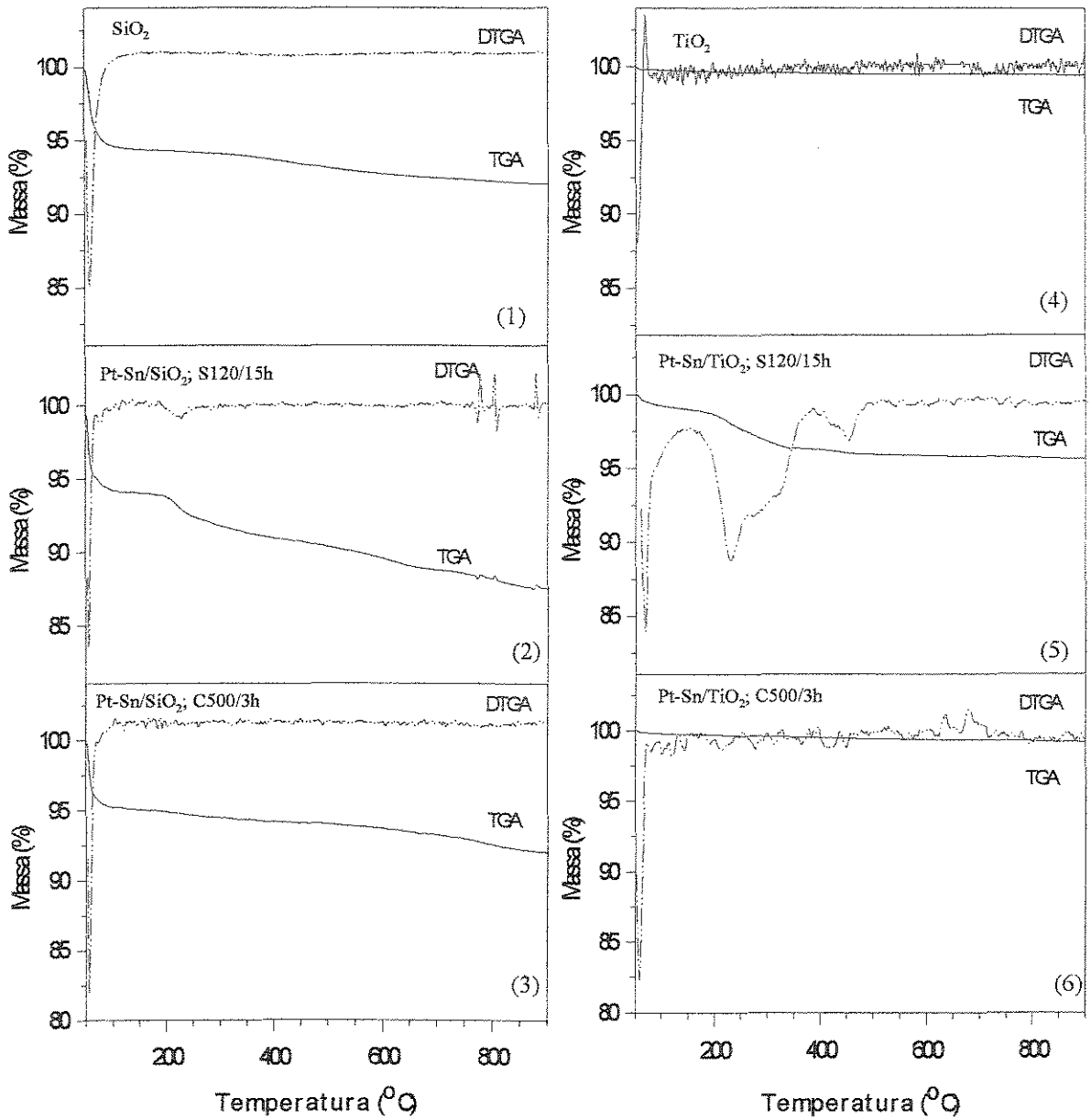


Figura 3.6 Perfil de TGA e DTGA dos precursores hidratados.

No caso de um catalisador metálico suportado, previamente oxidado, a equação química de sua redução é:

$$MxOy(s) + yH_2(g) \longrightarrow xM(s) + yH_2O(l) \qquad (3.5)$$

O TPR é aplicado ainda para estudar a origem do material catalítico, sobre reações no estado sólido, caracterização e controle de preparação dos catalisadores e análises dos efeitos de tratamento do suportes e preparação de catalisadores (Pt-Sn-suporte).

A técnica tal como empregada neste trabalho consiste em submeter o precursor catalítico com ou sem oxidação, a um aumento linear de temperatura, com mistura de gás redutor de 2%H_2-98%N_2 no reator. A Figura 3.7 apresenta o sistema experimental de redução à temperatura programada. O aparato experimental e um programa computacional BORWIN 1.20 foram utilizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos da UNICAMP.

As amostras dos precursores catalíticos suportados foram previamente submetidas à secagem em estufa a 120°C por 5 horas. O sistema é dotado de uma peneira molecular 5A com a finalidade de reter a água liberada nos produtos da reação evitando que este entre em contato com o detetor de condutividade térmica (DCT). O procedimento empregado para obter os perfis de redução são os seguintes:

1) Transferir 50 mg de amostra ao reator de quartzo em forma de U acoplado a um forno com temperatura controlada;

2) Abrir os cilindros de gases de N_2 e mistura de 2%H_2-98%N_2;

3) Purgar a linha de medida com N_2 a uma vazão de 30 cm^3/min durante 5 min aproximadamente;

4) Ajustar o fluxo de N_2 e mistura 2%H_2-98%N_2 em 30 cm^3/min;

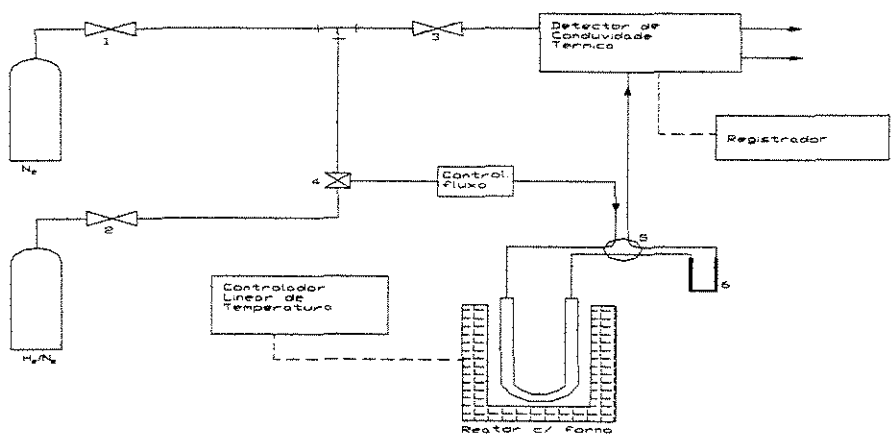


Figura.3.7 Representação esquemática da instalação de TPR

Legenda: 1-2 - válvulas abre/fecha,
3 - válvula de 3 vias,
4 - válvula agulha,
5 - válvula de 6 vias,
6 - peneira molecular

5) Ajustar o Programador de Temperatura (controlador Linear de Temperatura, modelo 316 da EUROTHERM com taxa de aquecimento de 10°C/min entre 20-900°C;

6) Ajustar o Detetor de Condutividade Térmica (DCT) até que a linha de base seja constante perto de zero;

7) Ligar o microcomputador (registrador) 386DX munido de um "software" de aquisição de dados (Borwin 1.2) e iniciar a coleta de dados. Após a análise, desligar o detetor de corrente, programador de temperatura, desconetar o forno, e fechar as válvulas dos cilindros de gases.

Nos perfis obtidos, o pico relativo à taxa máxima de redução corresponde a uma temperatura que é função do metal e da força de adsorção dos seus sítios , a qual pode ser influenciada pelo suporte ou por um segundo metal. O deslocamento de picos implica numa interação metal-metal, metal-suporte ou metal-metal-suporte.

A Figura 3.8 apresenta os resultados para o catalisador Pt-Sn/SiO_2 após secagem(120°C/15h), calcinação(500°C/3h) e redução(C500/3h-R200/6h). A temperatura de redução encontra-se em 120°C para o agente ativo Pt e 530°C para o promotor Sn. As fases presentes estimadas por meio do cálculo da fórmula empírica, apresentadas na Tabela 3.7, são os óxidos de PtO. Pt_2O_3 e PtO_2. No caso de Sn são SnO, Sn_2O_3 e SnO_2, de acordo com os resultados da literatura deveria-se manter Pt^{2+}, Sn^{4+} e Sn^{2+}.

Tabela 3.7 Consumo de hidrogênio(n): A=-3861,08291+24473,482.n.

Catalisador	Tratamento Térmico	Metal(M)	massa(g)	Área (A) (u.a.)	moles(n) (μmol)
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h	Pt	0,0787	228534,5	9,496
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h	Pt	0,0980	2152,0	0,246
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R200/6h (reação)	Pt	0,1019	85001,03	3,631
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h	Pt	0,0743	329318,3	13,614
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h-R200/6h	Sn	0,0878	150504,8	6,307
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h-R200/6h (reação)	Sn	0,1079	49485,36	2,180

S=secagem, C=calcinação, R=redução, massa= massa de catalisador, Área= área de pico.

A equação química (3.5) descrita anteriormente aplica-se para estimar as fórmulas empíricas de óxidos de platina ou óxidos de estanho.

A Figura 3.8(1) apresenta dois picos (120 e 540°C) correspondentes a compostos de Pt e Sn. Quando o material é calcinado, os picos diminuem em intensidade e se deslocam para temperaturas menores. Os catalisadores reduzidos a 200°C não apresentam picos de

redução (Figura 3.6(4)), indicando uma redução eficiente da amostra ou a presença de óxidos de Pt ou Sn dificilmente redutíveis ou ligas Pt_x-Sn_y. Após a reação aparecem picos semelhantes ao catalisador não calcinado, podendo ser provenientes de material da própria reação (reagentes, solventes, etc.) que permaneceram adsorvidos.

A Figura 3.9 apresenta os resultados para o catalisador Pt-Sn/TiO_2 após secagem (120°C/15h), calcinação (500°C/3h), redução (C500/3h-R200/6h). A temperatura de redução mínima encontra-se em 150°C para o metal Pt, no caso, de Sn é de 480°C (Figura 3.9(4)). As fases presentes estimadas (Tabela 3.7) por meio do cálculo da fórmula empírica são os óxidos PtO, Pt_2O_3, PtO_2, SnO, Sn_2O_3, SnO_2; ademais segundo experiência bibliográfica encontram-se como ions Pt^{2+} e Sn^{4+} .

Segundo a Figura 3.9(1), o catalisador não calcinado apresenta dois picos que correspondem a Pt, possivelmente com diferentes números de oxidação. A calcinação a 300°C e 500°C diminui a intensidade dos picos. Quando se reduz a 200°C aparece pico de Sn a 480°C facilmente redutível nessas condições. Após a reação pode-se observar ainda um pico de Sn a 540°C e alterações por efeito da reação. Então o estanho encontra-se fracamente ligado ou segregado superficialmente ou o estanho pode estar formando aglomerados metálicos de fase exposta de óxidos de estanho ou estanho em forma de ligas ou uma interação estanho-suporte.

Os catalisadores Pt-Sn suportados em sílica e titânia apresentam diferentes comportamentos segundo a mudança do tratamento térmico de oxidação ou redução: a presença de óxidos facil e dificilmente redutíveis, interações de metal-metal, metal-suporte ou metal-metal-suporte pelo deslocamento de picos e um perfil de sinterização menor que a temperatura de reação no caso do elemento platina.

JENKINS et al.(1977) encontraram picos em 80, 260 e 500°C. Estes picos foram associados para catalisadores suportados Pt/SiO_2 preparados por impregnação, após secagem.

MCNICOL et al.(1978) estudaram catalisadores não suportados e preparados a partir de H_2PtCl_6, após secagem a 120°C e encontraram um pico de redução a 200°C(Pt^{2+}), onde Pt^{4+} é reduzida a temperaturas entre 25 e 75°C.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

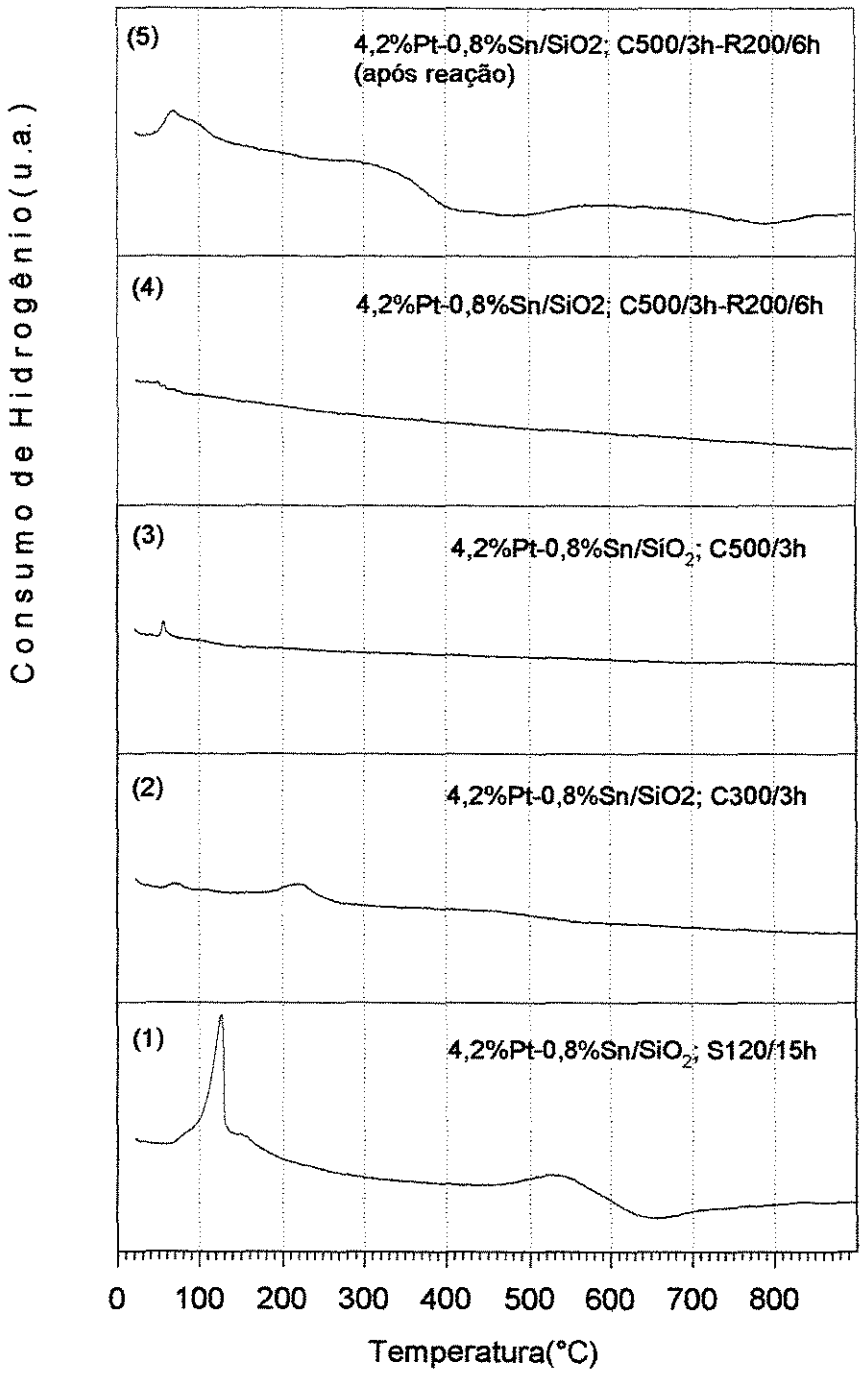


Figura 3.8 Perfil T.P.R. de catalisadores Pt-Sn suportados em sílica.

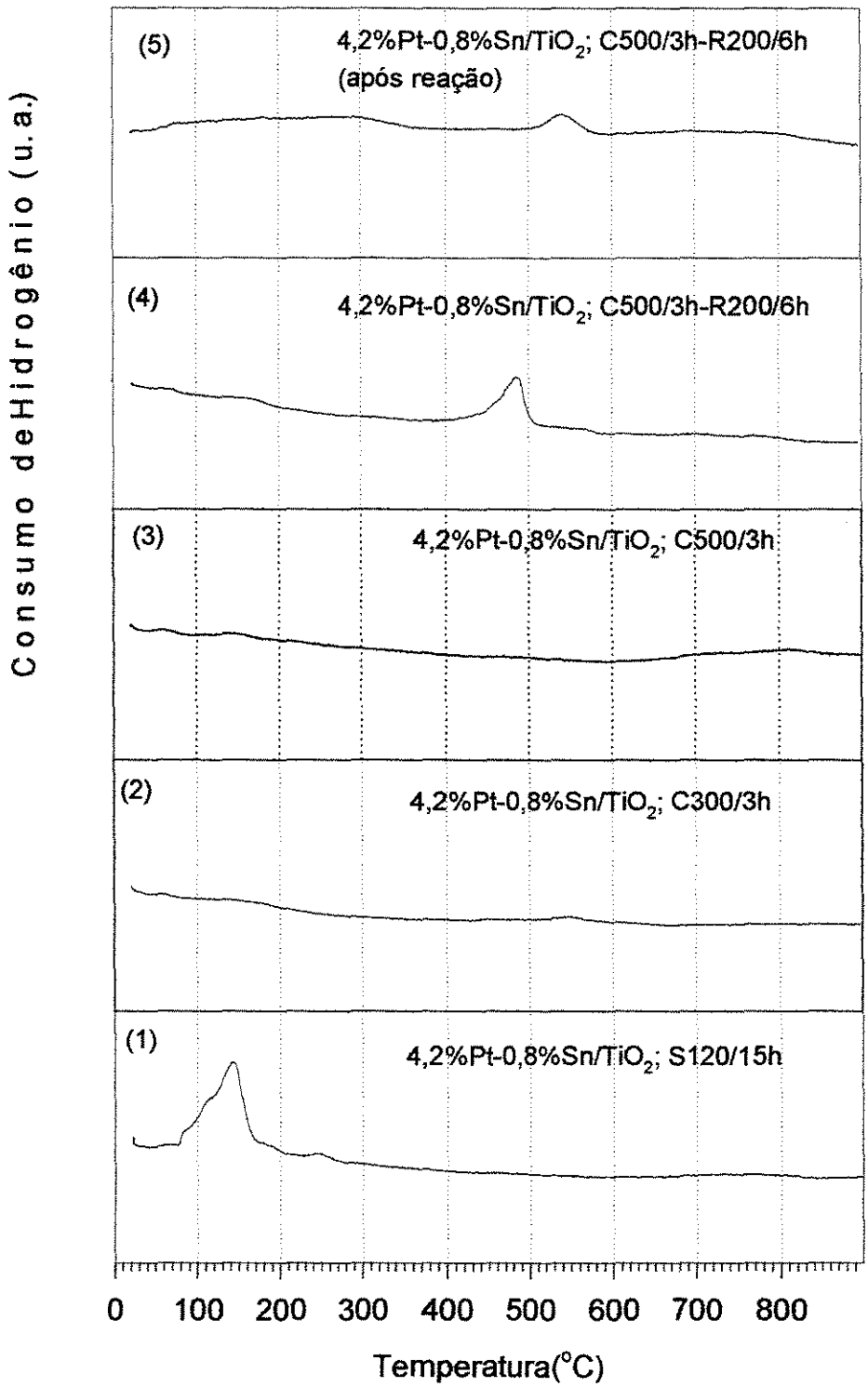


Figura 3.9 Perfil de T.P.R de catalisadores Pt-Sn suportados em titânia.

JENKINS (1979) reportou que os picos de redução variam segundo a natureza dos ligantes de coordenação e a natureza dos sais de Pt; assim ele encontrou picos de redução para platina a: $PtCl_2$(60°C), $PtCl_4$(150°C), H_2PtCl_6(180°C), $Pt(NH_3)_4Cl_2$(270°C) e K_2PtCl_6(290°C).

FOGER et al.(1981) prepararam catalisadores de Pt/SiO_2 com 0,9-2,8%Pt e não encontraram picos de redução, devido ao fato que a amostra foi submetida a reoxidação (ou calcinação), após a secagem.

LIESKE e VÖLTER(1984) usando TPR e QUIM encontraram que uma pequena parte de estanho é reduzida por hidrogênio do Sn^{4+} a Sn^{o} e formam "clusters" bimetálicos com Pt.

SEXTON et al.(1984) afirmam que cerca do 50% do estanho podem ser reduzidos a Sn^{o} em catalisadores $Pt\text{-}Sn/SiO_2$ com teores de 0,5%Pt e 1,0%Sn.

SUBRAMANIAN et al.(1991) e SUBRAMANIAN et al.(1992), supondo que altos picos de redução são indicativos de uma interação forte metal-suporte, demostraram que a força de interação Pt-suporte varia segundo a relação $Al_2O_3>SiO_2>TiO_2$.

SILVA(1995) ressalta que os perfis de TPR podem revelar a existência de liga pela presença de um pico único de redução. No catalisador Pt/TiO_2, o único pico de redução foi a 180 °C (Pt^{4+}), em Sn/TiO_2 a 340°C(Sn^{4+}) e 600°C(Sn^{2+}), após preparação. No catalisador $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ os picos obtidos foram 130°C(Sn^{4+}), 180°(Pt^{4+}) e 260°C(Sn^{2+}), quando o catalisador foi preparado por coimpregnação em solução aquosa. A separação de picos implica numa fraca interação, ausência de interação entre metais. A diferença entre os resultados apresentados no presente trabalho deve-se à forma de preparação, já que utilizamos uma relação de benzeno etanol de 4:1.

LOBÃO (1999) não encontrou picos de redução no catalisador Sn/SiO_2. Neste caso o material foi preparado em solução de benzeno etanol em relação de 1:4.

No perfil de TPR, a platina quando não apresenta picos de redução se encontra em forma de "clusters", solução de Sn em Pt ou de Pt em Sn, em forma de liga ($Pt_x\text{-}Sn_y$), interagindo com o suporte, em forma sinterizada pela reoxidação (de 300 e 500°C/3h) submetida após secagem de 120°C/15h.

3.6 QUIMISORÇÃO(QUIM)

A adsorção de um gás é um fenômeno de equilíbrio bifásico entre gás-sólido, líquido-sólido de interação física (fisissorção) e/ou química (quimissorção), com a concentração preferencial de partículas na superfície metálica. A adsorção caracteriza-se pela atuação de forças insaturadas sobre a superfície de um sólido e a concentração preferencial de moléculas sobre a superfície metálica. A fisissorção caracteriza-se por uma fraca interação entre o gás e o metal, de natureza electrostática, força do tipo de Van der Waals; origina-se de uma atração entre dipolos permanentes e induzidos, levando a não alteração da configuração eletrônica atômica e molecular. A quimissorção tem características de interação forte entre o gás e o metal, de intercâmbio ou compartilhamento de elétrons do tipo de uma ligação química

Na fisissorção, a uma temperatura abaixo da temperatura crítica, todos os gases são adsorvidos sobre qualquer sólido: não há nenhuma especificidade. Na quimissorção, ao contrário, os gases são adsorvidos a temperaturas maiores do que a temperatura crítica e alguns gases não são adsorvidos sobre alguns sólidos: tem-se aqui uma grande especificidade na adsorção.

