

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO**

**SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

***“A hidrogenação do Adipato de Dimetila em presença de  
catalisadores à base de Pt e Pd”***

**Autora:** Flávia Camargo Alves Figueiredo

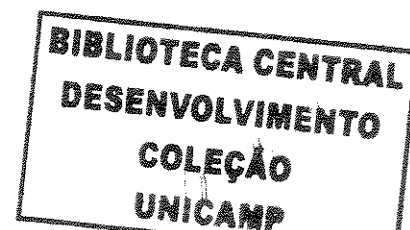
**Orientadora:** Prof<sup>a</sup> Dra Elizabete Jordão

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Julho - 2005

Campinas - São Paulo – Brasil



UNIDADE	BC
1ª CHAMADA	T/UNICAMP
	F469h
✓	EX
TOMBO BC/	65774
PROC.	16-86-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	30/9/05
Nº CPD	

Bilb. ID 365838

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

F469h Figueiredo, Flávia Camargo Alves  
A hidrogenação do Adipato de Dimetila em presença de catalisadores à base de Pt e Pd. / Flávia Camargo Alves Figueiredo.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientadores: Elizabete Jordão, Wagner Alves Carvalho.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catalisadores de platina. 2. Catalisadores de paládio.  
3. Hidrogenação. I. Jordão, Elizabete. II. Carvalho, Wagner Alves. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Titulo em Inglês: Dimethyl adipate hydrogenation at presence of Pt and Pd based catalysts

Palavras-chave em Inglês: Platinum catalysis, Palladium catalysis e Hydrogenation

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

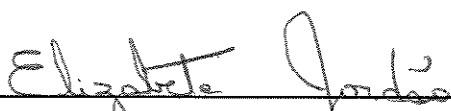
Titulação: Mestre em Engenharia Química


Banca examinadora: Renato Sprung e Dalmo Mandelli


Data da defesa: 29/07/2005

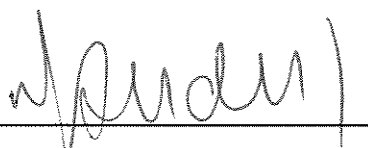
---

Dissertação de Mestrado, defendida por Flávia Camargo Alves Figueiredo e aprovada em 29 de julho de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

  
\_\_\_\_\_  
*Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elizabeth Jordão*

  
\_\_\_\_\_  
*Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho*

  
\_\_\_\_\_  
*Prof. Dr. Renato Sprung*

  
\_\_\_\_\_  
*Prof. Dr. Dalmo Mandelli*

0200 501632

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Flávia Camargo Alves Figueiredo e aprovada pela banca examinadora em 29 de julho de 2005.



---

*Prof.ª Dr.ª Elizabete Jordão*  
*Orientadora*

---

*Aos meus pais, irmão, filho, amigos e meu grande  
companheiro de todas as horas.*

---

---

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente colaboram para a realização deste trabalho:

À Deus, por sua bondade, proteção e estar sempre presente em minha vida.

À Professora Dra. Elizabete Jordão e ao Professor Dr. Wagner Alves Carvalho, pela inestimável orientação e auxílio na conclusão deste trabalho.

Aos membros da banca: Prof. Dr. Dalmo Mandelli e Prof. Dr. Renato Sprung.

Ao Prof. Dr. Antonio José Gómez Cobo, pelo apoio e ajuda a todos os trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos.

À técnica do LUC, Kelly, pelo apoio técnico, nas análises de BET, quimissorção e microscopia.

Ao amigo Alexandre Chernichenco, da Degussa que me ajudou nas análises de plasma.

A todos os professores do DESQ pela paciência e compreensão pela minha formação acadêmica.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro, na forma de bolsa de estudo.

Aos amigos do laboratório: Priscila, Zé Wilson, Adriana, Giselli e Sabrina pela amizade, valiosa ajuda, apoio e dedicação no decorrer deste trabalho.

Aos amigos do curso de pós-graduação: Valéria, Heloisa, João, Ivan, Jones, Jean, Fábio, André, Patricia, Rose, Regina, Débora, Gustavo, Juliano e os demais que me tenham fugido à memória, pelos momentos de alegria e companheirismo.