No caso de catalisadores metálicos suportados, em temperaturas da ordem de 25°C, gases como H_2, O_2 e CO são adsorvidos somente sobre a fração metálica de catalisadores. Dessa forma é possível determinar uma propriedade seletiva da fase ativa.

O objetivo da presente caracterização é determinar a dispersão(D), volume adsorvido de gás hidrogênio sobre a superfície de Pt(V*) , área superficial metálica de Pt(S*), tamanho de partículas de Pt(t) e se há interação entre os metais Pt e Sn, e os suportes.

Após a secagem, calcinação e redução foram feitas as adsorções de H_2 dos catalisadores preparados por co-impregnação. A quimissorção foi feita no aparelho de adsorção da Micromeritics Co, Modelo ASAP 2010 Chem, do Laboratório de Recursos Analíticos e de calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP(Figura 3.10). A *técnica* consiste de um tratamento inicial de limpeza da superfície do catalisador previamente reduzido e pesado entre 0,5 e 3 g para um teor metálico de 4,2%Pt e 0,8%Sn sobre os suportes de sílica e titânia:

1) Evacuação sob fluxo de He (2 mL/min) , 120°C/30 min;

2) Evacuação sob fluxo de He (2 mL/min), 210°C/30 min;
3) Evacuação sob fluxo de He (2 mL/min) , 120°C/30 min;
4) Tratamento sob fluxo de H_2 (2 mL/min), 100°C/5 min;
5) Tratamento sob fluxo de H_2 (2 mL/min), 200°C/60 min;
6) Evacuação sob fluxo de H_2 (2 mL/min), 210°C/30 min;
7) Evacuação sob fluxo de He (2 mL/min), 30°C/30 min;
8) Análise de quimissorção sob fluxo de H2 (2 mL/min), 30°C/~5h.

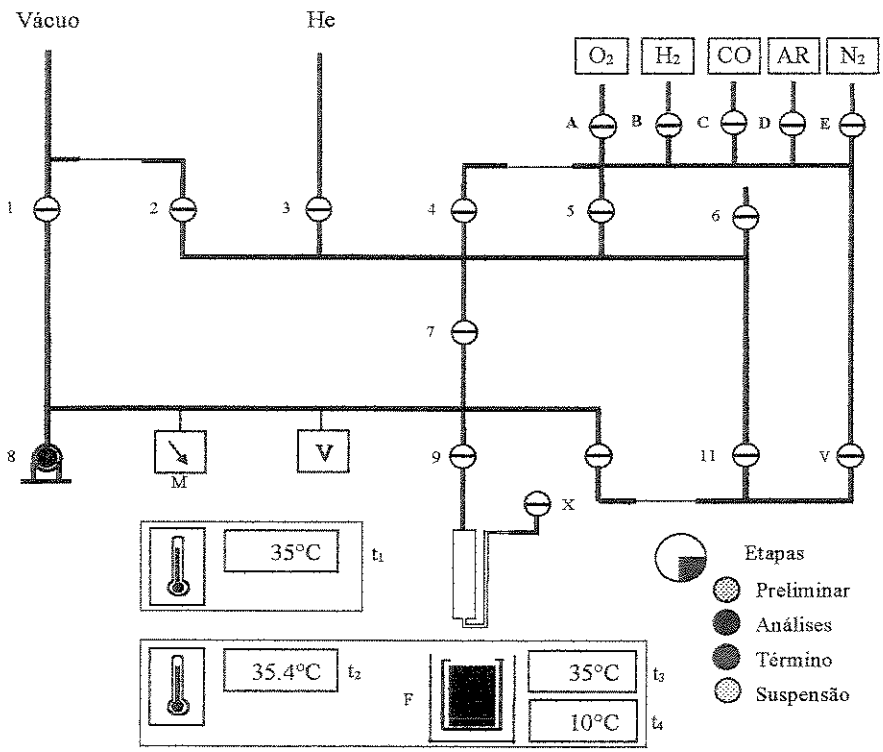


Figura 3.10 Diagrama de fluxo da Quimissorção(ASAP 2010 Chem-Micromeretics).

LEGENDA:
Válvulas solenóides de controle:1,2,3,4,5,6,7,9,X,11,A,B,C,D,E
Indicador de temperatura: termopar (t_1), forno(t_2), análise(t_3), taxa de aquecimento(t_4)
Medidor de pressão(M) Forno(F)
Válvula de vácuo(V) Câmara de calibração(8)

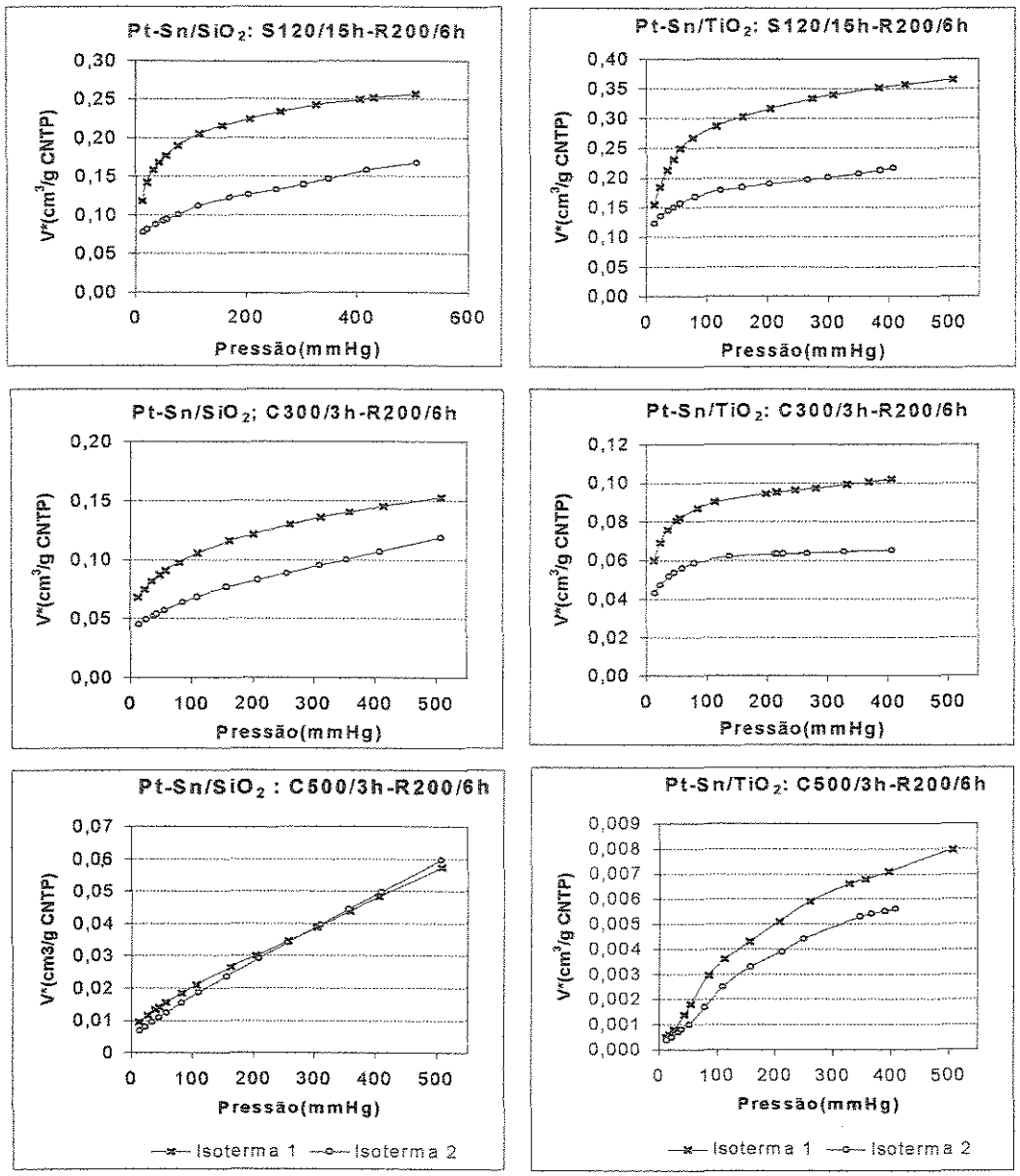


Figura 3.11 Isotermas de Quimissorção de H_2 em catalisadores Pt-Sn suportados.

A quimissorção foi feita de acordo com o seguinte *procedimento*:

1) *Adsorção total de H_2*(pressões de equilíbrio crescentes entre 10 e 500 Torr a 30 °C, primeira isoterma formada pela adsorção física(reversível) e adsorção química(irreversível);

2) *Evacuação em vácuo* à pressão de $1{,}33 \times 10^{-4}$ Pa a 30°C por 15 min;

3) Adsorção reversível de H_2, pressões de equilíbrio crescente até 500 Torr a 30°C, Segunda isoterma, formada pela adsorção física(reversível), obtida após evacuação de H_2 total adsorvido.

As duas isotermas dispostas num gráfico de volume adsorvido de monocamada por grama de catalisador(V*[cm^3/g CNTP]) versus pressão de equilíbrio, extrapolando até a pressão zero fornecem, por diferença, o volume de H_2 adsorvido irreversivelmente segundo a Figura 3.11. Esta figura apresenta as isotermas de H_2 em catalisadores de Pt-Sn. Assumindo-se a seguinte equação estequiométrica:

$$2Pt + H_2 \longrightarrow 2Pt\text{-}H \qquad (3.6)$$

A relação estequiométrica foi de 1 átomo de hidrogênio adsorvido por um átomo de Pt, em forma dissociativa. Pode-se determinar o ***grau de dispersão*(D)** do metal sobre o suporte através da relação:

$$D = \frac{N_e}{N_M} * 100 \qquad (3.7)$$

N_e : número de átomos expostos de metal Pt/g de catalisador,

N_M :número total de átomos de metal/g de catalisador.

O valor da ***área metálica especifica*(S*)** é determinado pela equação:

$$S^* = \frac{V^*}{V_o} . N . \frac{\upsilon}{\sigma} \qquad (3.8)$$

S* : área metálica especifica (m^2/g de catalisador);

V* : volume de monocamada de H_2 adsorvido($m^3(H_2)$/g de catalisador)

V_o : 22414 [cm^3/mol (CNTP)]

N : $6{,}022 \times 10^{23}$ (partículas/ mol)

υ: número de átomos metálicos Pt/ molécula adsorvida de hidrogênio,

σ : $1{,}25 \times 10^{19}$ átomos de Pt/ m^2 de Pt

O ***tamanho de partículas*** **(t)** de Pt(monocamada) para um sistema de cristalização cúbica vêm da relação:

$$t = \frac{1}{\rho_M . S_M} \qquad (3.9)$$

t : (m)

ρ_M : 21.45×10^6 [g(Pt)/m^3(Pt)]

S_M : área metálica de Pt/ g de metal Pt.

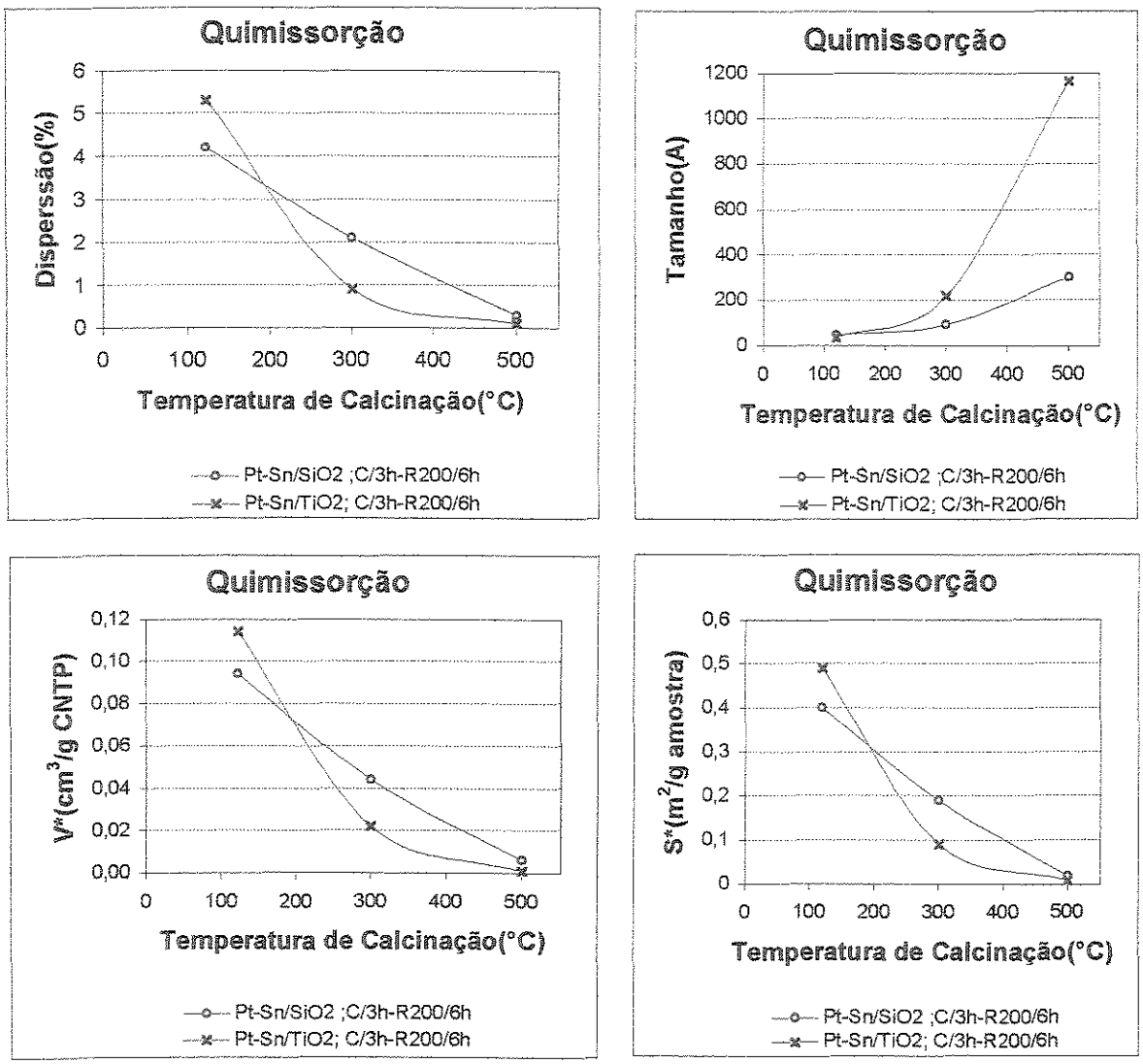


Figura 3.12 Resultados de análise de quimissorção para Pt-Sn suportados.

A tabela 3.8 apresenta os resultados obtidos na quimissorção para coeficiente de correlação(r^2= 0.999).

Tabela 3.8 Resultados da análise de quimissorção.

Catalisador	massa (g)	D (%)	S_M (m^2/g Pt)	S* (m^2/g)	V* (cm^3/g)	t (Å)
Pt-Sn/SiO_2;S120/15h-R200/6h	0.5215	4,2	10,4	0,4	0,09	45
Pt-Sn/SiO_2;C300/3h-R200/6h	0,9927	2,1	5,1	0,2	0,04	92
Pt-Sn/SiO_2;C500/3h-R200/6h	2,4842	0,3	1,5	0,02	0,01	303
Pt-Sn/TiO_2;S120/15h-R200/6h	0,5880	5,3	13,1	0,5	0,11	36
Pt-Sn/TiO_2;C30/3h-R200/6h	1,2153	0,9	2,2	0,1	0,02	220
Pt-Sn/TiO_2;C500/3h-R200/6h	2,9782	0,1	0,4	0,01	0,001	1166

S=secagem; C=calcinação; R=redução

A Figura 3.12 apresenta os resultados de dispersão(D), tamanho de partículas(t), volume adsorvido(V*) e área metálica especifica(S*). A Figura 3.12 mostra que com a temperatura de calcinação de 120°C/15h, 300°C/3h e 500°C/3h a dispersão, o volume adsorvido e área metálica especifica diminuem; ao contrário, o tamanho de partículas de Pt aumenta para ambos os catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica ou titânia. A diminuição da área superficial metálica pelo efeito de temperatura é demostrada pelo aumento de massa do catalisador.

GITLITZ et al.(1983) afirmaram que o SnO pode sofrer decomposição a temperaturas maiores que 385°C, é insolúvel em água ou metanol, é solúvel em ácidos e alcalinos concentrados, ademais reage rapidamente com ácidos orgânicos e minerais. GRAF(1996) afirma que o composto de $Sn(OH)_2$ não existe; o $SnO.H_2O$ existe como cristais brancos amorfos; o SnO_2 pode sofrer uma decomposição a temperaturas maiores que 1500°C a $SnO+O_2$. BENTON(1930) publicou seus resultados sobre a quimissorção de hidrogênio para 4,269 g de platina preta em 25°C, cujo volume da monocamada de H_2 adsorvido, V^* é aproximadamente igual a 1,60 cm^3/g(Pt):

P_{H2}(mmHg)	1,1	23,5	67,8	162,4	393,0	574,0	768,0
cm^3(CN)	6,06	6,63	6,83	6,97	7,12	7,21	7,34

CAPITULO IV

TESTES CATALÍTICOS

Os catalisadores preparados pelo método de coimpregnação foram testados quanto ás suas atividades, conversões e seletividades na reação de hidrogenação seletiva do citral. Antes de efetuar os testes catalíticos foram determinadas as variáveis e os parâmetros que governam a atividade catalítica para comparar as propriedades intrínsecas aos catalisadores.

A reação de hidrogenação seletiva de citral é um processo complexo que apresenta três fases: fase gasosa (o reagente hidrogênio), fase líquida (o meio reacional) e a fase sólida (o catalisador). A hidrogenação vai ocorrer por interação entre solvente, hidrogênio, o citral, a fase metálica ativa (Pt), o promotor (Sn) e o suporte em catalisadores Pt-Sn suportados. Desse modo, é necessário a agitação da suspensão do catalisador para homogeneizar a solução, reduzir gradientes de concentração e difusão, dispersar as partículas do catalisador para evitar os gradientes de concentração intragranulares. Para evitar tais problemas, é necessário trabalhar em condições em que a velocidade de reação seja independente da velocidade de agitação e proporcional à massa de catalisador empregada.

Nos testes catalíticos foram estudados os temas seguintes:

1) Reagentes e materiais;
2) Técnica experimental;
3) Análise cromatográfica;
4) Expressões usadas na apresentação dos resultados;
5) Determinação das condições experimentais;
6) Resultados dos testes catalíticos.

4.1 REAGENTES E MATERIAIS

Os reagentes utilizados como *mistura reacional* são os seguintes:

- Citral(3,7 dimetil-2,6-octadienal), fornecido pela SIGMA CHEMICAL CO, 97% de pureza, peso molecular ($C_{10}H_{16}O$) 152,24, mistura de isômeros cis (61%) e trans (36%). A massa de citral empregada nos testes catalíticos foi de 3,2156 g.
- Tetradecano, utilizado como padrão interno, fornecido pela SIGMA CHEMICAL CO, 99% de pureza, peso molecular($C_{14}H_{30}$) 198,4. A massa empregada foi de 0,3249 g .
- n-heptano, empregado como solvente, por seu caráter apolar, fornecido pela SIGMA CHEMICAL CO, com mais de 99% de pureza, peso molecular(C_7H_{16}) 100,2. O volume utilizado foi suficiente para completar 20 mL.
- Hidrogênio, utilizado como gás reagente na reação catalítica de citral, 100% de pureza, fornecido pela White Martins.

Os sistemas catalíticos empregados foram o catalisador monometálico e bimetálico suportados em sílica ou titânia, na quantidade de 300 mg, aos quais se agregou n-heptano até completar 60 mL.

4.2 TÉCNICA EXPERIMENTAL

O *sistema de alimentação* gasoso da Autoclave Engineers libera o hidrogênio para o reator. A mistura reacional é alimentada manualmente à ampola porta-reagentes e o catalisador ao reator. A mistura reacional é alimentada ao reator quando as condições operatórias são alcançadas, tendo início a reação logo que o hidrogênio é alimentado ao reator.

O *sistema* empregado para a reação de hidrogenação do citral está apresentado na Figura 4.1. Consiste basicamente, em um reator do tipo "Parr" e o sistema de alimentação da gasosa(em batelada) de hidrogênio,"BRGDS". Este sistema constitui-se por dois módulos separados e interconectados por cabos elétricos e tubos de inox:

1.- Módulo do Reservatório, contém todos os componentes para armazenagem de gás em pressão elevada;

O Módulo de Reservatório consiste em um sistema que permite:

- Fornecer gás reagente do cilindro para o reservatório de pressão (pressão utilizada igual a 12 MPa e pressão máxima recomendada igual a 18,6 MPa);
- Fornecer gás reagente do reservatório ao reator;
- Fornecer gás inerte para o vaso de reator e ampola que armazena o reagente;

- Despressurizar o reator;
- Fornecer ar sintético para acionar as válvulas pneumáticas por meio das teclas denominadas "charge" e "deliver", que controlam o enchimento e o esvaziamento do reservatório.

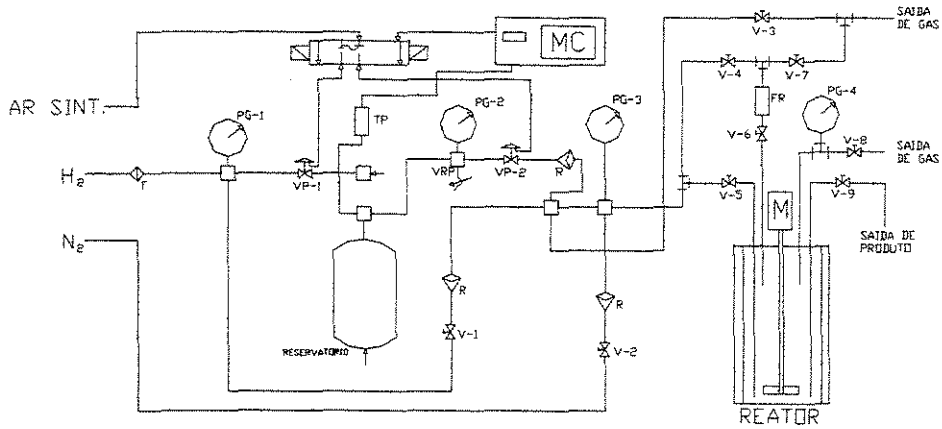


Figura 4.1 Representação esquemática do sistema de reação.

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

Num painel acham-se instalados três manômetros que medem a pressão na linha (PG-1), a pressão do reservatório (PG-2) e a pressão do reator (PG-3), três válvulas do tipo agulha: V-1 opera no desvio do hidrogênio, V-2 opera com o gás inerte e V-3 com o gás hidrogênio que sai do reservatório para o reator; VRP para regular manualmente a pressão de trabalho no reator. Indiretamente, esse sistema mede a quantidade de gás liberado por monitoramento da queda de pressão no reservatório, através de um transdutor de pressão, quando o gás é liberado para o reator.

2.- Módulo de Controle, em seu interior encontra-se instalada uma interface serial EIA-232 que permite operar o módulo do reservatório para a obtenção de dados no decorrer da reação.

O *reator* utilizado é do tipo tanque agitado, de concentração uniforme e dispersão desprezível, com capacidade para 300mL (autoclave), em aço inoxidável. É equipado por um eixo munido de uma hélice com quatro pás em ângulo, com transmissão de movimento

por meio de uma correia que liga a polia do motor ao eixo de transmissão. A pressão dentro do reator (50 bar) é mantida constante por meio de uma válvula reguladora manual (VRP). Devido à exotermicidade das reações de hidrogenação, o sistema é dotado de um controlador de temperatura programável.

O *procedimento* para a reação de hidrogenação de citral foi o seguinte:

1) Fechar todas as válvulas de entrada e saída à ampola porta-reagente e ao reator;

2) Carregar a alimentação ao reator e ampola de reagente (FR). O reator é carregado com 300 mg de catalisador e completado até 60 mL de n-heptano. O frasco é carregado com a mistura reacional.

3) Abrir os cilindros de gases: hidrogênio(pressão do reator + 20 [bar]) como gás reagente e nitrogênio(5<Pressão<10 [bar]) para purgar.

4) Purgar com gás inerte e gás reagente as unidades. O gás inerte é nitrogênio (10 bar) para purgar o reator e o frasco respectivamente, por meio da abertura de válvula V-2 no painel do módulo reservatório, repetindo-se esta etapa por três vezes, para eliminar traços de ar atmosférico. Logo em seguida, purgar o frasco e o reator com gás reagente(70 bar), através das válvulas pneumáticas VP-1 e VP-2, que são acionadas pelas teclas "charge" e "deliver" no painel de controle do módulo do reservatório; ao acionar a tecla "charge", a válvula VP-1 é aberta, permitindo a passagem do gás do cilindro para o reservatório, ao passo que a tecla "deliver" abre a válvula VP-2, liberando o gás reagente do reservatório para o reator.

5) Ativar o catalisador em presença de solvente, para reduzir aquela camada óxida superficial dos catalisadores. A pressão no reator é ajustada para metade do valor desejado (35 bar), a temperatura é ajustada para 97°C e a agitação em 1500 RPM. O catalisador permanece nessas condições por 1 h.

6) Reação catalítica: primeiro, reajustar a pressão do trabalho geral, logo aumentar a temperatura de reação a 126°C, depois reajustar a pressão do reator para 50 bar, em seguida diminuir a pressão do reator até 40 bar para carregar a mistura reacional da ampola de reagentes ao reator por diferença de pressão entre a ampola porta-reagente e o reator. Imediatamente fornecer gás reagente ao reator abrindo a válvula V-5 e acionando a tecla "charge"; em seguida inicia-se a coleta de dados através do computador. Posteriormente coletar amostras de produto pela V-9 em intervalos de tempo regulares para serem analisados por cromatografia gasosa.

7) Terminar a reação catalítica após concluída a coleta de dados, desligando todas as condições de trabalho a zero e fechar todas as válvulas, ato seguido pela limpeza da ampola porta-reagente com 15 mL de hexano e purgando com nitrogênio; depois o reator com 60 mL de hexano a temperatura de 240°C por 1 h; repetindo por três vezes.

4.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A análise cromatográfica dos produtos da reação foi realizada por um cromatógrafo a gás (Hewlett Packard 5890 Série II) equipado com um detetor de ionização de chama e coluna capilar HP-5 (5% PH ME Siloxano, 0,25 μm de espessura de filme, 30 m x 0.32 mm ID), no LDPC. Como gás de arraste empregou-se He, cujo fluxo foi mantido em 1 mL/min. O sistema de injeção com divisão de amostra foi calibrado para uma razão de divisão de 1/100, ou seja, do volume de amostra injetado (0,5μL) apenas um centésimo passa pelo interior da coluna capilar.

A análise foi feita com programação de temperatura do forno. A temperatura da coluna foi mantida inicialmente em 140°C por 1 minuto e, em seguida, elevada até 152°C a uma taxa de aquecimento de 4°C/min; depois a temperatura é elevada a 240°C a uma taxa de 40°C/min e mantida nesse valor para acelerar a saída de produtos mais pesados ou poluentes durante 6 minutos.

Tabela 4.1 Resultados de Calibração do Cromatógrafo.

Composto	Pureza (%)	Equação: Ai=a+bCi		Coeficiente r^2	Tempo de retenção(min)
Citronelal	87,5	a=0,0225	b=0,381	1,00	2,38
3,7 Dimetil Octanol	99	0,0660	0,637	1,00	2,58
Citronelol	95	0,0553	0,629	1,00	2,79
Nerol	97	0,0540	0,626	0,998	2,83
Neral	36	0,1060	0,558	0,994	2,93
Geraniol	98	0,0205	0,607	0,999	2,98
Geranial	61	-0,00259	0,614	0,986	3,13
Tetradecano	99	-	-	-	4,29

Ai=área do composto/área de padrão interno
Ci=concentração do composto/concentração de padrão interno

O cromatógrafo foi calibrado por meio de um padrão interno. O padrão interno escolhido foi o tetradecano, por ser um componente químico de características semelhantes

aos componentes a serem analisados e de fácil separação dos demais produtos. A Tabela 4.1 mostra os resultados da calibração do cromatógrafo.

A Figura 4.2 mostra um resultado típico da análise cromatográfica usada para o catalisador Pt-Sn/TiO_2 S120/15h-R200/6h, para uma hora de reação.

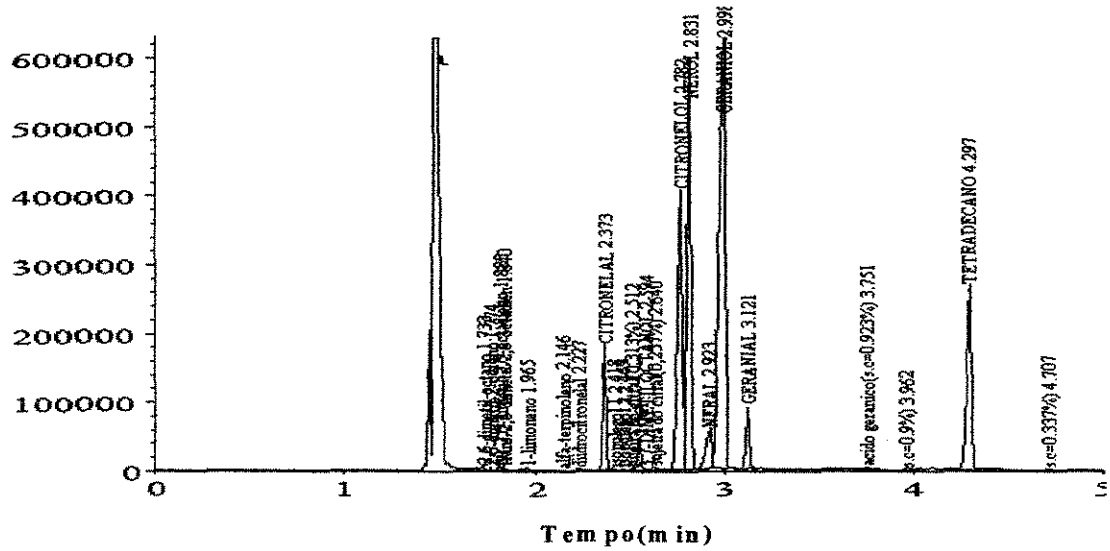


Figura 4.2 Exemplo de análise cromatográfica da reação de hidrogenação de citral.

4.4 EXPRESSÕES USADAS NA APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

A apresentação dos resultados foi realizada mediante a determinação da atividade catalítica da reação de hidrogenação de citral, expressa pela velocidade de reação sobre massa de catalisador (r_P), a conversão de citral (X_A) e a seletividade de geraniol e nerol (S_{G+N}). O monitoramento das concentrações de citral (A), que é um composto de dois isômeros: (geranial e neral), fornece como produtos reduzidos: geraniol (G), nerol (N), citronelal (CAL), citronelol (COL), 3,7 Dimetil Octanol (3,7OL) e outros produtos.

A ***atividade catalítica*(r_P)**, expressa pela seguinte relação no presente trabalho:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = \frac{dn_A}{V.dt} = C_{Ao}.\frac{dX_A}{dt} \qquad (4.1)$$

ou

$$r_P = \frac{dn_A}{m.dt} \qquad (4.2)$$

$$mr_P = V r_A \tag{4.3}$$

onde:

r_A : velocidade de reação volumétrica[mmol(A)/volume de solução(L).tempo de reação(h)]

r_P : velocidade de reação mássica[mmol(A)/massa catalisador(g).tempo de reação(h)]

n_A : número de moles de citral no tempo t[mmol]

t : tempo de reação[h]

m : massa de catalisador[g]

V : volume de sistema reacional(L)

A ***conversão***(X_A) expressa pela seguinte equação:

$$X_A = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} * 100 \tag{4.4}$$

onde:

X_A : Conversão de citral em tempo t[%]

C_{Ao} : Concentração inicial de citral[mmol(A)/L]

C_A : Concentração de citral no tempo t [mmol(A)/L]

A ***seletividade***(S_{G+N}) aos produtos geraniol e nerol, expressa pela equação:

$$S_{G+N} = \frac{C_G + C_N}{\sum C_{produtos}} * 100 \tag{4.5}$$

onde:

S_{G+N} : seletividade de geraniol e nerol no tempo t[%]

C_G : concentração de geraniol no tempo t [mmol(G)/L]

C_N : concentração de nerol no tempo t [mmol(N)/L]

$\Sigma C_{produtos}$: somatório de todos os produtos reduzidos no tempo t[mmol(p)/L]

4.5 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

As condições experimentais aplicadas para a reação de hidrogenação seletiva de citral são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Condições experimentais para a reação de hidrogenação seletiva do citral.

Variável	Quantidade
Pressão (bar)	50
Temperatura (°C)	126
Volume de sistema reacional (mL)	80
Velocidade de agitação (RPM)	1500
massa de catalisador (g)	0,3
massa de citral (g)	3,2156
massa de tetradecano (g)	0,3249

Como solvente foi utilizado n-heptano suficiente para completar 80 mL de volume de sistema reacional: 20 mL na ampola porta-reagente e 60 mL no reator. As condições de trabalho empregadas foram as mesmas utilizadas por DIDILON et al.(1991), GILBERT et al.(1993), SILVA(1995), COUPÉ(1998) e LOBÃO(1999).

4.6 RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS

Os resultados dos testes catalíticos com a reação de hidrogenação seletiva do citral são analisados sobre os seguintes aspectos: efeito do suporte; efeito do promotor; efeito da temperatura em catalisadores não calcinados (CNC); efeito da temperatura de calcinação; efeito da temperatura de redução; efeito do tempo de redução e efeito do tempo de reação.

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados obtidos com todos os catalisadores estudados na hidrogenação de Citral(A) com 2 horas de reação. A coluna "OUTROS" dessa tabela, refere-se a produtos reduzidos de reações múltiplas em série, paralelas e mistas, tais como 2,6-Dimetil-Octano, 2,6Dimetil-2-Octeno, Cis-2,6-Dimetil-2,6-Octeno, Trans-2,6-Dimetil-2,6-Octadieno, 1-Limoneno, α-Terpineol(β, γ, δ), 3,7 Dimetil 2-Octenal, 3,7 Dimetil Octanal(Dihidrocitronelal), Isopulegol(neo-isopulegol, iso-isopulegol, neoiso-isopulegol) e Mentol(neomentol, isomentol, neoisomentol), produtos estes identificados por Espectroscopia de Massa.

Tabela 4.3 Resultados da Reação de Hidrogenação de Citral com 2 horas de reação.

Catalisador	Tratamento Térmico	r_P* (mmol/g.h)	X_A (%)	Seletividade(%)				
				G+N	CAL	3,7OL	COL	OUTROS
%5Pt/SiO_2	C350/2h-R200/4h	9	15	8	8	-	3	81
1,06%Sn/SiO_2	S120/15h-R400/4h	829	37	-	5	-	-	95
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h-R150/6h	403	100	55	1	-	34	10
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h-R200/6h	862	100	57	0	-	33	10
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h-R300/6h	409	100	59	12	-	23	6
Pt-Sn/SiO_2	C300/3h-R150/6h	728	100	56	-	-	35	9
Pt-Sn/SiO_2	C300/3h-R200/6h	713	100	57	-	-	36	7
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R150/6h	382	100	66	-	-	33	1
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R200/6h	293	100	79	-	-	21	-
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R200/3h	235	100	69	-	-	31	-
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R300/6h	727	100	65	-	-	35	-
4,7%Pt/TiO_2	S120/15h-R190/4h	958	62	38	22	8	18	14
1,06%Sn/TiO_2	S120/15h-R400/4h	17	5	-	-	-	-	100
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R150/6h	271	100	67	-	-	31	2
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R200/6h	249	100	69	-	-	30	1
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R200/3h	141	100	72	4	-	22	2
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R300/6h	245	100	65	3	-	31	1
Pt-Sn/TiO_2	C300/3h-R150/6h	28	16	79	19	-	-	2
Pt-Sn/TiO_2	C300/3h-R200/6h	37	26	80	20	-	-	-
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h-R150/6h	26	9	86	11	-	-	3
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h-R200/6h	46	12	96	3	-	-	1
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h-R300/6h	22	6	87	6	-	-	7

S= secagem; C= calcinação; R= redução; *r_P para tempo inicial da reação.

4.6.1 Efeito de Suporte em Catalisadores Monometálicos à Base de Pt ou Sn

A Figura 4.3 apresenta os resultados característicos da hidrogenação do citral sobre catalisadores 5%Pt/SiO_2 submetidos a calcinação a 350°C/2h e reduzidos a 200°C/4h, bem como sobre catalisadores 4,7%Pt/TiO_2 submetidos a secagem a 120°C/15h e redução direta a 190°C/4h.

Esses resultados nos permitem visualizar claramente as seletividades dos catalisadores Pt/SiO_2 e Pt/TiO_2 da ordem de 8% e 38% aos álcoois insaturados. Foram obtidos os produtos: geraniol G), nerol N), citronelal CAL), citronelol COL), 3,7 dimetil octanol 3,7OL) e outros, sendo reconhecidos em outros, produtos da isomerização do citronelal(isopulegol e mentol), produtos de hidrogenação de citronelal (3,7 dimetil octanal). Estes resultados permitem estabelecer um esquema para transformação química como apresentado na Figura 4.4 a seguir.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

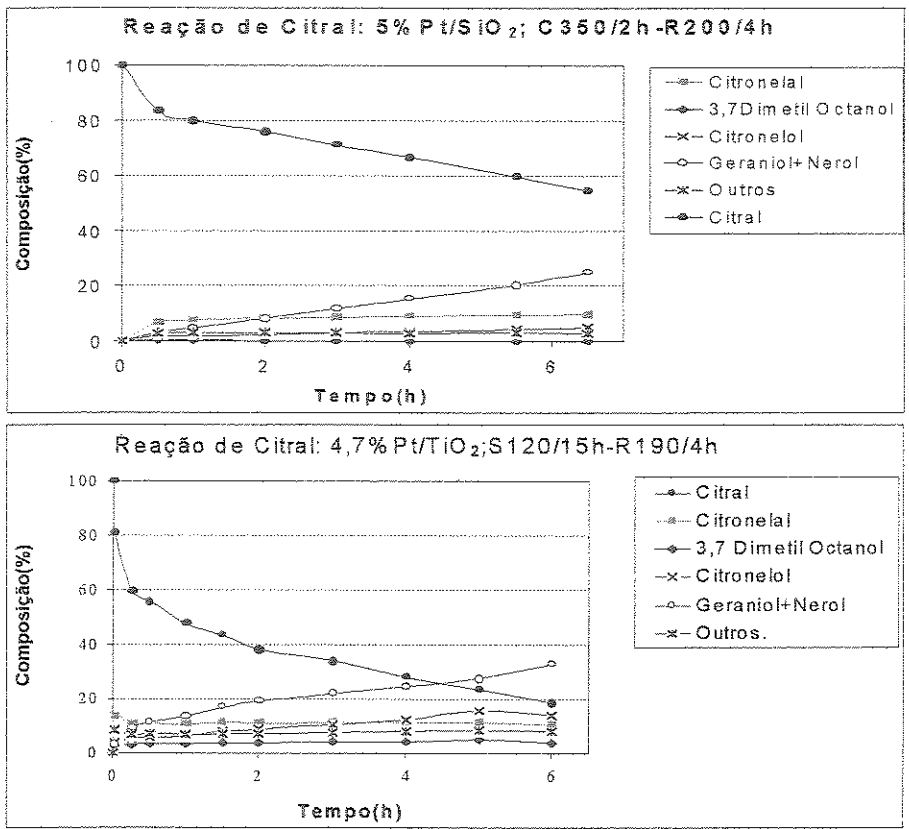
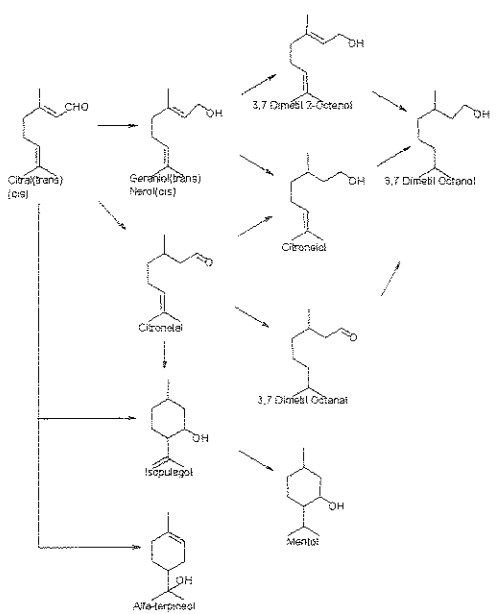


Figura 4.3 Efeito dos suportes SiO_2 e TiO_2 em presença de Pt.



ESQUEMA I
5%Pt/SiO2; C300/2h-R200/4h
4,7%Pt/TiO2; S120/15h-R190/4h

Figura 4.4 Esquema I para a reação de hidrogenação do citral.

A mudança do tipo de suporte empregado demostrou causar um efeito na atividade do catalisador, conversão e seletividade aos álcoois insaturados. O catalisador torna-se seletivo a geraniol e nerol quando o suporte empregado é a titânia. HALLER et al.(1987), empregando o catalisador Pt/TiO_2, afirmaram que a seletividade aos álcoois insaturados é devida à formação de óxidos-duplos Pt-Ti, cuja mobilidade causa a coalescência de Ti^{3+} a Ti_4O_7 e favorece a hidrogenação da ligação C=O. Por outro lado, SILVA(1995), concluiu que o aumento na atividade e seletividade na hidrogenação do cinamaldeído é devido a uma interação metal-suporte entre Pt e TiO_2.

Os resultados obtidos para os catalisadores $1,06\%Sn/SiO_2$ submetido a secagem 120°/15h e redução direta a 400°C/4h e $1,06\%Sn/TiO_2$ submetido a secagem a 120°C/15h e redução direta a 400°C/4h são apresentados na Figura 4.5. Os principais produtos obtidos foram provenientes de reações de hidrogenólise, hidratação e de ciclização (limoneno e 1-Trans 2,6 dimetil octadieno), o que sugere que o estanho não está reduzido, encontra-se em forma oxidada, com números de oxidação de Sn^{2+} e Sn^{4+}, conforme os resultados de Espectroscopia Mössbauer obtidos por COUPÉ(1998) e LOBÃO(1999) e, portanto, apresenta sítios para a adsorção adequada do citral através do grupo carbonila (COLOMA et al., 1997) e não para a adsorção dissociativa do hidrogênio.

Os resultados das reações múltiplas obtidos sobre os catalisadores de Pt/SiO_2 e Pt/TiO_2 se demostram segundo o Esquema II de Reação de Citral (seletividade de 5% a citronelal), na Figura 4.6 e segundo o Esquema III de Reação de Citral(seletividade de 100% a outros), na Figura 4.6.

Os esquemas de reação encontrados no presente trabalho foram obtidos a partir dos dados da Tabela 4.3 e das figuras de composição em função do tempo de reação.

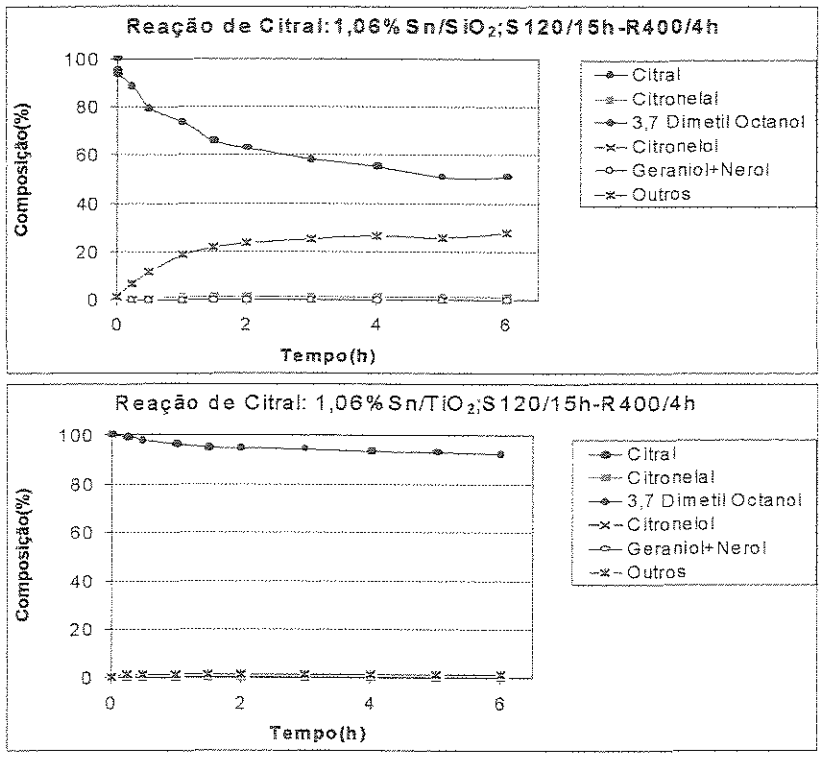


Figura 4.5 Efeito dos suportes SiO_2 e TiO_2 com Sn.