Aos meus pais, pelo apoio, amor, carinho e incansável estímulo nos momentos mais difíceis. Não esquecendo do meu querido irmão Rodrigo e sua esposa Carla, obrigada por tudo.

Ao meu filho pela compreensão da falta de presença nestes anos.

Por fim ao meu grande amor, pelo total incentivo intelectual e acadêmico para mais um trabalho concluído.

---

*“ O destino não é uma questão de sorte;  
é uma questão de escolha.  
Não é algo que se espera,  
Mas algo que a alcançar”.*

*Willian Jennings Bryan*

---

---

Resumo

---



---

## Resumo

A hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Pt e por Pd foi avaliada. Os catalisadores foram suportados em alumina, titânia e carvão. Os parâmetros investigados foram: a influência do suporte, a influência do metal ativo Pd quando comparado com Pt e a influência dos promotores Sn e K em alguns catalisadores.

A caracterização físico-química dos sistemas catalíticos foi feita por Fisissorção de  $N_2$  – BET, Quimissorção de  $H_2$ , Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, Redução a Temperatura Programada - TPR e Espectrometria de Emissão Ótica em Plasma Indutivamente Acoplado – ICP OES. A dispersão dos metais nos catalisadores mostrou-se diretamente relacionada à área superficial dos suportes, sendo que partículas bimetálicas ou parcialmente cobertas (no caso da titânia) podem estar presentes. O suporte altera o comportamento dos metais presentes na sua superfície por diferentes maneiras: efeito SMSI (titânia), acidez (alumina) e presença de grupos funcionais oxidados (carvão).

A conversão de adipato de dimetila é reduzida na presença do suporte titânia e aumenta quando o suporte é alumina, o que está relacionado à acidez deste, com a formação de uma elevada quantidade de produtos indesejáveis. Maiores valores de seletividade para a produção de 1,6-hexanodiol são observados com o uso de titânia, uma vez que espécies parcialmente reduzidas do suporte favorecem a ativação da carbonila do substrato.

A adição de Sn aos catalisadores aumentou a conversão e a seletividade dos sistemas, uma vez que enquanto os átomos metálicos ativam o hidrogênio molecular, espécies óxida de Sn ativam a carbonila. Os catalisadores suportados em carvão apresentaram conversões reduzidas e seletividades intermediárias para a formação de 1,6-hexanodiol, não confirmando a expectativa de elevada atividade em função da dispersão metálica. Um esquema reacional para a formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila é proposto ao final do trabalho.

---

Abstract

---

---

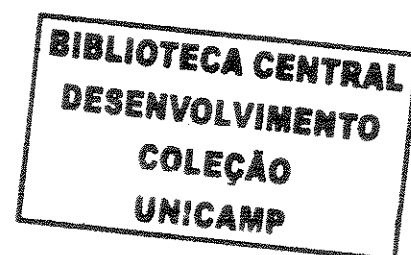
## Abstract

The hydrogenation of dimethyl adipate catalyzed by Pt and Pd was evaluated. The catalysts were supported in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and coal. The investigated parameters were: the influence of the support, the influence of the active metal Pd when compared to Pt and the influence of Sn and K as promoters in some catalysts.

The physical-chemistry characterization of the catalytic systems was made by N<sub>2</sub> sorption - BET, H<sub>2</sub> sorption, Scanning Electron Microscopy - SEM, Temperature Programmed Reduction - TPR and Inductively Coupled Plasma Optics Emission Spectrometry - ICP OES. Metals dispersion in the catalysts are directly related to the superficial area of the supports, and bimetallic particles or partially covered (in the case of the TiO<sub>2</sub>) can be present. Support modifies the behavior of metals in the surface for different ways: SMSI effect (TiO<sub>2</sub>), acidity (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and presence of oxidized functional groups (coal).

The conversion of dimethyl adipate is reduced in the presence of TiO<sub>2</sub> and increases when the support is Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This is related to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acidity, with the formation of many undesirable products. Higher selectivity values for the production of 1,6-hexanodiol are observed with TiO<sub>2</sub>, due to the partially reduced species of the support that favor the activation of the carbonyl.