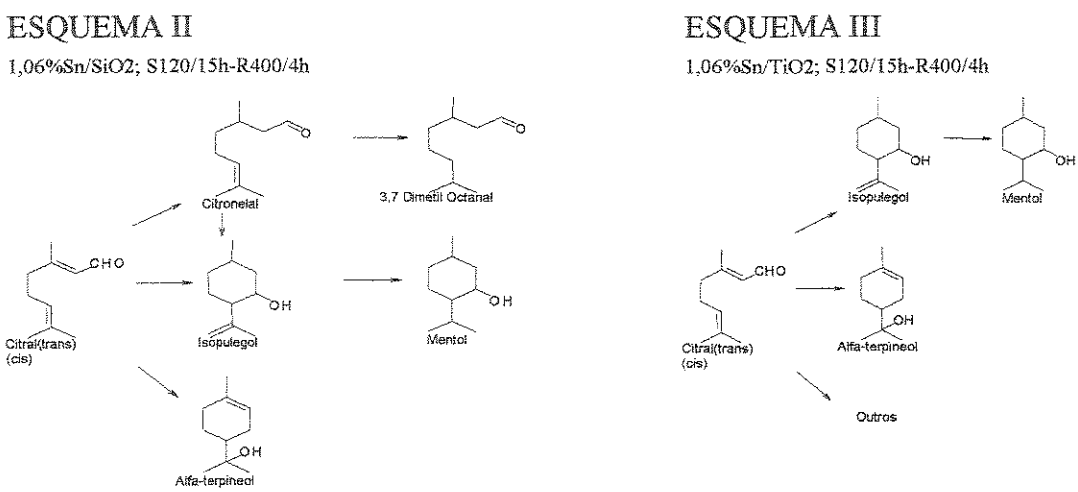


Figura 4.6 Esquemas II e III de reação de hidrogenação do citral.

4.6.2 Efeito do Promotor Sn

Nas reações de hidrogenação do citral em presença dos catalisadores bimetálicos Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2 pode-se notar o efeito promotor do estanho. O estanho promove a seletividade da Pt aos álcoois insaturados geraniol e nerol, quer o suporte seja sílica ou titânia, por exemplo segundo Esquema IV de Reação de Citral, Figura 4.7.

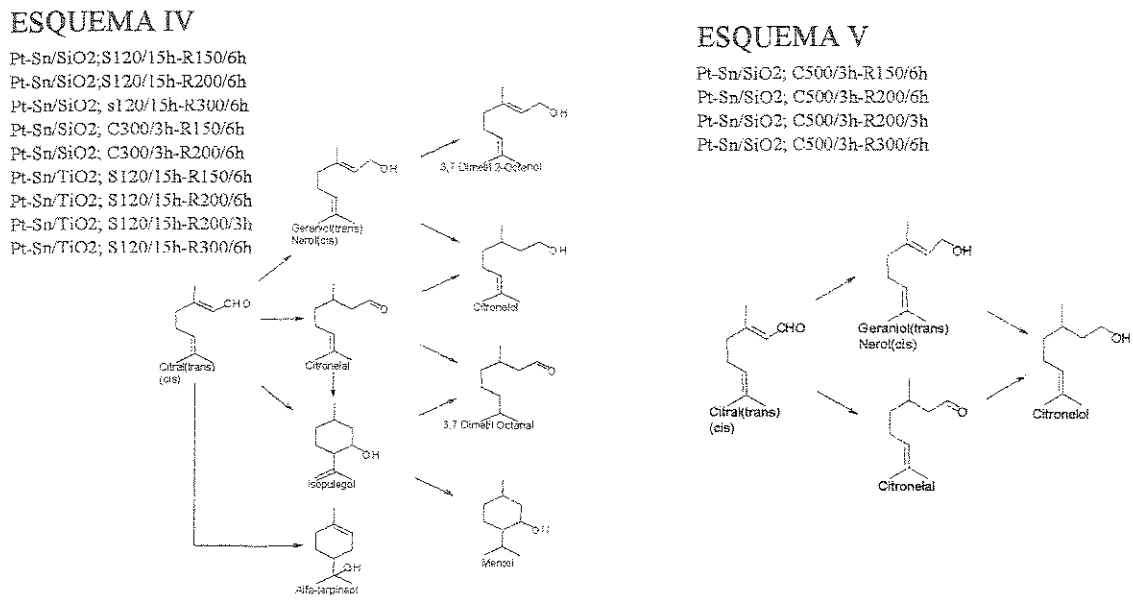
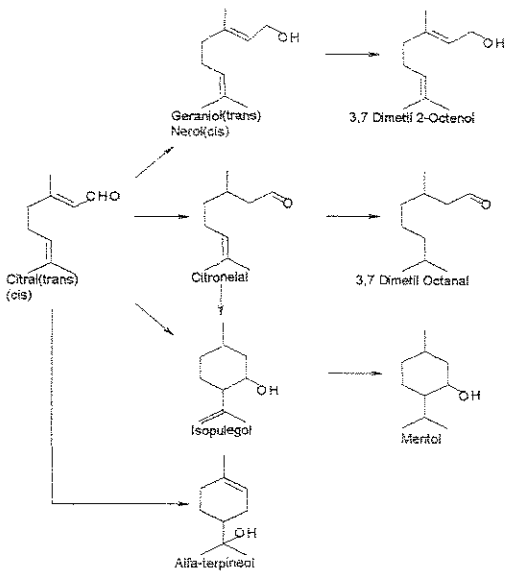


Figura 4.7 Esquemas IV e V de reação de hidrogenação de citral.

As figuras dos perfis da variação da concentração versus o tempo de reação para os catalisadores apresentados no Esquema V mostram a formação transitória de citronelal em 2 horas de reação sua velocidade de reação é quase zero, e também mostra melhoria na seletividade, o que é apresentado no Esquema V de Reação de Citral, Figura 4.7.

Os resultados da variação da composição com o tempo apresentados nas figuras de catalisadores Pt-Sn suportados, demostram que é possível obter graus de seletividade com catalisadores à base de Pt promovidos por Sn, com e sem calcinação. Os CNC, segundo a Tabela 4.3, apresentam uma atividade na faixa 0,21 a 10,84 mmol/g.h, uma conversão completa, seletividade entre 55 e 72% aos produtos geraniol e nerol. Os catalisadores calcinados (CC) apresentam uma diferença: os catalisadores suportados em sílica têm o mesmo comportamento dos catalisadores sem calcinação, uma conversão completa, com uma atividade catalítica de 0,08 e 0,2 mmol/g.h e seletividade entre 56 e 79%, segundo o comportamento dos Esquemas IV e V de Reação de Citral (Figura 4.7); os catalisadores

suportados em titânia apresentam uma atividade catalítica de 0,53 e 4,62 mmol/g.h, uma perda da conversão, o qual encontra-se entre 6 e 26% e melhoria na seletividade entre 79 e 96%, segundo Esquema VI de Reação de Citral(Figura 4.8).



ESQUEMA VI

Pt-Sn/TiO2; C300/3h-R150/6h
Pt-Sn/TiO2; C300/3h-R200/6h
Pt-Sn/TiO2; C500/3h-R150/6h
Pt-Sn/TiO2; C500/3h-R200/6h
Pt-Sn/TiO2; C500/3h-R300/6h

Figura 4.8 Esquema VI para a reação de hidrogenação do citral.

A causa dessa elevada seletividade aos álcoois insaturados pode ser atribuída à existência de sítios de adsorção diferentes daqueles presentes nos catalisadores monometálicos de Pt, interação de Pt-Sn-suporte. Assim com a adição de estanho a catalisadores à base de Pt suportados, a reação de hidrogenação de citral para 2 horas de reação segue o comportamento apresentado nos Esquemas IV, V e VI.

A mudança de suporte, isto é, de sílica para titânia, permitiu obter uma menor conversão do citral e, consequentemente uma variação na atividade nos catalisadores calcinados a 300°C e 500°C. Tal fato é devido a que os catalisadores Pt-Sn/TiO_2 calcinados, que apresentam maior tamanho de partícula (Figura 3.5 e 3.12) por causa da sinterização, há maior probabilidade de existir uma interação metal-metal, metal-suporte ou metal-metal-suporte. No entanto, essa interação é responsável pela perda de sítios ativos, quando o sistema Pt-Sn é suportado por titânia, já que, praticamente obtém-se as mesmas seletividades com as diferentes temperaturas de calcinação empregadas.

4.6.3 Efeito da Temperatura em catalisadores não calcinados(CNC)

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os resultados característicos da hidrogenação seletiva do citral pelos catalisadores Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2 submetidos a secagem de 120°C/15h e redução direta a temperaturas de 150°C/6h, 200°C/6h e 300°C/6h, respectivamente.

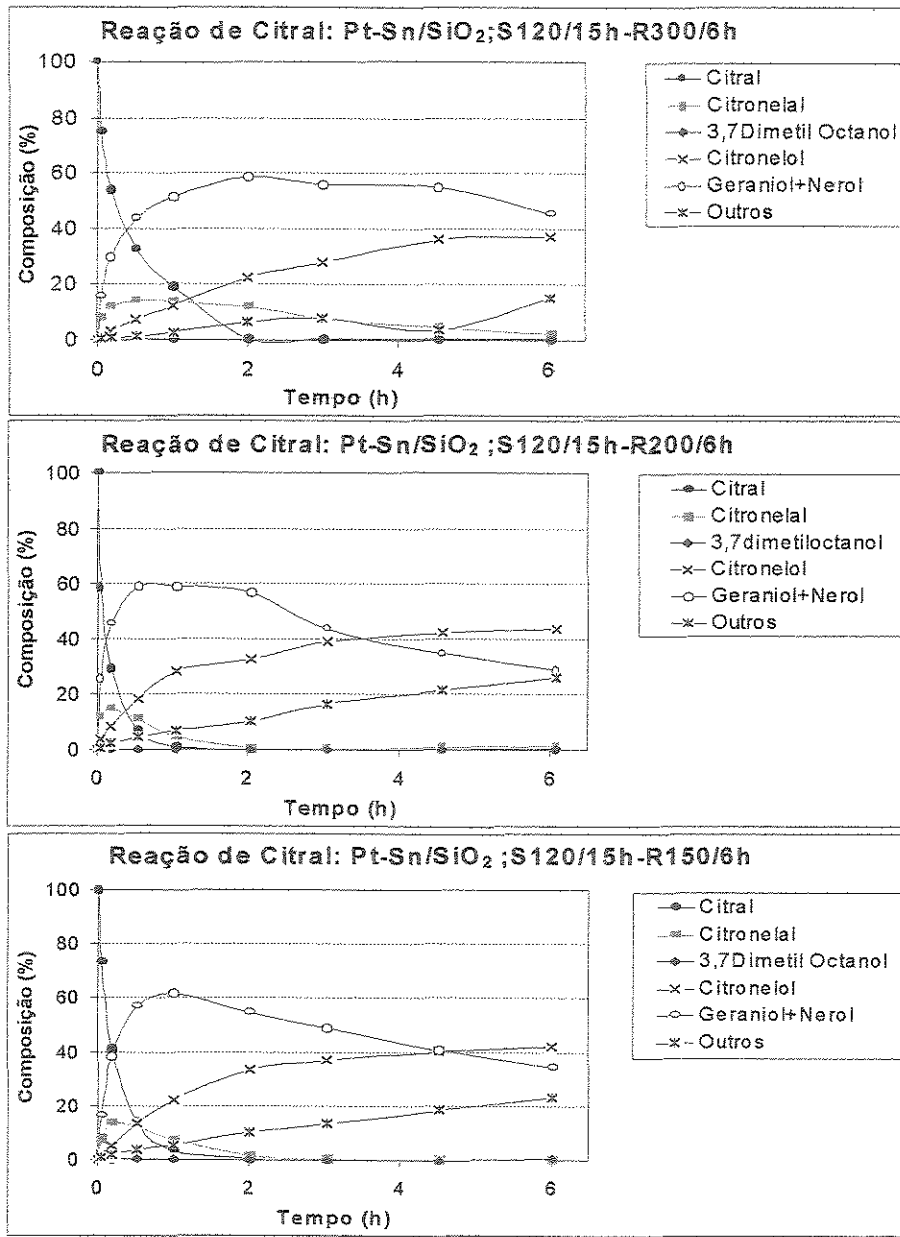


Figura 4.9 Variação da composição com o tempo para CNC: Pt-Sn/SiO_2.

Esses resultados permitem distinguir para duas horas de reação (Tabela 4.3), a presença de sítios ativos refletido na atividade catalítica entre 0,21 e 10,84 mmol/g.h, uma conversão de 100% e seletividade de 55 até 69% ao álcool insaturado, para os dois tipos de catalisadores utilizados. O citronelal praticamente desaparece, enquanto o citronelol aumenta continuamente. A formação de 3,7 dimetil octanol é nula, os outros produtos

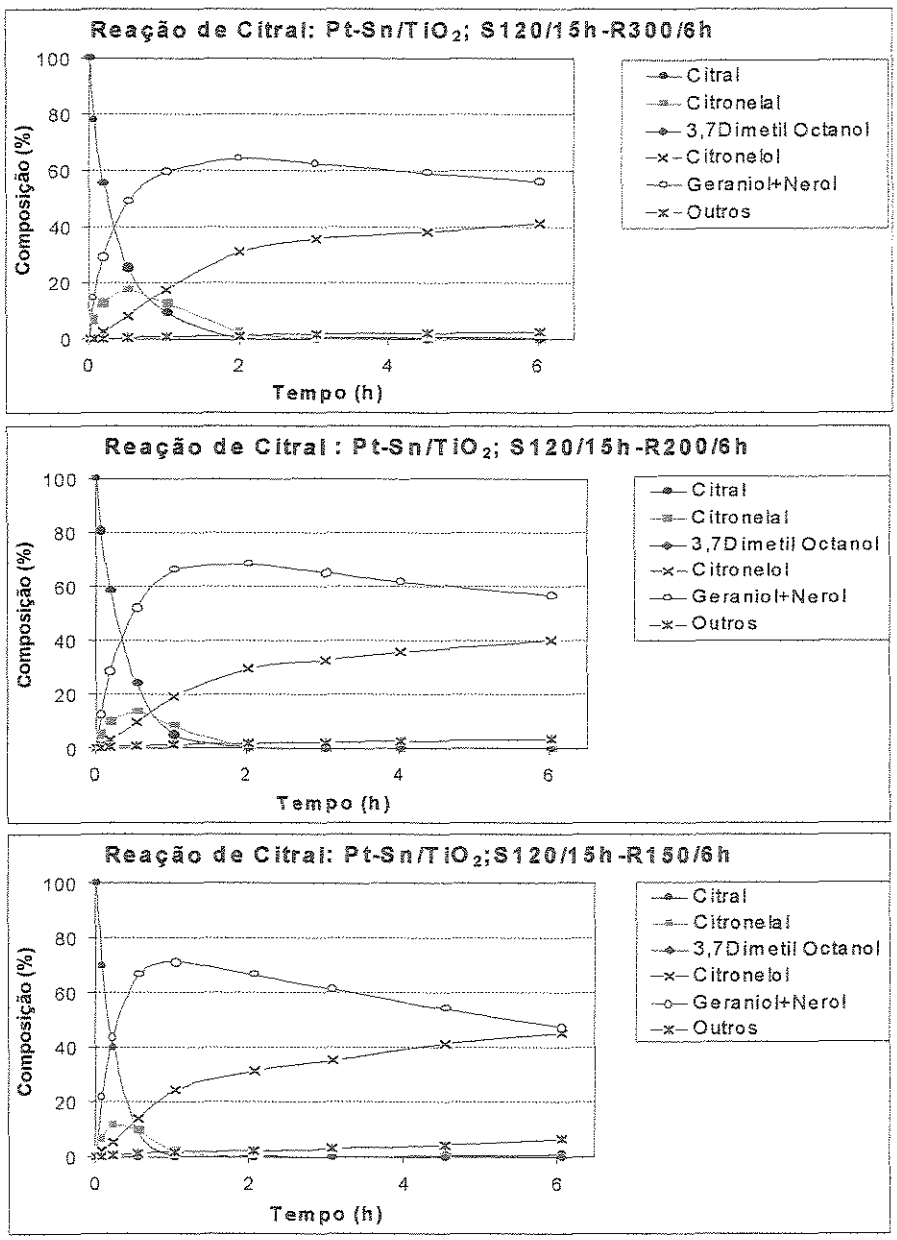


Figura. 4.10 Variação da composição com o tempo para CNC: Pt-Sn/TiO_2.

apresentam uma tendência de aumento conforme aumenta o tempo de reação para os catalisadores sobre sílica principalmente.

A atividade catalítica alcançada pode ser atribuida à presença de Pt(111), quinas, aristas e defeitos cristalinos, que apresentam tamanhos menores que aqueles submetidos às temperaturas de calcinação e a seletividade encontradas pela presença de Sn em forma óxidos, hidrogenação preferencial do grupo C=O por sítios eletrofilicos, nucleofilicos,

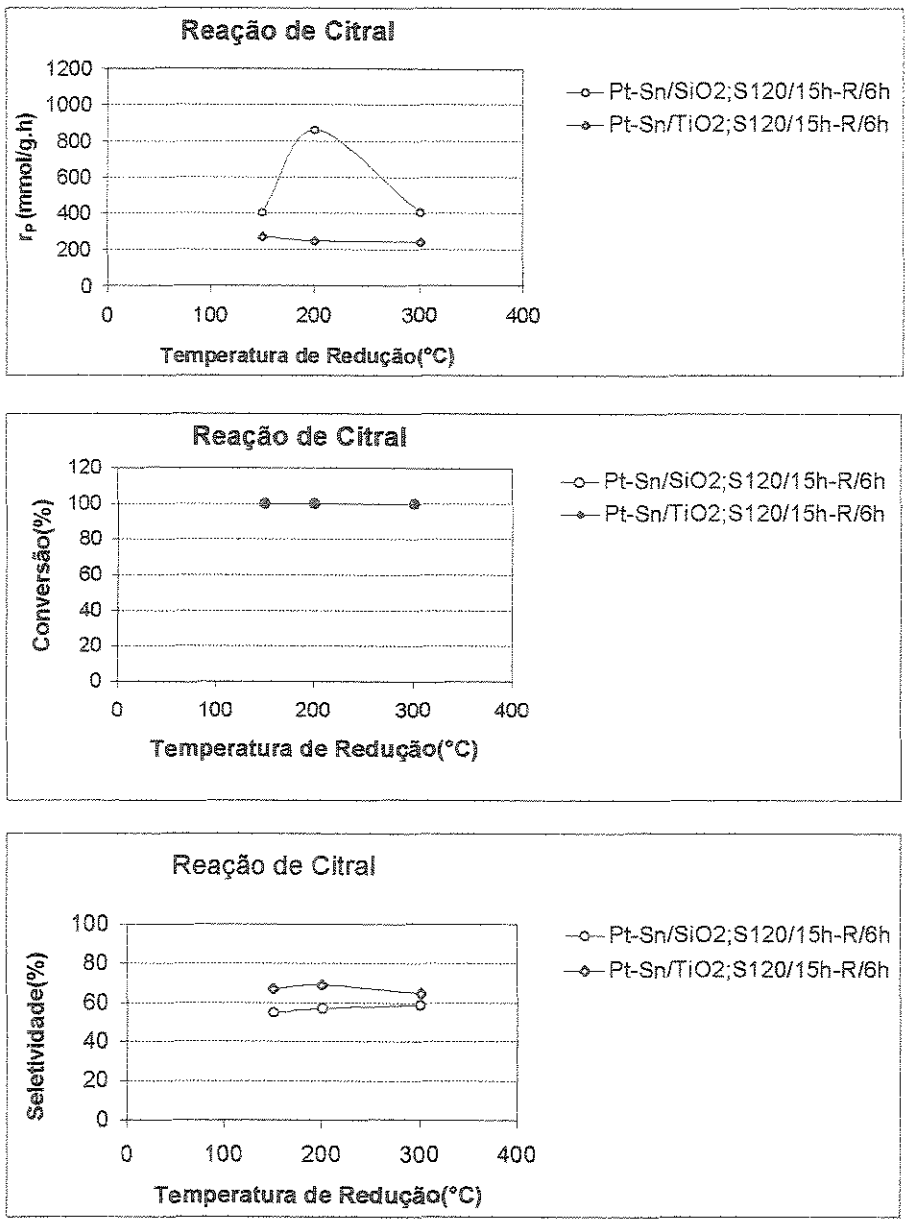


Figura 4.11 Efeito da temperatura de redução direta para CNC: Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2.

efeitos estéricos, pela formação de complexos transitórios e fenômenos de sinterização.

A Figura 4.11 apresenta os resultados obtidos de Atividade Catalítica da Reação de Hidrogenação Seletiva de Citral (r_P), Conversão de Citral (X_A) e Seletividade a Geraniol e Nerol (S_{G+N}) com as respectivas temperaturas de redução empregadas, para catalisadores de $Pt\text{-}Sn/SiO_2$ e $Pt\text{-}Sn/TiO_2$.

O que se verifica é que para catalisadores não calcinados tem-se uma alta atividade catalítica para duas horas de reação, e essa atividade apresenta uma variação com o aumento de temperatura de redução para ambos catalisadores. A conversão e a seletividade praticamente não são alterados com o aumento da temperatura de redução.

4.6.4 Efeito da Temperatura de Calcinação

As Figuras 4.12 a 4.15 apresentam os resultados característicos da hidrogenação seletiva de citral sobre os catalisadores $Pt\text{-}Sn/SiO_2$ e $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ submetidos a temperaturas

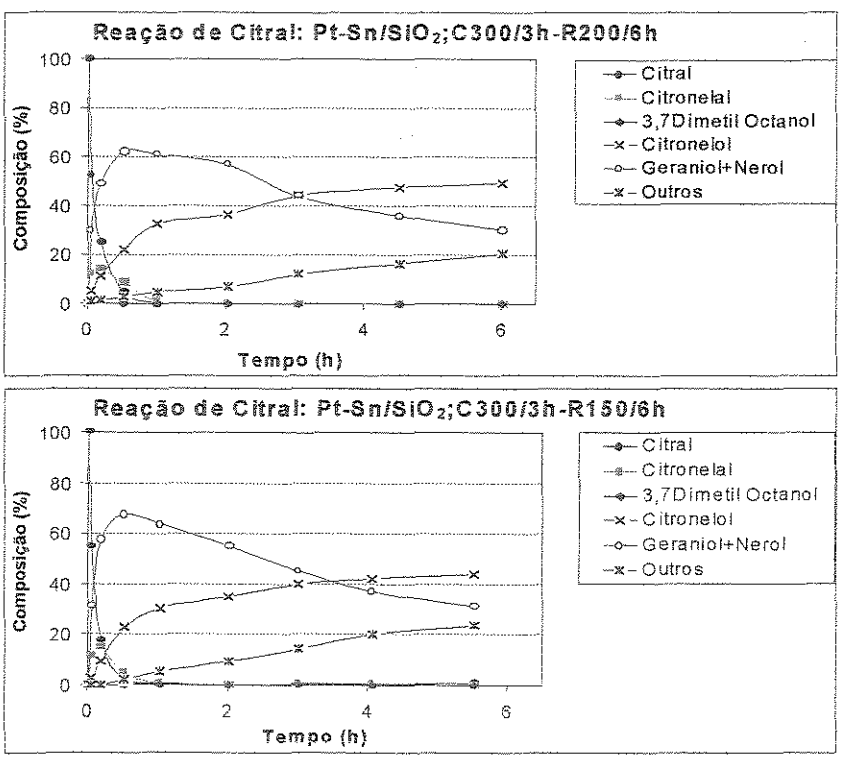


Figura 4.12 Efeito de temperatura de calcinação a 300°C/3h de catalisador $Pt\text{-}Sn/SiO_2$.

de calcinação de 300°C/3h e 500°C/3h, e às temperatura de redução de 150°C/6h, 200°C/6h e 300°C/6h.

Os resultados das Figuras 4.12 a 4.15 permitem distinguir para duas horas de reação; para o catalisador Pt-Sn/SiO_2 uma atividade catalítica entre 0,08 a 0,2 mmol/g.h, uma conversão completa e seletividade entre 55 e 79%; o catalisador Pt-Sn/TiO_2 apresenta

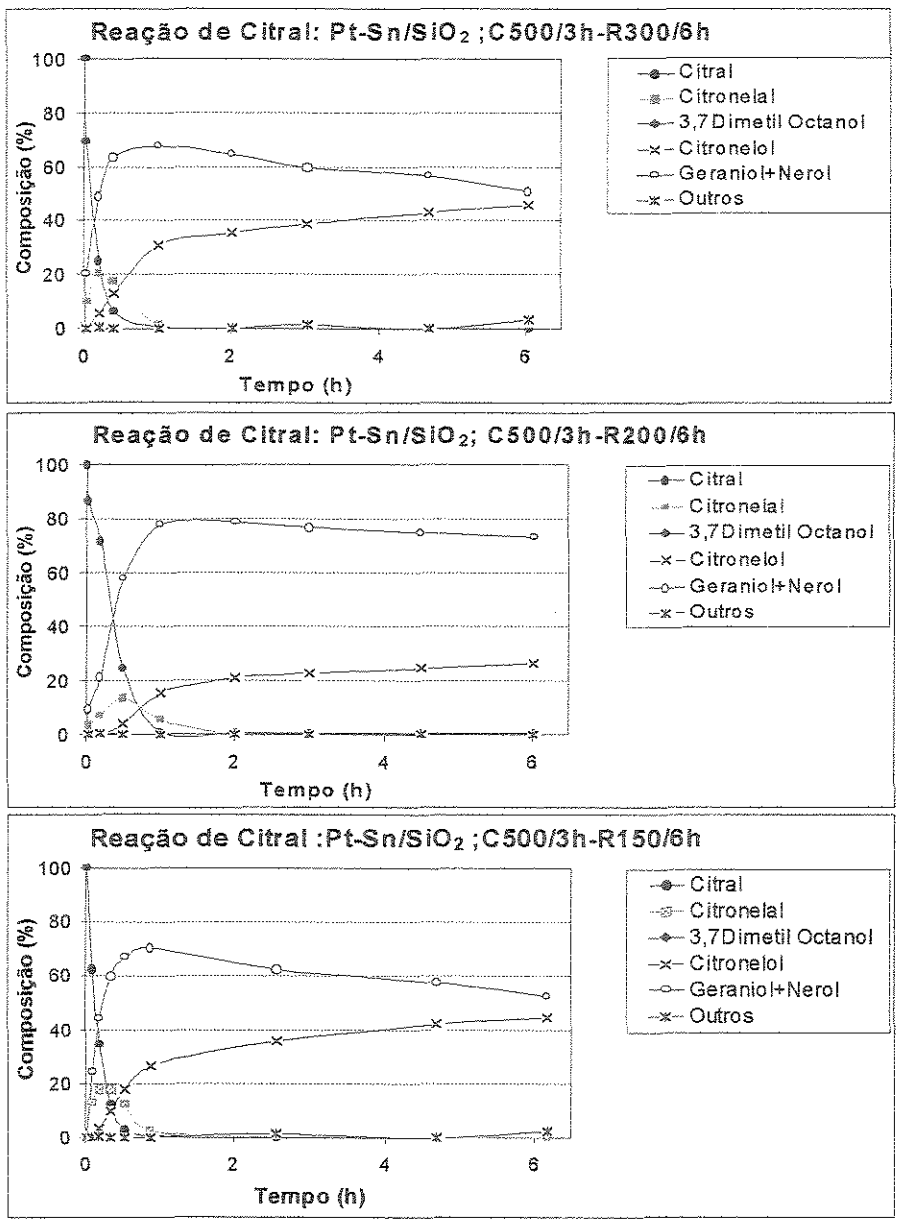


Figura 4.13 Efeito da temperatura de calcinação 500°C/3h de catalisador Pt-Sn/SiO_2.

um comportamento diferente, a atividade catalítica encontra-se entre 0,53 e 4,62 mmol/g.h, a conversão diminui em comparação com a conversão alcançada pelo catalisador não calcinado, entre 6 e 26%, por diminuição de sítios ativos, a seletividade aumenta entre 79 e 96%. Os produtos reduzidos de citronelal para o catalisador Pt-Sn/SiO_2 em duas horas de reação praticamente desaparecem, o citronelol apresenta uma tendência a aumento contínuo, enquanto 3,7 dimetil octanol é nulo. Os outros produtos na temperatura de calcinação de 300°C/3h apresentam uma tendência a aumentar, no entanto, para a temperatura de calcinação de 500°C/3h é nula a formação de outros produtos.

Os produtos reduzidos obtidos sobre o catalisador Pt-Sn/TiO_2 apresentam para o caso do citronelal uma tendência a aumento. Em ambas temperaturas de calcinação (300°C/3h e 500°C/3h), o citronelol é nulo, o 3,7 dimetil octanol é nulo, e os outros produtos distinguem-se entre 0 e 9% de seletividade.

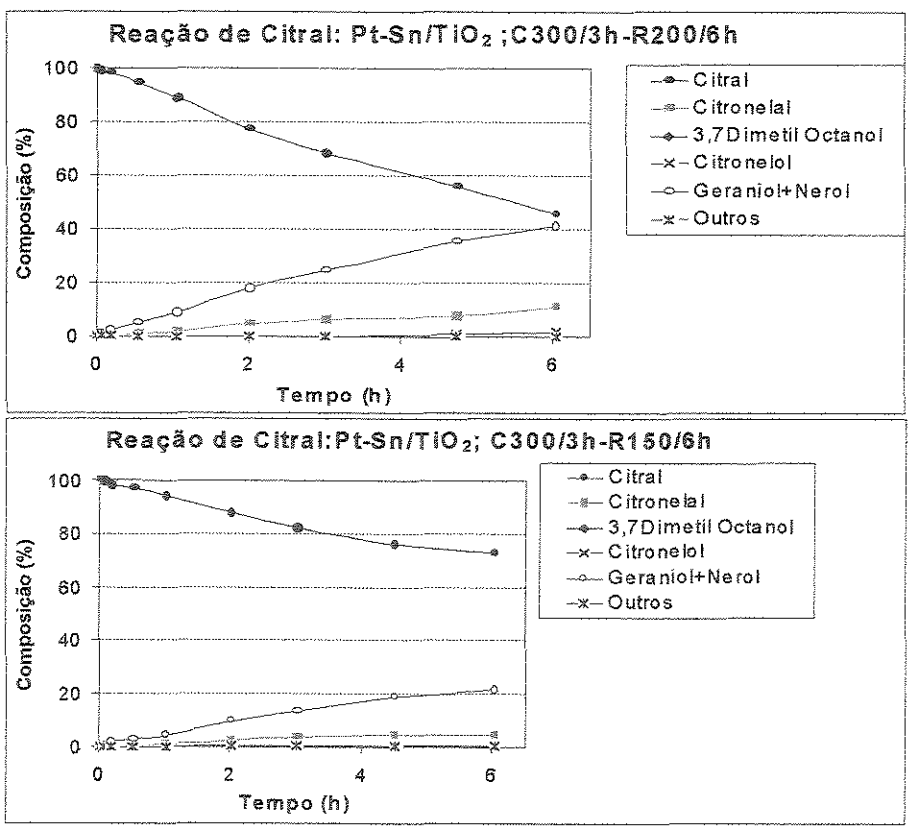


Figura 4.14 Efeito de temperatura de calcinação 300°C/3h no catalisador Pt-Sn/TiO_2.

O catalisador Pt-Sn/SiO_2 alcançou uma atividade catalítica alta pela presença de Pt(111) em maior proporção que quinas, arestas ou defeitos cristalinos, e pela presença de tamanhos maiores de partículas metálicas, o que aumenta segundo a temperatura de calcinação (XRD e QUIM). A conversão completa alcançou-se pela presença de átomos expostos de Pt, interação sinergética de agente ativo-promotor-suporte, tipo de suporte, tamanho de grãos de suporte. A alta seletividade foi obtida pela presença de óxidos de

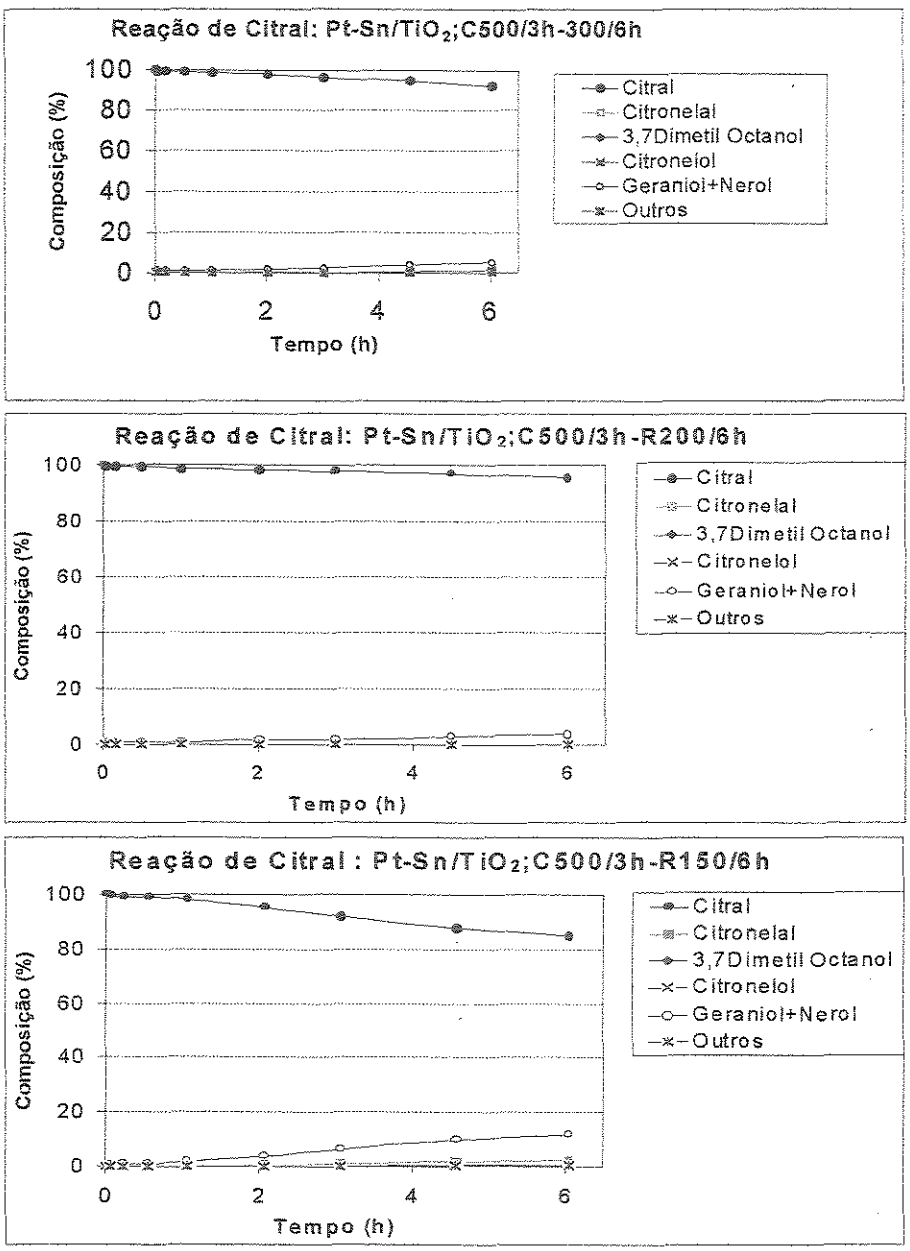


Figura 4.15 Efeito da temperatura de calcinação 500°C/3h no catalisador Pt-Sn/TiO_2.

estanho, com hidrogenação preferencial da ligação C=O por eletrófilos de óxidos de Sn.

O catalisador Pt-Sn/TiO_2 alcançou uma atividade alta. A conversão diminuiu pela perda de sítios ativos expostos devido à formação de liga, aglomerados metálicos, coalescência de "clusters", formação de solução pela diminuição do parâmetro de rede cristalina, pela interação metal-suporte, aumento de tamanho de partículas metálicas por problemas de sinterização, diminuição da dispersão de metal com valores menores que

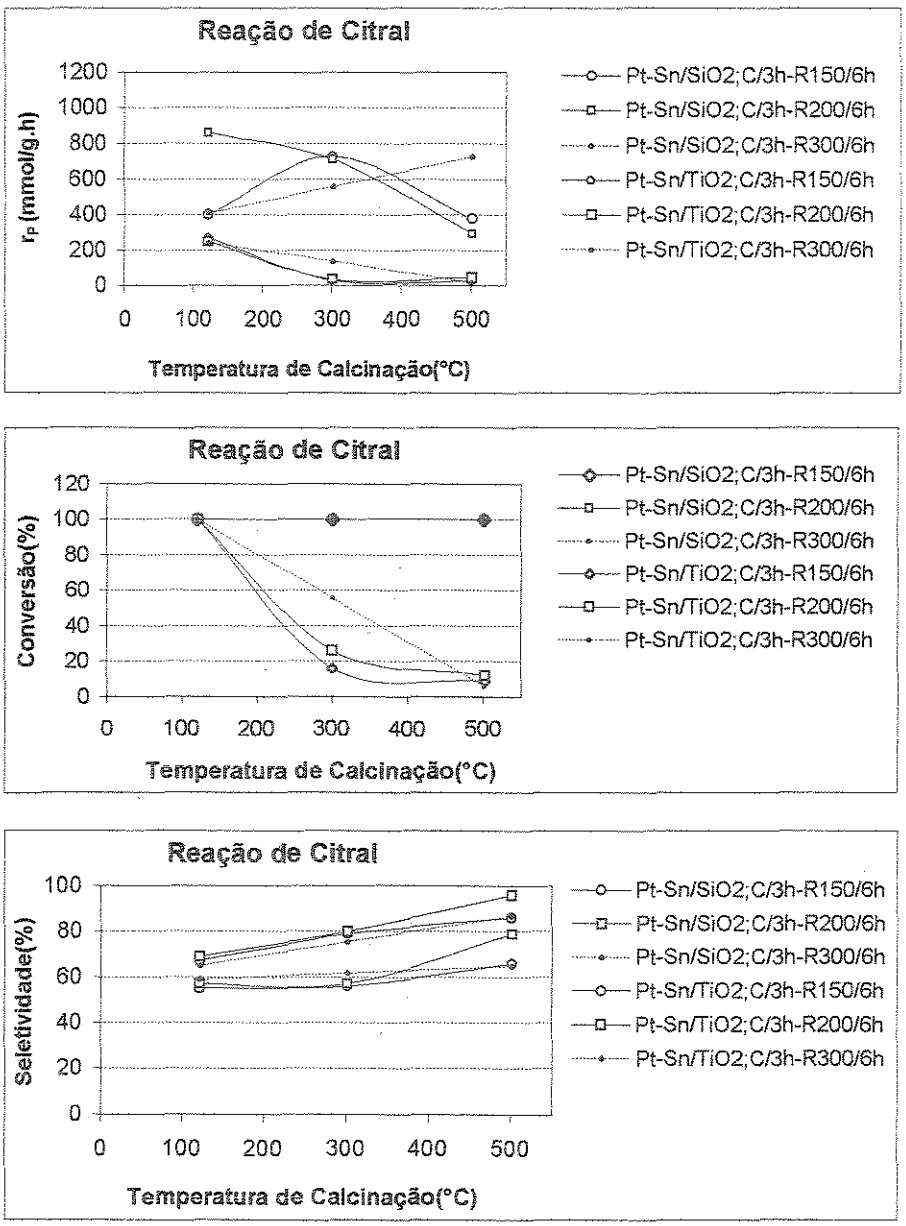


Figura 4.16 Efeito da temperatura calcinação de catalisadores Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

o catalisador Pt-Sn/SiO_2 por efeito da temperatura. Ao contrário ganha uma maior seletividade possivelmente pela presença de estanho em forma de óxidos, hidrogenação preferencial do C=O por óxidos de estanho, óxidos duplos de Pt-Ti, cuja mobilidade coalesce Ti^{3+} a Ti_4O_7, presença de sítios defeituosos de Ti^{2+} ou Ti^{3+} na interface metal-suporte, presença de espécies sub-óxidas TiO_x migrantes ou comportamento como promotor, pela presença de Pt(111) que favorecem a hidrogenação de C=O.

A Figura 4.16 apresenta os resultados obtidos de r_P, X_A e S_{G+N}, em função das temperaturas de calcinação de 300°C/3h e 500°C/3h.

Com o catalisador Pt-Sn/SiO_2 alcançou-se , segundo a Figura 4.16, uma atividade catalítica que diminui nas temperaturas de redução de 150°C/6h e 200°C/6h, e aumenta à temperatura de redução de 300°C/6h, particularmente para altas temperaturas de calcinação. A conversão é constante frente à variação da temperatura de calcinação. A seletividade apresenta uma tendência a aumentar com a temperatura de calcinação e redução.

O catalisador Pt-Sn/TiO_2 apresenta segundo a Figura 4.16, uma atividade catalítica quase igual à do catalisador Pt-Sn/SiO_2 e uma variação com a temperatura de redução. A conversão diminui com a temperatura de calcinação e aumenta ligeiramente com a temperatura de redução. A seletividade aumenta com a temperatura de calcinação e levemente com a temperatura de redução.

4.6.5 Efeito da Temperatura de Redução

As Figuras 4.9, 4.10, 4.12 a 4.15 apresentam os resultados característicos de hidrogenação seletiva do citral pelos catalisadores Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2 submetidos a secagem na estufa a 120°C/15h, calcinados a 300°C/3h e 500°C/3h e reduzidos a 150°C/6h, 200°C/6h e 300°C/6h respectivamente.

As figuras 4.17 e 4.18 apresentam os resultados obtidos de r_P, X_A e S_{G+N} na forma comparativa com as temperaturas de redução empregadas para ambos catalisadores de Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2.

Esses resultados da concentração em função do tempo nas Figuras 4.9, 4.10, 4.12 a 4.15 permitem avistar para duas horas de reação, no caso do catalisador Pt-Sn/SiO_2, uma rápida atividade catalítica. Segundo a Figura 4.17 pode-se apreciar que a atividade catalítica apresenta um comportamentos diferentes com a variação da temperatura de redução nas

temperaturas de calcinação de 300°C/3h e 500°C/3h; não entanto, para o catalisador não calcinado, há um aumento e diminuição desde um máximo quando aumenta a temperatura de redução. A conversão é completa e não varia com a temperatura de redução. A seletividade varia de 55 a 79%, também pode-se diferençar que a seletividade aumenta com a temperatura de redução para os catalisadores.

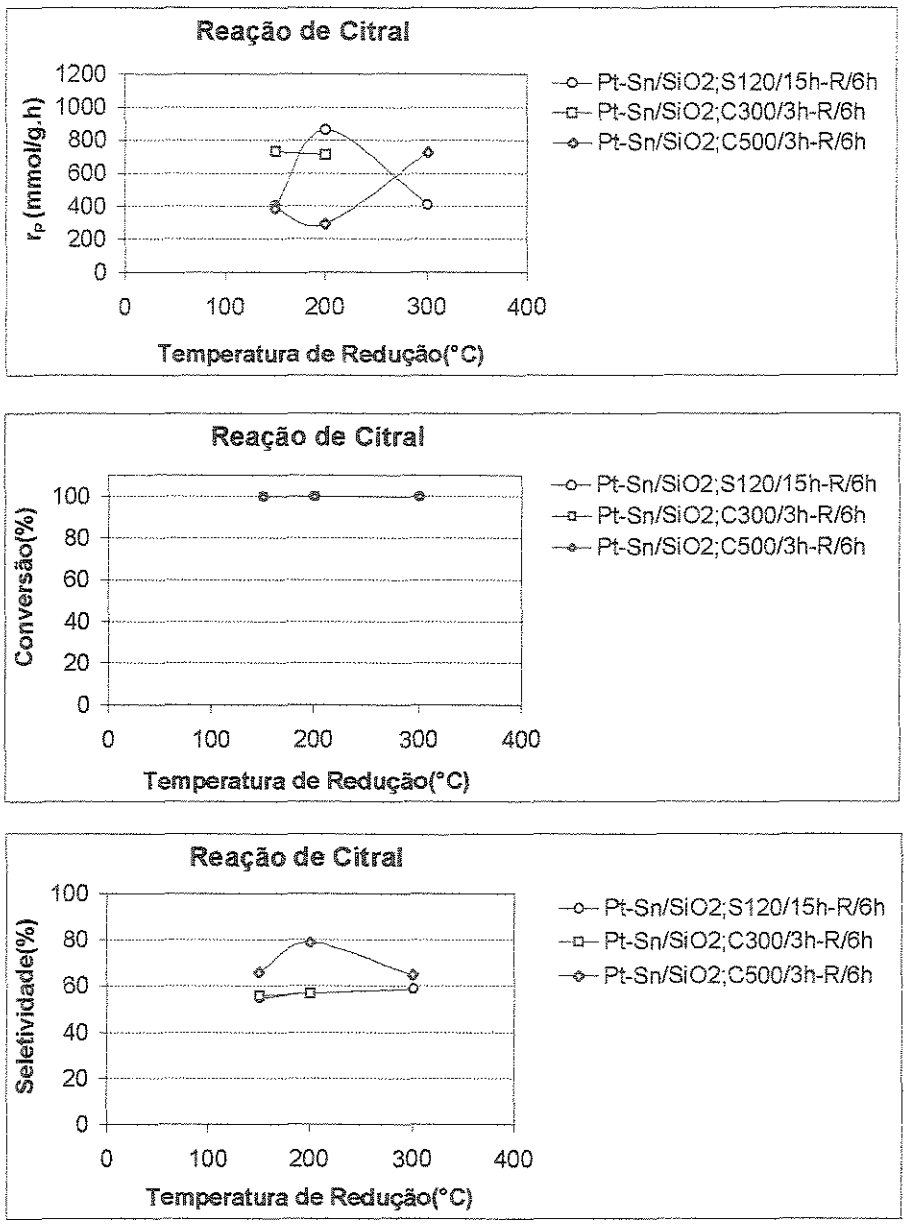


Figura 4.17 Efeito de temperatura de redução de catalisador Pt-Sn/SiO_2.

não calcinados e calcinado a 300°C/3h, mas com a temperatura de calcinação de 500°C/3h apresenta uma tendência a diminuir.

O citronelal(Pt-Sn/SiO_2) na maioria de reações após duas horas de reação apresenta um comportamento estável, próximo a zero. O citronelol cresce conforme aumenta o tempo de reação. O produto 3,7 dimetil octanol é nulo e os outros produtos mostram tendência a diminuir quando é aumentada a temperatura de redução e de calcinação, mas também é nula

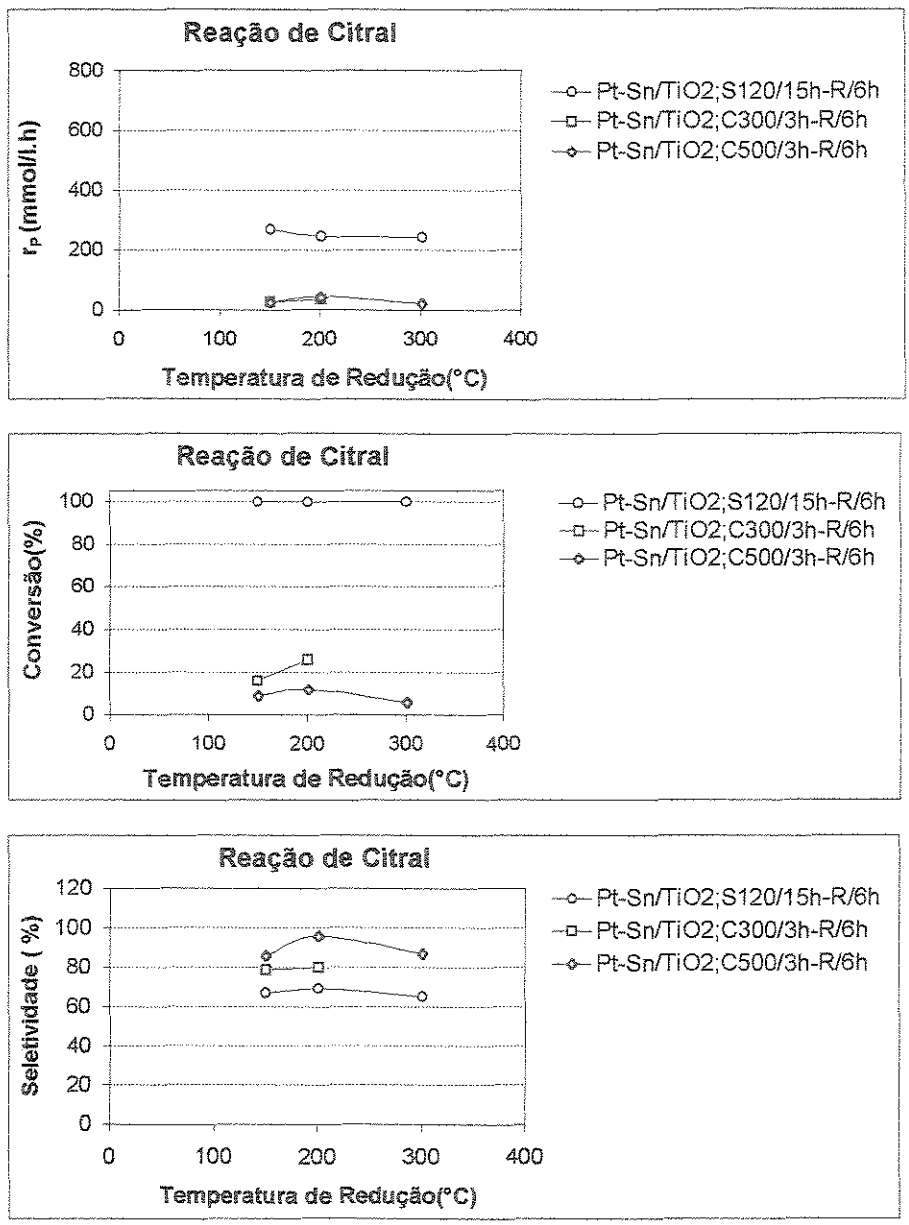


Figura 4.18 Efeito de temperatura de redução de catalisador Pt-Sn/TiO_2.

em alguns casos.

O catalisador Pt-Sn/TiO_2 conforme os resultados de concentração em função do tempo, oferece para duas horas de reação uma atividade catalítica alta em geral, de acordo as temperaturas de redução direta de 150°C/6h, 200°/6h e 300°C/6h porém, de acordo com a Figura 4.18, a atividade catalítica mostra um comportamento quase constante com aumento da temperatura de redução. A conversão varia pouco com aumento de temperatura de redução; ao contrário, apresentando tendência a diminuir. A seletividade mostra uma tendência de diminuição e um comportamento constante com o aumento de temperatura de redução para as temperaturas de oxidação de 120°C/15h, 300°C/3h e 500°C/3h. O de citronelal praticamente desaparece após duas horas de reação no caso de redução direta. O citronelol não é verificado conforme aumenta a temperatura de oxidação. O de 3,7 dimetil octanol é nulo e os outros produtos têm pouca presença ou nula em alguns casos.

O catalisador Pt-Sn/SiO_2 alcança uma atividade catalítica alta pela presença de sítios ativos de Pt, interação sinergética de agente ativo-promotor-suporte, tipo de suporte, tamanho de grãos de suporte. A seletividade varia pela variação do tamanho das partículas de Pt(Figura 3.5), presença de óxidos de estanho, a hidrogenação preferencial de C=O por eletrofilos de estanho, ausência de sítios competitivos de citral e produtos reduzidos na adsorção superficial metálica.

O catalisador Pt-Sn/TiO_2 alcançou uma atividade catalítica rápida pela presença de sítios ativos de Pt, mas a perda de sítios ativos foi possivelmente devido à formação de liga, aglomerados metálicos(MEV), coalescência de "clusters", formação de solução(XRD), interação metal-suporte, diminuição da dispersão metálica, diminuição de volume de hidrogênio adsorvido por Pt, diminuição do área superficial metálica. O catalisador ganhou seletividade pela presença de óxidos de estanho superficial maiores que platina, pela hidrogenação preferencial de C=O por efeito Pt-Sn-suporte. A seletividade apresenta um máximo que diminui por efeito da temperatura de redução.

4.6.6 Efeito do Tempo de Redução

A Figura 4.19 mostra os resultados de hidrogenação seletiva do citral para os catalisadores de Pt-Sn/SiO_2 submetidos a temperatura de calcinação de 500°C/3h e redução.

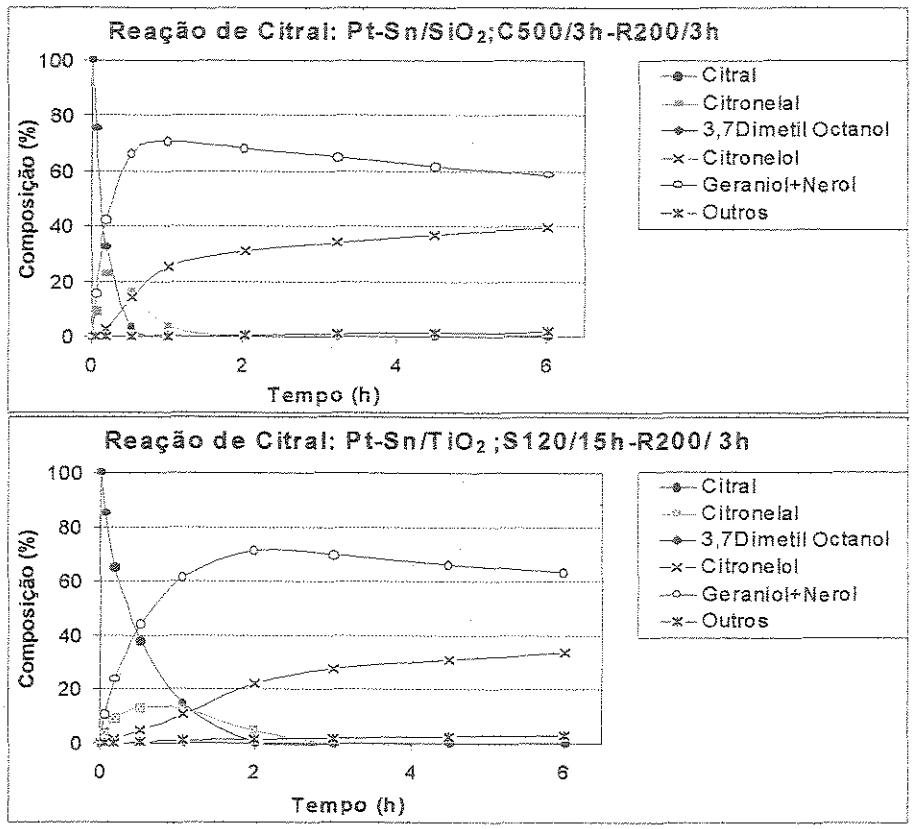


Figura 4.19 Variação da composição da mistura com o tempo de reação.

de 200°C/3h e Pt-Sn/TiO_2 submetido a secagem de 120°C/15h e redução a 200°C/3h. Ambos os catalisadores compara-se com as Figuras 4.15 para o catalisador Pt-Sn/SiO_2: C500/3h-R200/6h e Figura 4.10 catalisador Pt-Sn/TiO_2: S120/15h-R200/6h, respectivamente.

A Figura 4.20 expõe os resultados obtidos de r_P, X_A e S_{G+N} comparativamente com os tempos de 3 horas e 6 horas de redução experimentados para ambos catalisadores de Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2.

As Figuras 4.19(b)-4.15(b) e 4.19(a)-4.10(b) mostram os resultados de reação de hidrogenação seletiva de citral. O catalisador Pt-Sn/SiO_2 consegue uma atividade catalítica alta para 2 horas de reação. A Figura 4.20 apresenta a atividade variável com a variação do tempo de redução. A conversão máxima é constante quando varia o tempo de redução. A seletividade apresenta uma variação proporcional quando varia o tempo de redução. O produto citronelal desaparece praticamente após duas horas de reação; o produto citronelol

mostra um sentido de ligeiro aumento; o produto de 3,7 dimetil octanol é nulo e os outros produtos também são nulos.

O catalisador Pt-Sn/TiO_2 permite diferenciar uma atividade alta nas figuras de concentração em função do tempo. A Figura 4.20 mostra uma atividade catalítica que varia com o tempo de redução. Essa variação corresponde a um aumento no tempo de redução de 6h. A conversão não varia com o tempo de redução. A seletividade apresenta uma variação

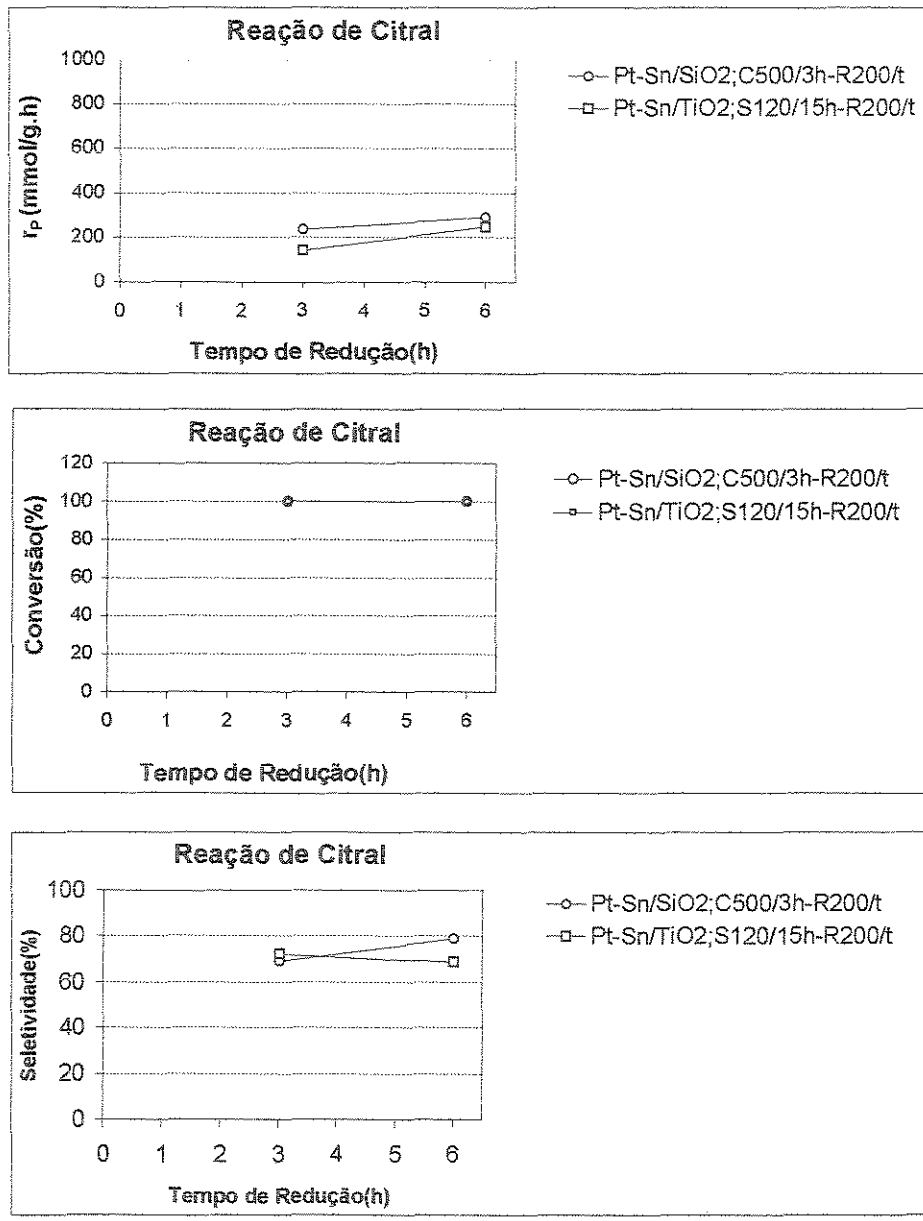


Figura 4.20 Efeito de tempo de redução para Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2.

inversa ligeira com o tempo de redução. O citronelal após duas horas de reação tende a um comportamento de equilíbrio. O citronelol mostra ligeiro aumento quando se diminui o tempo de redução. O 3,7 dimetil octanol é nulo e os outros produtos não alteram sua quantidade com o tempo.

O catalisador Pt-Sn/SiO_2 mostrou uma atividade catalítica invariável com o tempo de redução, pela presença de sítios ativos de Pt, aumento de tamanho de partículas metálicas(Figura 3.5), natureza de suporte, tamanho de grãos de suporte. A conversão máxima foi constante. A seletividade varia em forma proporcional, pela abundância e aumento de tamanhos Pt(111), pela hidrogenação preferencial de C=O por eletrofilos de óxido de estanho e o tipo de suporte.

O catalisador Pt-Sn/TiO_2 apresentou uma atividade catalítica que varia com o tempo de redução inversamente, pela perda de sítios ativos, presença de interação forte metal-suporte(SMSI), natureza de suporte, problemas de sinterização. A conversão não varia por efeito do tempo de redução. A seletividade apresentou uma variação inversa com o tempo de redução, possivelmente pela presença de óxidos de estanho, origem do precursor e temperatura de redução direta.

O tempo de redução no catalisador Pt-Sn/SiO_2 não tem efeito na atividade catalítica, nem na conversão, ao contrario a seletividade varia proporcionalmente com o tempo de redução. O catalisador Pt-Sn/TiO_2 apresenta uma atividade catalítica que varia inversamente com o tempo de redução, a conversão é constante e a seletividade varia inversamente, porém ligeiramente.

4.6.7 Efeito do Tempo de Reação

A tabela 4.4 mostra os resultados obtidos para hidrogenação seletiva do citral para todos os catalisadores estudados para o tempo de 6 horas de reação. Os dados da Tabela 4.2 comparados aos resultados da Tabela 4.3, permitem concluir que quase todos os valores variam significativamente, alguns positivamente e outros negativamente. O catalisador

Tabela 4.4 Resultados da Reação de Hidrogenação de Citral com 6 horas de reação.

Catalisador	Tratamento Térmico	r_P* (mmol/g.h)	X_A (%)	Seletividade(%)				
				G+N	CAL	3,7OL	COL	OUTROS
%5Pt/siO_2	C350/2h-R200/4h	9	44	25	10	-	5	60
1,06%Sn/SiO_2	S120/15h-R400/4h	829	49	-	4	-	-	96
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h-R150/6h	403	100	34	-	-	43	23
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h-R200/6h	862	100	29	1	-	44	26
Pt-Sn/SiO_2	S120/15h-R300/6h	409	100	46	2	-	37	15
Pt-Sn/SiO_2	C300/3h-R150/6h	728	99	32	-	-	44	24
Pt-Sn/SiO_2	C300/3h-R200/6h	713	100	30	-	-	50	20
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R150/6h	382	100	53	-	3	45	-
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R200/6h	293	100	74	-	-	26	-
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R200/3h	235	100	58	-	-	40	2
Pt-Sn/SiO_2	C500/3h-R300/6h	727	100	51	-	-	46	3
4,7%Pt/TiO_2	S120/15h-R190/4h	958	81	47	15	6	20	12
1,06%Sn/TiO_2	S120/15h-R400/4h	17	8	-	-	-	-	100
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R150/6h	271	99	48	-	-	45	7
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R200/6h	249	100	57	-	-	40	3
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R200/3h	141	100	63	-	-	34	3
Pt-Sn/TiO_2	S120/15h-R300/6h	245	100	56	-	-	41	3
Pt-Sn/TiO_2	C300/3h-R150/6h	28	23	80	18	-	-	2
Pt-Sn/TiO_2	C300/3h-R200/6h	37	43	76	20	-	4	-
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h-R150/6h	26	17	80	16	-	-	4
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h-R200/6h	46	16	94	2	-	-	4
Pt-Sn/TiO_2	C500/3h-R300/6h	22	8	68	16	-	-	16

S=secagem; C=calcinação; R=redução; *r_P para tempo inicial da reação.

Pt-Sn/SiO_2 mostra uma diminuição da seletividade de 55-79% para 29-74%; a produção de citronelal é nulo, o produto citronelol apresenta uma tendência de aumento de 21-36% para 26-50%, o produto de 3,7 dimetil octanal encontra-se em quantidades pequenas, os outros produtos expõem um sentido de aumento de 0-10% para 0-26%.

O catalisador Pt-Sn/TiO_2 diminui a seletividade de 65-96% para 48-94%; a produção de citronelal em temperatura de redução direta ou após secagem desaparece. Quando submetidos a temperaturas de calcinação oferecem uma tendência de aumento. O produto citronelol aumenta de 0-31% para 0-45%, o 3,7 dimetil octanol aumenta em quantidades pequenas, os "outros" produtos mostram um aumento de 0-7% para 0-16%.

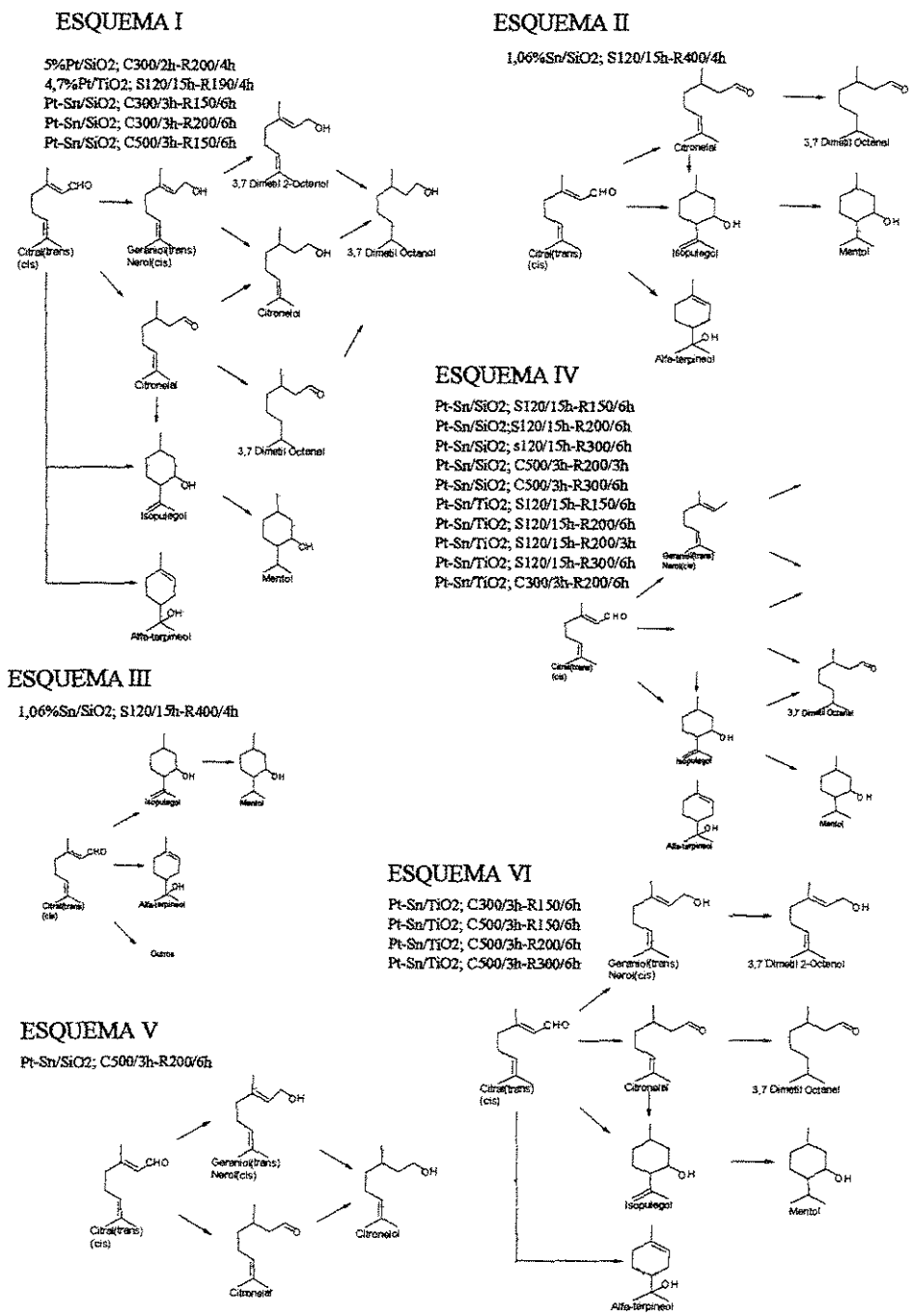


Figura 4.21 Esquemas de Reação de Citral com 6 horas de reação.

Os seis Esquemas de reação apresentados para 2 horas de reação permanecem constantes. No entanto, varia o comportamento dos catalisadores, alguns catalisadores mudam dum esquema a outro, o que demostra o efeito de tempo de reação. Por meio das Figuras 4.4, 4.6, 4.7, 4.8 e Figura 4.21, o esquema de reação no presente trabalho é o Esquema V(Figura 4.7), que apresenta um comportamento comum e simples comparado aos outros esquemas.

O catalisador Pt-Sn/SiO_2 apresenta uma atividade catalítica constante com a temperatura de redução e uma variação pequena com a temperatura de calcinação. A conversão máxima apresenta uma pequena variação por efeito de temperatura de redução e calcinação. A seletividade apresenta um comportamento diferente, para as temperaturas de oxidação de 120°C/15h e 300°C/3h a variação é proporcional à temperatura de redução, no entanto para 500°C/3h, apresenta um máximo, diminui por efeito da temperatura de redução. O aumento de temperatura de calcinação melhora a seletividade.

O catalisador Pt-Sn/TiO_2 apresenta uma atividade catalítica quase constante por efeito da temperatura de redução e com a temperatura de calcinação. A conversão diminui com a temperatura de redução e o mesmo ocorre com a temperatura de calcinação. A seletividade apresenta uma variação proporcional em CNC, em CC apresenta um máximo a 300 e 500°C e esses pontos diminuem por efeito da temperatura de redução, mas aumenta por efeito da temperatura de calcinação.

CAPITULO V

ANALISES E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Conforme vimos anteriormente ***na literatura***, a hidrogenação seletiva de citral é amplamente sobre diferentes aspectos, tais como: classes de solventes, condições de reação, cinética da hidrogenação de citral, técnicas de preparação de catalisadores, tipos de agentes ativos, tipos de promotores, tipos e tratamentos de suportes, etc. Ademais de acordo com os resultados da experiência verificou-se que os métodos de preparação apresentam superficies distintas, com diferentes composições superficiais e uma distribuição de tamanhos de partículas. A presença de aditivos melhora e/ou aumenta a seletividade e atividade em função do teor de metal e tratamento térmico submetido, devido a que pode catalisar uma seqüência de reações complexas.

A técnica de ***tratamento dos suportes*** mostrou resultados concordantes com a literatura; assim por análises de MEV (Figuras 3.1 e 3.2), com tamanho de grãos do suporte uniformes e grãos pequenos. Os tamanhos de grãos obtidos para catalisadores Pt-Sn/SiO_2 foram menores que 0,075 mm e, para catalisadores Pt-Sn/TiO_2 tamanhos de grãos menores que 0,037 mm.

A ***preparação dos catalisadores*** foi adequada pois foram obtidos bons resultados nos testes catalíticos para duas horas de reação: uma alta atividade catalítica em todos os catalisadores bimetálicos submetidos à reação de hidrogenação, uma conversão de 100% e seletividades de até 96% aos álcoois alílicos (geraniol e nerol).

O teor real de platina, segundo resultados de Absorção atômica, é de 4,0% p/p, o teor de estanho não pode ser determinada. A presença de Sn foi encontrada pela técnica de análise semi-quantitativa de MEV. As Tabelas 3.2 e 3.3 apresentam a composição percentual de Sn e Pt (em porcentagem peso), as quais variam por efeito da temperatura de calcinação, com diminuição de teor de Pt e aumento de teor de Sn, o que sugere uma segregação superficial conforme aumenta a temperatura de calcinação.

O tamanho de partículas metálicas mensuráveis, segundo a técnica de MEV (Figura 3.2), apresenta-se na faixa entre 100 e 4000 Å. Nos catalisadores Pt-Sn suportados em sílica não foi possível medir o tamanho de partículas metálicas pela resolução das micrografias (X 180). Segundo a técnica XRD o tamanho de partículas de platina conforme o plano de cristalização(111) (índices de Miller), para os catalisadores Pt-Sn/SiO_2 e submetido a diferentes tratamentos térmicos está entre 79 e 230 Å e para os catalisadores Pt-Sn/TiO_2 entre 99 e 321 Å (Tabela 3.5). Por meio da técnica de QUIM, os catalisadores Pt-Sn/SiO_2, apresentam tamanhos de partículas de Pt entre 45-303 Å, enquanto os catalisadores Pt-Sn/TiO_2 mostraram tamanhos de partículas de Pt entre 36-1166 Å(Tabela 3.8).

Nas micrografias observam-se problemas de sinterização causados por altas temperaturas de calcinação, provavelmente, segundo a literatura apresentada, formação de liga, aglomeração de partículas ("bulk"), solução de Sn em Pt ou Pt em Sn, "clusters"(metal-metal), encapsulação de metais no suporte, colapso(de metal-metal, metal-suporte, metal-metal-suporte), ancoramento de metais sobre o suporte ("anchoring") ou formação de facetas ("faceting").

Após a preparação dos catalisadores existem diferentes fases formadas, as quais podem ser encontradas por meio de XRD. Comparando as Figuras 3.3(1) e 3.4(1) com as películas modelo dos microfilmes, por meio de picos maiores ou por ordem de significância, encontramos diversas fases possíveis: Pt°, $PtSn_4$, Pt_2Sn_3, PtO_2, etc. Estas fases formadas mudam por efeito da temperatura de calcinação e redução. Particularmente, o pico referente à Pt° na forma segregada, provavelmente isolado ou formando liga com estanho, pode ser encontrado em todos os catalisadores ou nos precursores dos catalisadores.

O ***tratamento térmico*** aplicado aos catalisadores influiu no comportamento dos materiais suportados em sílica ou titânia que apresentamos na reação uma alta atividade catalítica, conversão de 100% e seletividade que aumenta com a temperatura de calcinação e temperatura de redução. Como efeito de tratamento térmico pela técnica MEV pode-se observar problemas de sinterização na superfície dos catalisadores: pontos mais claros, que correspondem aos elementos químicos com maior número atômico, isto é, Pt e Sn; os diferentes tamanhos de partículas metálicas mensuráveis na superfície exposta (Figura 3.2) e enquanto outras são difíceis de medir (Figura 3.1).

O tratamento térmico também pode ser analisado pela técnica de XRD. Em tal sentido as Figuras 3.3 e 3.4, apresentam picos de Pt(111) que variam por efeito da temperatura, aumentando o tamanho, o que está relacionado ao tamanho de cristal platina. A Figura 3.5 mostra o aumento de tamanho de partículas Pt(111) por efeito da temperatura de calcinação, temperatura de redução e tempo de redução. Segundo a Tabela 3.5, o parâmetro de rede cristalina da partícula platina apresenta menores tamanhos que os teóricos, nos catalisadores de Pt-Sn/TiO_2, por efeito da temperatura, o que pode ser atribuído à diluição de Pt em Sn.

Outra técnica que permitiu estudar o efeito de tratamento térmico foi a QUIM. Segundo a Figura 3.12, a área superficial metálica especifica, a dispersão, o volume de hidrogênio adsorvido diminuem; ao contrário, o tamanho das partículas de Pt aumenta, por efeito do aumento da temperatura de calcinação.

Por meio das técnicas de XRD e QUIM, pode-se diferenciar que os catalisadores Pt-Sn suportados em titânia apresentam maiores tamanhos de partículas metálicas de Pt que os catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica, por efeito da temperatura.

Em relação à ***caracterização dos catalisadores***, a Tabela 3.1 apresenta os resultados de **AA** para catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica e titânia, após secagem, após calcinação e após reação. Por meio da análise encontrou-se um teor de Pt, em catalisadores bimetálicos suportados em sílica de 3,6%Pt em p/p. Em catalisadores bimetálicos suportados em titânia o valor foi de 4,42%Pt em p/p. Contudo não foi possível analisar a composição de Sn.

Por meio da técnica semi-quantitativa de **MEV** verificou-se a presença de Sn e Pt, segundo mostram as tabelas 3.2 e 3.3, onde a composição superficial de Sn aumenta por efeito da temperatura de calcinação, sugerindo que existe uma segregação superficial de Sn. O teor de Pt, por sua vez diminui por efeito da temperatura de calcinação. A técnica MEV, mediante as Figuras 3.1 e 3.2, permitiu avaliar a técnica de tratamento de suportes e preparação dos catalisadores, por meio da distribuição de grãos do suporte, medida de tamanho de partículas metálicas, observação da aglomeração de partículas metálicas, problemas de sinterização de partículas metálicas e a dispersão, todos eles por efeito da temperatura de calcinação variável e redução constante.

Na técnica de **XRD**, perante a Figura 3.3(1), (2) e (3) observa-se um crescimento dos picos de partículas de Pt para diferentes planos de cristalização para catalisadores suportados em sílica, conforme aumenta a temperatura de oxidação. Também pode-se apreciar nas figuras anteriores a eliminação de outras fases diferentes da fase de Pt em maior quantidade. Mediante a Figura 3.4 observa-se o mesmo efeito que na Figura 3.3.

A Figura 3.5 mostra o comportamento do tamanho de partículas Pt(111) por efeito da temperatura de calcinação, da temperatura de redução e tempo de redução. Em todos os casos, o tamanho de partículas Pt(111) aumenta de tamanho, entretanto o catalisador Pt-Sn/TiO_2 apresenta maior tamanho que os catalisadores Pt-Sn/SiO_2. Os parâmetros de rede cristalina, conforme mostra a Tabela 3.5, apresentam uma variação com respeito ao valor teórico em catalisadores Pt-Sn/TiO_2, o qual manifesta que existe diluição de Pt em Sn.

A Tabela 3.6 apresenta os resultados da análise de ***Termogravimetria***, onde todos os catalisadores mostram perda de massa em menor ou maior quantidade. Na mesma Tabela 3.6, pode-se diferenciar, que os catalisadores Pt-Sn/SiO_2 perdem maior quantidade de massa que os catalisadores Pt-Sn/TiO_2 devido às diferenças das áreas superficiais especificas. A perda de massa pode ser atribuída à umidade de manuseio, cloretos presentes pelo origem dos precursores de compostos à base de cloro, pela formação de produtos da reação: os quais podem ser voláteis, pouco estáveis, sofrer descomposição, uma oxidação, uma redução ou a formação de complexos ou, as moléculas presentes podem sofrer quebra de ligas físicas e/ou químicas. A faixa de temperatura submetida à análise foi de 50 até 900°C, a perda de massa em função da temperatura é apresentada na Figura 3.6 para o suporte de sílica(1) e titânia(4), para os catalisadores Pt-Sn suportados em sílica(2) e (3) e os catalisadores Pt-Sn suportados em titânia(5) e (6).

As Figuras 3.8 e 3.9 apresentam os resultados de **TPR** para catalisadores suportados em sílica e titânia respectivamente. Para Pt-Sn/SiO_2 a Figura 3.8(1) apresenta a temperatura de redução em 120°C para o agente ativo Pt e 530°C para o promotor Sn, após secagem. As Figuras 3.8(2) e 3.8(3), apresentam após calcinação picos de redução diminuídos e possível formação de liga pela mudança de sítios de redução, conforme à literatura. A Figura 3.8(4), apresenta o catalisador submetido a temperatura de calcinação-redução, o qual não mostra pico algum. A Figura 3.8(5) apresenta os resultados do catalisador após reação, os picos de redução encontra-se deslocados, tanto de Pt quanto Sn e, com tamanhos menores comparados com os da Figura 3.8(1).

Para $PtSn/TiO_2$ a Figura 3.9(1) apresenta picos de redução para Pt em 150°C e para Sn em 240°C, após secagem. As Figuras 3.9(2) e (3) não tem picos de redução, após calcinação, devido a que pode estar em forma de liga, em óxidos dificilmente redutíveis, formando aglomerados ou apresentar problemas de sinterização. A Figura 3.9(4) apresenta os resultados do catalisador submetido à temperatura de calcinação-redução, esta figura mostra um pico de redução em 480°C que, segundo experiências bibliográficas, corresponde ao Sn. A Figura 3.9(5) mostra resultados do catalisador após a reação, esta figura mostra um pico de redução em 540°C, deslocado em comparação com a Figura 3.9(4), o pico também poderia ser de Sn. Das Figuras: 3.8(1), 3.9(4) e (5), pode-se concluir que estanho está presente em forma de óxidos redutíveis, mudando de face exposta ou segregando até uma superficie.

A ausência de picos de redução pode ser atribuída à preparação de catalisadores, à reoxidação submetida após secagem, aos problemas de sinterização, à mudança de face, à segregação superficial ou aos óxidos superficiais, que seriam responsáveis pela formação de compostos químicos dificilmente redutíveis, formação de ligas, "clusters" metálicos, agregados metálicos, solução solida, espécies sub-óxidas ou coalescência de espécies oxidas. Ademais, no caso de catalisadores $Pt\text{-}Sn/TiO_2$ não apresentam picos de redução, o que pode ser causado segundo a literatura pela mobilidade de óxidos duplos de Pt-Ti que coalescem de Ti^{2+} ou Ti^{3+} a Ti_4O_7, pela presença de sítios defeituosos de Ti^{2+} ou Ti^{3+} na interface metal suporte, pela formação de espécies migrantes sub-óxidas de TiO_x para as superficies metálicas de Pt. Os resultados anteriores afetariam o comportamento de platina, estanho e suporte; estando presentes os metais seja em forma metálica, óxidos, complexos ou interações fortes ou fracas: metal-suporte, metal-metal ou metal-metal-suporte.

Os resultados das isotermas da análise de **QUIM** são mostrados na Figura 3.11 para catalisadores bimetálicos suportados em sílica e titânia, que apresentam uma diferença entre eles: à medida que a temperatura de oxidação aumenta, em referência à localização das duas isotermas: a primeira de adsorção fisica e a segunda isoterma de adsorção química, tendem a juntar-se, mesmo com aumento da quantidade de massa de catalisador. Pode-se concluir que a adsorção química vai no sentido de adquirir o comportamento de adsorção fisica com forças de ligação fracas, ou provavelmente moléculas de hidrogênio sem dissociar-se; portanto, a força de ligação da adsorção do hidrogênio por partículas metálicas de Pt diminui a medida que a temperatura de oxidação aumenta.

A Tabela 3.8 e Figura 3.12 apresentam os resultados da análise de QUIM, onde a dispersão do metal Pt, volume de hidrogênio adsorvido e área superficial metálica especifica diminuem, à medida que a temperatura de calcinação é aumentada, no entanto o tamanho de Pt aumenta, o que esta de acordo com os resultados de XRD e a literatura. Os catalisadores suportados em titânia apresentam maiores valores de tamanho de partículas de Pt que os catalisadores suportados em sílica, conforme a Tabela 3.8.

Para obter os resultados de QUIM, foi necessário variar a quantidade de massa de catalisador desde 0,5 gramas até 3,0 gramas aproximadamente. Isto também demostra a diminuição de área exposta de sítios ativos de Pt por grama de catalisador empregado.

Os resultados dos ***testes catalíticos*** para a reação de hidrogenação de citral foram estudadas principalmente para duas horas de reação, a análise foi à base do efeito de temperatura de oxidação, temperatura de redução, tempo de redução sobre os componentes do catalisador bimetálico: platina-estanho e suportes de sílica e titânia. Para efeitos de comparação também são avaliados catalisadores monometálicos à base de Pt e Sn suportados. Os efeitos da temperatura foram avaliadas por meio da velocidade de reação mássica para a atividade catalítica, mediante a conversão do citral e a seletividade do catalisador aos álcoois alílicos(geraniol e nerol).

O ***efeito do suporte,*** nos catalisadores de Pt suportado em sílica e titânia, segundo a Tabela 4.3 e Figura 4.3, conduz a uma alta atividade catalítica, no entanto, a conversão e a seletividade são menores nos catalisadores de Pt suportado em sílica que nos catalisadores de Pt suportado em titânia aos álcoois insaturados.

A Figura 4.5 e Tabela 4.3 expõem resultados para o catalisador Sn/SiO_2, mostra uma alta atividade catalítica e conversão é maior que no catalisador Sn/TiO_2. Os dois catalisadores de Sn suportados apresentam uma seletividade nula em relação aos produtos desejados.

Os Esquemas: I, II e III de comportamento da reação de hidrogenação de citral para catalisadores monometálicos permitem descrever melhor o transcurso da reação, também permitem compreender a baixa conversão obtida, a seletividade baixa e nula, porém também oferecem informações sobre a alta atividade catalítica em relação aos produtos produzidos.

O ***efeito do promotor estanho*** por meio dos testes catalíticos, pode ser apreciado na Tabela 4.3 e segundo os perfis de variação da composição versus o tempo de reação. Os anteriores resultados demostram que o estanho melhora e aumenta a seletividade do catalisador, em comparação com os resultados obtidos em catalisadores monometálicos. O Sn melhora e aumenta a atividade catalítica do catalisador; gera possivelmente uma alta conversão pelo efeito sinergético entre agente ativo-promotor-suporte; esta conversão máxima alcançada mantém-se constante por efeito da temperatura de calcinação e efeito da temperatura de redução nos catalisadores Pt-Sn/SiO_2. No entanto, em catalisadores Pt-Sn/TiO_2, a conversão máxima se mantém constante só quando o mesmo é submetido à redução direta, em outros casos varia a conversão.

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam Esquemas de reação sobre comportamento de hidrogenação de citral para catalisadores bimetálicos suportados. Estes esquemas são resultantes do efeito do estanho principalmente e outros efeitos de interação, por exemplo Sn-Pt-suporte-citral-solvente. O Esquema V é um esquema simples e comum a todos os demais; portanto, no presente trabalho, apresentamos como esquema do comportamento da reação de hidrogenação de citral nos catalisadores bimetálicos para duas horas de reação, para possível estudo da sua cinética.

Os catalisadores Pt-Sn/SiO_2 apresentam por efeito do estanho, uma maior conversão que os catalisadores Pt-Sn/TiO_2, quando submetidos a temperaturas de calcinação de 300°/3h e 500°/3h; ao contrário, os catalisadores Pt-Sn/TiO_2 mostram elevadas seletividades nas mesmas temperaturas de oxidação anteriores. A causa da elevada seletividade pode ser os sítios ativados diferentes daqueles presentes nos catalisadores monometálicos à base de Pt, por exemplo os sítios nucleofílicos e eletrofílicos, tamanho de partículas, óxidos duplos de Pt-Ti, sítios defeituosos no TiO_2, migração de sub-óxidos de TiO_x ou formação de óxidos interfaciais.

O ***efeito da temperatura em CNC***, segundo os resultados dos testes catalíticos são mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10. Estas figuras mostram a variação da composição versus o tempo dos catalisadores de Pt-Sn suportados em sílica e titânia respectivamente, após secagem. A Figura 4.11 apresenta os resultados do efeito da temperatura de redução em CNC, esta figura expõe uma alta atividade catalítica, uma conversão máxima que se mantém constante por efeito da temperatura de redução e, uma seletividade aos álcoois alílicos em direção ao aumento para os catalisadores suportados em sílica ou titânia.

Também vale diferenciar que os catalisadores Pt-Sn/TiO_2 tem maior seletividade que os catalisadores Pt-Sn/SiO_2. O produto reduzido de citronelal apresenta-se como um produto intermediário.

O ***efeito da temperatura de calcinação*** (TC), segundo os resultados dos testes catalíticos referentes à variação da composição versus o tempo, são apresentados nas Figuras 4.12 a 4.15. O produto citronelal em catalisadores Pt-Sn/SiO_2 é um produto intermediário. No entanto em catalisadores Pt-Sn/TiO_2, o produto, citronelal, apresenta uma tendência a aumento à temperatura de 300°C/3h, mas à temperatura de 500°C o citronelal é praticamente nulo.

A Figura 4.16 apresenta os resultados por efeito da temperatura de calcinação. Os catalisadores Pt-Sn/SiO_2 alcança uma alta atividade catalítica, uma conversão máxima que não varia por efeito da TC e uma seletividade que aumenta conforme aumenta a temperatura. Os catalisadores Pt-Sn/TiO_2 apresenta uma alta atividade catalítica, a conversão diminui por efeito da temperatura de calcinação e a seletividade aumenta e é maior em comparação com os catalisadores Pt-Sn/SiO_2. A variação do comportamento dos catalisadores Pt-Sn/TiO_2, pode ser atribuída ao aumento do tamanho de partículas metálicas de Pt(111), distribuição de partículas metálicas, diminuição da interação Pt-TiO_2, segundo literatura os efeitos pela formação de ligas, formação de aglomerados, formação de soluções sólidas de metais, coalescência de "clusters", presença de óxidos duplos de Pt-Ti cuja mobilidade coalesce de Ti^{2+} ou Ti^{3+} para Ti_4O_7, presença de sítios defeituosos Ti^{2+} ou Ti^{3+}, presença de Ti_xO_{2x-1}, Ti_xO_{2x+1} ou sub-óxidos de TiO_x ou a mudança na morfologia do suporte titânia, que atuam durante o transcurso da reação como um promotor devido ao potencial redox de Ti, os mesmos que doam elétrons ou polarizam, tais efeitos acontecem a altas temperaturas de calcinação e/ou redução.

A Figura 4.17 apresenta os resultados do ***efeito da temperatura de redução*** em catalisadores Pt-Sn/SiO_2, onde a atividade catalítica é alta, entretanto, quando aumenta a temperatura de redução, a velocidade de reação apresenta comportamentos diferentes de diminuição e aumento das condições estáveis; a conversão máxima mantém-se constante e a seletividade aumenta com a temperatura de redução.

A Figura 4.18 apresenta os resultados para os catalisadores Pt-Sn/TiO_2. Esta figura mostra uma alta atividade catalítica, mas também velocidades de reação mássica que se

mantêm quase constante com aumento da temperatura de redução; apresenta uma conversão máxima constante após secagem, em outras temperaturas a conversão obtida se mantém quase constante por efeito da temperatura de redução. A seletividade apresenta um ponto máximo e logo diminui ligeiramente.

Segundo as Figuras 4.18 e 419, a atividade obtida por efeito da temperatura de redução pode ser devida aos efeitos de eletronegatividade, potencial redox, mudança da configuração eletrônica, mudança da constante dielectrica dos catalisadores ou pela distribuição de partículas de Pt e Sn. A conversão encontrada pode ser associado a efeitos sinergéticos de Pt-Sn-suporte, reagentes, condições de reação, tipo de reação e tipo de reator. A seletividade por sítios electrofílicos relacionados aos sítios nucleofílicos, interação de Pt-Sn-suporte-citral-solvente.

Por ***efeito do tempo de redução***, segundo a Figura 4.19, o produto citronelal é um produto intermediário que mostra uma tendência ao aumento. A Figura 4.20 expõe resultados para os catalisadores Pt-Sn/SiO_2 uma atividade catalítica que aumenta por efeito de tempo de redução, a conversão máxima obtida mantém-se constante e a seletividade varia proporcionalmente ao tempo de redução. A mesma Figura 4.20 mostra Pt-Sn/TiO_2 uma alta atividade catalítica, e a velocidade de reação mássica varia diretamente com o tempo de redução. A conversão máxima não varia por efeito do tempo de redução e a seletividade varia inversamente com o tempo de redução.

Finalmente devemos assinalar o ***efeito do tempo de reação*** de seis horas na reação de hidrogenação do citral para todos os catalisadores mono e bimetálicos suportados. Segundo os resultados da Tabela 4.4, a atividade catalítica, a conversão e a seletividade mudam significativamente de valor em comparação com os dados da Tabela 4.3. A Figura 4.21 apresenta os seis Esquemas juntos associados aos respectivos catalisadores, para seis horas de reação. A Figura 4.21 pode ser comparada com as Figuras 4.4, 4.6, 4.7 e 4.8(de duas horas de reação) para uma melhor análise e compreensão do sistema de reação de hidrogenação seletiva do citral e observação da mudança no comportamento dos catalisadores, mas os Esquemas de Reação não mudam por efeito do tempo de reação. Por último, os catalisadores monometálicos apresentam uma menor atividade catalítica, conversão e seletividade que os catalisadores bimetálicos, as diferenças podem ser atribuídas à presença de sítios ativos diferentes nos mono e nos bimetálicos.

CONCLUSÕES

Os resultados encontrados na presente tese revelam que:

- O ***tratamento de suportes*** foi adequado, devido aos resultados de distribuição uniforme de grãos de sílica e titânia;
- A técnica de ***preparação de catalisadores*** mostrou resultados concordantes, devido aos resultados das caracterizações, às atividades catalíticas, às conversões e às seletividades, principalmente dos catalisadores submetidos a redução direta;
- O ***tratamento térmico*** do catalisador submetido a redução direta mostrou os melhores resultados de atividade, conversão e seletividade, em função da melhor dispersão e distribuição uniforme de partículas pequenas de metal (Pt(111));
- Pela técnica de ***Absorção Atômica*** foi obtido a composição de platina concordante ao teor teórico, em catalisadores bimetálicos;
- A técnica de ***Microscopia Eletrônica de Varredura***, permitiu verificar, a presença semi-quantitativa de platina e estanho, segregação superficial de metais, nos catalisadores bimetálicos. Permitiu ainda observar por meio das micrografias, a distribuição uniforme de grãos do suporte; medir o tamanho de partículas metálicas (concordantes com Difração de Raios-X e Quimissorção) na faixa de 10 até 400 nm; observar possíveis problemas de sinterização, aglomeração metálica, defeitos de cristalização. A causa de tais fatos está relacionada ao efeito da temperatura;
- Com a técnica de ***Difração de Raios-X*** observou-se o parâmetro de rede cristalina menor que o teórico em catalisadores Pt-Sn/TiO_2, tal diminuição deu-se por efeito da temperatura; encontrou-se diferentes fases de platina, óxidos de platina, óxidos de estanho, ligas de platina-estanho dentre outros em catalisadores submetidos a redução direta; também foram observados partículas de Pt(111) que aumentam de tamanho por efeito da temperatura;
- Na técnica de ***Termogravimetria***, o perfil de TGA e DTGA dos catalisadores após secagem apresentaram uma perda de massa maior que aqueles submetidos a temperatura de calcinação e redução, devido à presença de cloretos, diferença de área superficial especifica, produtos de reação, formação e rompimento de ligações físicas e químicas;

- Os perfis de ***Redução à Temperatura Programada*** dos catalisadores após a secagem mostram picos de redução. Os submetidos a calcinação e redução não apresentaram picos notoriamente, devido a diferentes fatores possíveis: formação de ligas, agregados metálicos, solução sólida, "clusters" ou porque foram submetidos a reoxidação. Além destes, devido a que nos catalisadores Pt-Sn/TiO_2 podem apresentar-se óxidos duplos de Pt-Ti, sítios defeituosos de Ti^{2+} ou Ti^{3+}, espécies sub-óxidas TiO_x migratórias ou promotores, interação fraca hidrogênio e Pt e forte metal-suporte;
- Os resultados de ***Quimissorção*** demostram que a dispersão de metal Pt, o volume de hidrogênio adsorvido e a área metálica específica diminuem, já o tamanho de partículas metálicas de platina aumenta, e a força de adsorção diminui. Tais fatos foram associados ao efeito da temperatura;
- A mudança de ***suporte***, segundo resultados dos ***testes catalíticos***, para *duas horas de reação*, nos catalisadores da Pt suportados apresentam alta atividade, conversão e seletividade intrínseca maiores em Pt/TiO_2. Porém, nos catalisadores de Sn suportados embora apresentem atividade e conversão, não apresentam seletividade especifica a *geraniol e nerol*;
- O ***promotor estanho*** promove a seletividade qualquer seja o suporte e a temperatura; melhora e aumenta a atividade de Pt-Sn/SiO_2 nas temperaturas de tratamento empregadas; ao contrario, o catalisador Pt-Sn/TiO_2 perde atividade por efeito da temperatura. A perda de sítios ativos específicos foi associada ao aumento do tamanho das partículas metálicas de Pt, ao aumento de composição superficial de Sn, a problemas de sinterização, à formação de liga, à presença de aglomerados, à solução metálica, à coalescência de "clusters" que ligam ou cobrem partículas de Pt e bloqueiam sítios ativos, à interação metal-suporte, à interação promotor-suporte, à interação agente ativo-promotor-suporte, portanto, estes durante a reação podem mudar seu comportamento;
- O ***efeito da temperatura em CNC*** produziu uma alta atividade catalítica, a conversão máxima manteve-se constante e a seletividade aumentou. A alta atividade alcançada pode ser associada a diferentes fatores: à presença de planos de Pt(111), em quinas, arestas, facetas, encapsulação ou defeitos cristalinos; ao tamanho de partículas metálicas de Pt menores que aqueles submetidos a TC, a uma maior dispersão do metal Pt e boa força de adsorção. A conversão atingida pode estar relacionada ao efeito sinergético de

Pt-Sn-suporte. A seletividade alcançada, por sua vez, pode ser devido à presença de óxidos de estanho, à hidrogenação preferencial do grupo C=O por sítios eletrofílicos, ao efeito estérico do citral, às partículas metálicas de Pt, ligas de Pt_x-Sn_y e suporte.

- O ***efeito da temperatura de calcinação***, em catalisadores Pt-Sn/SiO_2 produz uma alta atividade, uma conversão máxima constante e uma seletividade crescente. A conversão pode ser devido à interação simultânea de agente ativo, promotor e suporte na função catalítica. O catalisador Pt-Sn/TiO_2 apresenta alta atividade catalítica; sua conversão diminui pela perda de sítios ativos expostos, devido possivelmente a problemas de sinterização, excesso tempo de redução (Figura 4.20), diminuição da força de adsorção (Figura 3.11), aumento do tamanho de partículas metálicas, maior composição superficial de estanho, diminuição da dispersão e diminuição da interação de Pt-TiO_2; ao contrário aumenta a seletividade provavelmente em função da presença de maior quantidade de óxido de estanho superficial, da hidrogenação preferencial do grupo C=O por sítios eletrofílicos, da presença de óxidos duplos de Pt-Ti, da presença de sítios defeituosos de Ti^{2+} ou Ti^{3+}, da presença de espécies sub-óxidas de TiO_x que migram ou atua como promotor, da presença de Pt(111) que aumenta de tamanho;
- O ***efeito de temperatura de redução***, em catalisadores Pt-Sn/SiO_2 traduz-se numa alta atividade catalítica variável para alguns e para outros constante, numa conversão máxima constante e numa seletividade que varia de um ponto à aumento. O catalisador Pt-Sn/TiO_2 apresenta uma alta atividade catalítica quase constante, a conversão obtida mantém-se constante e a seletividade varia de um ponto máximo à diminuição;
- O ***efeito do tempo de redução***, em catalisadores Pt-Sn/SiO_2 varia proporcionalmente na atividade catalítica e conversão máxima, que mantém-se constantes e a seletividade varia proporcionalmente. Em catalisadores Pt-Sn/TiO_2, a atividade catalítica varia diretamente e a seletividade inversamente, a conversão máxima não varia;
- O ***efeito de tempo de reação de seis horas***, em catalisadores Pt-Sn/SiO_2 e Pt-Sn/TiO_2 apresentam uma variação significativa de todos seus valores avaliados, comparados com duas horas de reação. Os catalisadores bimetálicos apresentam melhores resultados que os catalisadores monometálicos. O Esquema V (Figura 4.7) é um esquema simples e comum, o que melhor poderia descrever o comportamento da reação de hidrogenação seletiva de citral para catalisadores bimetálicos no presente trabalho.

F.L.M. MARÍN.

SUGESTÕES

- Pesquisar sobre tempos de preparação de catalisadores, sendo esta uma variável muito importante no crescimento de partículas metálicas e na etapa de envelhecimento do catalisador segundo as condições de preparação.
- Pesquisar sobre o tempo de secagem após a preparação do catalisador desde condições do meio ambiente até condições controladas ou em condições controladas, com prévia avaliação de análises de TGA, TPR, XRD ou outra técnica. O tempo de redução deve ser variado segundo análises de TGA, TPR, XRD ou outra técnica para observar o comportamento das partículas metálicas e resultados de testes catalíticos.
- Pesquisar sobre o sistema de cristalização das partículas metálicas segundo os planos de cristalização, devido a que são determinantes no comportamento catalítico de um catalisador, é como o coração e o cérebro do catalisador, visto que o efeito sinergético em condições ótimas de agente ativo-promotor-suporte do catalisador é só vitima do meio ambiente.

F.L.M.MARÍN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, R. e GARVEY,B.S., *Journal of American Chemical Society*, 48, 477, (1926).

ALCOCK, C. B. e HOOPER, G. W., *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, 354A , 551 (1960).

AMUNDSEN, A.R. – STERN, E.W., KIRK-OTHMER, E.Ch.T., Vol.18, 228-277(1982).

ANDERSSON, S., COLLEN, B., KUYLENSTIERNA, U., MAGNELI, A., Act. Chem. Siand. 11, 1641(1957, 1963)

ARAMENDÍA,M. A., BORAU, V., JIMÉNEZ, C., MARINAS, J. M., PORRAS, A. e URBANO, F. J., *Journal of Catalysis*, 172, 46 (1997).

BACAUD, R. e BUSSIÈRE, P., *Journal of Catalysis*, 69, 399 (1981).

BECCAT, P., BERTOLINI, J. C., GAUTHIER, Y., MASSARDIER. J. e RUIZ, p., *Journal of Catalysis*, 126, 451, (1990).

BENTON, International Critical Tables, Vol. III, 253(1930).

BLACKMOND, D. G., OUKACI, R., BLANC, B. e GALLEZOT, P., *Journal of Catalysis*, 131, 401 (1996).

BOND, G. C., *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications, ED, 2da, Clarendon Press. Oxford*, (1987).

BURKE, Y., STARK, M., ROACH, S., SEM, S. e CRONWELL, P., *Lipids*, 321, 51(1997).

CANDY, J. P., DIDILLON, B., SMITH, E. L., SHAY, T. B. e BASSET, J. M., *Journal of Molecular Catalysis*, 86, 179(1995).

CERVENÝ, L. e RUZICKA, V., Kinet. Katal., 24, 74-77 (1983).

CIMINO, A. e STONE, F.S., *J. Solid State Chem*, 12, 271-81 (1975).

COLOMA, F., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A., FIERRO, J. L. G. e RODRÍGUEZ-REINOSO, F., *Applied Catalysis A*, 148, 63 (1997).

COQ, B., GOURSOT, A., TAZI, T., FIGUÉRAS, F. e SALAHUB, D. R., *Journal of Americam Chemical Society*, 113, 1485 (1991).

COQ, B., KUMBHAR, P. S., MOREAU, C., MOREAU, P. e WARAWDEKAR, M, G., *Journal of Molecular Catalysis*, 85, 215 (1993).

COUPÉ, J. E. N., "*Efeito de Métodos de Preparação de Catalisadores Rh-Sn/SiO2 na Hidrogenação seletiva do Citral a Álcoois Bi-insaturados*", Dissertação de Mestrado – UNICAMP- Dezembro (1998).

COURT, J., JANATI-IDRISSI, F., VIDAL, S. e WIERZCHOWSKI, P., *Journal de Chimie Physique*, 87, 379 (1990).

DE MIGUEL, S.R., BARONETTI, G.T., CASTRO, A.A. e SCELZA, O.A., Appl Cat, 45, 61-69 (1988).

DELANAY, F., Characterization of Heterogeneous Cat., ed Dekker, New York, 176 (1994)

DELBEQ, F. e SAUTET, P., *Journal of Catalysis*, 152, 217 (1995).

DIDILLON, B., EL MANSOUR, A. CANDY, J. P., BOURNONVILLE, J. P. e BASSET, J. M., *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, Vol. 59, p.137, (1991).

DIDILLON, B., CANDY, J. P., EL MANSOUR, A. , HOUTMANN, C. e BASSET, J. M., *Journal of Molecular Catalysis*, 74, 43 (1992).

DIDILLON, B., HOUTMANN, C., SHAY, T., CANDY, J. P. e BASSET, J. M., *Journal of American Chemical Society*, 115, 9380 (1993).

DONALDSON, J. D., et al. J. Chem. Soc. 1727. (1963).

DURUSSEL, P., MASSARA, R e FESCHOTT, P.J., *of Alloys and Compounds*, 215, 175(1994)

ENGLISCH, M., JENTYS, A. e LERCHER, J. A ., *Journal of Catalysis*, 166, 25 (1997).

ENGLISCH, M., RANADE, V. S. e LERCHER, J. A ., *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, 121, 69 (1997).

FOGER, K. e JAEGER, H., *Journal of Catalysis*, 67, 252 (1981)

GALLEZOT, P. e RICHARD, D., *Cata. Review- Science Eng.*., 40(1&2), 81 (1998).

GALVAGNO, S., POLTARZEWSKI, Z., DONATO, A., NERI, G. e PIETROPAOLO, R., *Journal of Molecular Catalysis*, 35, 365 (1986).

GALVAGNO, S., MUNRO, H., PIETROPAOLO, R., POLTARZEWSKI, Z. e RECCA, A., *Gaz. Chim. Ital.*, 116, 265 (1986).

GALVAGNO, S., DONATO, A., NERI, G. e PIETROPAOLO, R. e PIETROPAOLO, D., *Journal of Molecular Catalysis*, 49, 223 (1989).

GALVAGNO, S., MILONE, C., DONATO, A., NERI, G. e PIETROPAOLO, R., *Catalysis Letters*, 17, 55 (1993).

GALVAGNO, S., MILONE, C., DONATO, A., NERI, G. e PIETROPAOLO, R., *Studies in Surface Science catalysis*, 78, 163 (1993).

GALVAGNO, S., NERI, G. e PIETROPAOLO, R., *Catalysis Letters*, 18, 349-55 (1993).

GARGANO, M., D'ORAZIO, V., RAVAZIO, N. e ROSSI, M., *Journal of Molecular Catalysis*, 58, L5 (1990).

GATES, B.C., *J. Mol. Cat.* , 86, 95 (1994).

GILBERT,L. e MERCIER, C., *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II*, 51 (1993)

GIROIR-FENDLER, A., et al. *Catalysis Letters*, 5, 175 (1990).

GIROIR-FENDLER, A., RICHARD, D. e GALLEZOT, P., *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 41, Elsevier, Amsterdam*, p.171(1998).

GITLITZ, M.H., MORAN, M.K., Encyclopedia of Chemical Tecnology, KIRK-OTHMER, Vol.23, 42-77(1983).

GRAF, G.G., Encyclopedia of Industrial Chemical, ULLMANN'S, Vol.A27, 49-81(1996).

HALLER, G. L. e RESASCO, D. E., *Advances in Catalysis*, 36, 173 (1987).

HUBAUT, R., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 46, 25 (1992).

IPATIEFF, V., *Cat. Reaction at High Press. and Temps.*, The MaCMillan C., (1935).

JENKINS, J.W, McNICOL,B.D. e ROBERTSON, S.D., *Chem Technol*, 7, 316 (1977).

JENKINS, J.W., *Preprints of the Sixth Canadian Symposium on Cat.*, Otawa, 21 (1979).

KASPAR, J., GRAZIANI, M., ESCOBAR, G. P. e TROVARELLI, A., *Journal of Molecular Catalysis*, 72 243 (1994).

KIM, J. M., MARSHAL, M. R., *Journal of Food Science*, 60, 1364 (1995).

KLUSON, P. e CERVENY, L., *Applied Catalysis A, General*, 128, 13 (1995).

KURT B. e GARBE, D., Common Fragance and Flavor Materials, Preparation, Properties and Users. VCH-RF, Alemanha (1985).

KWAN, R., YU, S., HILDEBRANDT, L. e ELSON, C., *Faseb Journal*, 61, 391 (1992).

LIESKE, H. e VÖLTER, J., *Journal of Catalysis*, 90, 96 (1984).

LOBÃO, V. B., "*Comportamento de Catalisadores Rh-Sn e Pt-Fe Suportados por Sílica e Titânia na Reação de Hidrogenação do Citral*", Tese de Doutorado, UNICAMP – Junho (1999).

MARINELLI, T. B. L. W., NABUURS, S. e PONEC, V., *J. Catal.*, 151, 431 (1995).

MERCADANTE, L., NERI, G., MILONE, C., DONATO, A. e GALVAGNO, S., *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, 105, 93 (1996).

MICHEL CHE, *Advances in Catalysis*, 36, 55-172(1989).

MORAYA, G.G., Cluster Chemistry, Ed. 1ra, Edt. Springer-Verlag, N.Y.(1993).

MORI, Y., MIYAMOTO, T., TAKAHASHI., HATTORI, N. T. e MURAKAM, Y., *Journal of Physical Chemistry*, 93, 2039 (1989).

NERI, G., MERCADANTE, L., DONATO, A., VISCO, A. M. e GALVAGNO, S., *Catalysis Letters*, 29, 379 (1994).

NERI, G., MERCADANTE, L., DONATO, A., MILONE, C. e VISCO, A., *J. Mol. Catal. A, Chemical*, 108, 41-50 (1996).

NISHIYAMA, S., KUBOTA, T., KIMURA, K., TSURUYA, S. e MASAI, M., *Journal of Molecular Catalysis*, 120, L17 (1997).

NITTA, Y., UENO, K. e IMANAKA, T., *Applied Catalysis*, 56, 9 (1989).

NORSKOV, J. K., HOUMMOLLER, A., JOHANSSON, P. K. e LUNDQVIST, B. I., *Adsortion and Dissociation of H_2 on Mg Surf., Phys. Rev Lett.*, 46, 257-260 (1981).

PAK, A. M., SOKOL'SKII, D. V. e KONUSPAEV, S. R., *Kinet. Cat.*, +21(3), 491 (1980).

PAULING, L., *The Chemical Bond, Cornell Univ. Press* (1967).

PONEC, V.., *Applied Catalysis A, General*, 149, 27 (1997).

POLTARZEWSKI, Z., GALVAGNO, S., PIETROPAOLO, R. e STAITI, P., *Journal of Catalysis*, 102, 190 (1986).

POUCHER, W. A., Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps, Jouchar Chapman and Hall London (1991).

RAJADHYAKSHA, R. A. AND KARWA, S. L., *Chem. Eng. Sci.* 41, 1765-1770 (1986).

RICHARD, D., *Catalysis Letters*, 3, 53 (1989).

RODRIGUEZ, J.A., Surface Science Reports, 24, 223-287(1996).

SATAGOPAN, V. e CHANDALIA, S. B., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59, 257 (1994).

SCHÄFER, H. e TEBBEN, A. Z., *Anorg Allegens Chem.*, 304, 313 (1960).

SEXTON, B. A., HUGHES, A. E. e FOGER, K., *Journal of Catalysis*, 88, 466 (1984).

SIEGEL, S., *Adv. Catal.* 26, 123-177 (1966).

SILVA, A. B., "*Hidrogenação Seletiva do Aldeído Cinâmico a àlcool Cinâmico Sobre Catalisadores de Pt Suportados em Carvão Ativo e óxido de Titânio*" – Tese de Doutorado – UNICAMP – Junho (1995).

SILVA, A.B., JORDÃO, E.M., MENDES,J.P. e FOUILLOUX, *P., Apllied Catalysis, 148, 253 (1997)*

SRINIVASSAN, D.V., ANISOMOVA, N.V., ZHARMAGAMBETONA, A.K e UALIKHANOVA, A., React. Kinet. Cat. Lett., 17, 419 (1981).

SRINIVASSAN, R., SHARMA, R., SU, S., DAVIS, B.H., Catalysis Today, 21, 83(1994).

SOKOL'SKII, D. V., *Hydrogenation in Solutions. Israel Program for Scientific Traslations ANN Arbor-Humphrey Science Publishers Ltd* (1964)

SOKOL'SKII, D. V., PAK, A. M. e KONUSPAEV, S. R., *Journal of Applied Chemistry-USSR* , +51(5), 1099 (1978).

SOKOL'SKII, D. V., PAK, A. M. e KONUSPAEV, S. R., *Kinet. Cat.*, +20(4), 724 (1979).

SUBRAMANIAN, S. e SCHWARZ, J.A., *Appl. Cat.*, 68, 131 (1991).

SUBRAMANIAN, S., *Platinum Metals Rev.*, 136, 98 (1992)

SOMORJAI,G., *Catalysis Letters*, 34, 11 (1995).

STAKHEEV, A.Y., KUSTOW, L.M., *Applied Catalysis A:General* 188, 3-35(1999)

TAUSTER, S. J., FUNG, S. C. e GARTEN, R. L., *Journal of Americam Chemical Society*, 100, 170 (1978).

TOMISHIGE, K., ASAKURA, K. e IWASAWA, Y., *Journal of Catalysis*, 149, 70 (1994).

VANNICE, M. A. e SEM, B., *Journal of Catalysis*, 115, 65 (1989).

VANNICE, M. A., *J. Mol. Catal.* 95, 165-177 (1990).

VAZQUEZ-ZAVALA, A., OSTOA-MONTES, A., COSTA, D. e GÓMEZ-CORTEZ, A., *Appl Surface Science*, 136, 62-72 (1998).

WANKE, S.E., FLYNN, P.C., Catal. Rev. Sci. Eng., 12(1), 93-135(1975)

WISMEIJER, A. A., KIEBOOM, A. P. G. e BEKKYM, H. V., *Appl. Cat.*, 25, 181 (1986).

WÖHLER, L. e STREICHER, S., *Ber*, 46, 1591 (1913).

YOUNG, J. F., GUILLARD, R. D. e WILKINSON, G., J. Chem. Soc., Dec., 5176(1964)

F.L.M. MARÍN