Sn addition to the catalysts increased both the conversion and the selectivity. In these systems, metallic atoms activate molecular hydrogen, while Sn oxides activate the carbonyl. The catalysts supported in coal showed reduced conversions and intermediate selectivities for 1,6-hexanodiol, in disagreement with the expectation of raised activity in function of the metallic dispersion. A scheme for the formation of hydrogenation of products from dimethyl adipate is presented at the end of the work.



---

Sumário

---

---

## SUMÁRIO

<b>Resumo</b>	ix
<b>Abstract</b>	xi
<b>Lista de Figuras</b>	xvi
<b>Lista de Tabelas</b>	xx
<b>Introdução</b>	02
<b>Objetivo</b>	06
<b>Capítulo 01 – Revisão Bibliográfica</b>	08
1.1 – Catalisadores Monometálicos	09
1.2 – Efeito do Aditivo	10
<b>Capítulo 02 – Metodologia</b>	21
2.1 – Preparação dos Catalisadores	21
2.1.1 – Calcinação	21
2.1.2 – Redução	22
2.2 – Caracterização	23
2.2.1 – Área superficial específica - BET	23
2.2.2 – Quimissorção	24
2.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	28
2.2.4 – Redução à Temperatura Programada – TPR	29
2.3 – Testes Catalíticos	31
2.3.1 – Descrição do Equipamento Experimental	31
2.3.2 – Ensaio Catalítico	32
2.4 – Análise Cromatográfica	33
2.5 – Expressões utilizadas na Avaliação dos Resultados	34

---

<b>Capítulo 03 – Caracterização dos Catalisadores</b>	36
3.1 – Área superficial específica - BET	36
3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	38
3.3 – Quimissorção	44
3.4 – Redução à Temperatura Programada – TPR	47
<b>Capítulo 04 – Desempenho Catalítico</b>	54
4.1 – Desempenho Catalítico dos Sistemas Suportados em Alumina	59
4.2 – Desempenho Catalítico dos Sistemas Suportados em Titânia	63
4.3 – Desempenho Catalítico dos Sistemas Suportados em Carvão	72
<b>Capítulo 05 – Conclusão</b>	77
<b>Capítulo 06 – Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	81
<b>Capítulo 07 – Referências Bibliográficas</b>	83

---

---

Lista de Figuras

---

---

## Lista de Figuras

<b>Figura</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Produtos formados a partir da hidrogenação do adipato de dimetila	04
2	Esquema de hidrogenação de ésteres	08
3	Modelos representativos da superfície RuSnB com diferentes conteúdos de Sn: (1) Sn/Ru<4; (2) 4< Sn/Ru <5,5 e (3) Sn/Ru > 5,5	16
4	Equipamento usado para tratamento térmico	22
5	Tipos de isotermas de adsorção	26
6	Equipamento empregado nos testes de TPR	30
7	Equipamento empregado nos testes catalíticos	32
8	Cromatograma típico dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila	34
9	Micrografia de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
10	Micrografia de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
11	Micrografia de Pt/TiO <sub>2</sub>	40
12	Micrografia de Pd/TiO <sub>2</sub>	40
13	Micrografia de Pt-Sn/TiO <sub>2</sub>	41
14	Micrografia de Pd-Sn/TiO <sub>2</sub>	41
15	Micrografia de Pt/C	42
16	Micrografia de Pd/C	42
17	Micrografia de Pt-K/C	43
18	Micrografia de Pd-K/C	43
19	Micrografia de Pd-Sn/C	44
20	Efeito de decoração de TiO <sub>x</sub> sobre partículas metálicas	46

---



---

21	Modelo de partícul sendo gradualmente coberta com átomos de Sn, os quais ocupam preferencialmente os vértices e, eventualmente, os planos mais densos	47
22	Perfis de TPR dos catalisadores de Pt suportados em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (esquerda), TiO <sub>2</sub> (central) e C (direita)	48
23	Perfis de TPR dos catalisadores de Pd suportados em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (esquerda), TiO <sub>2</sub> (central) e C (direita)	49
24	Perfil de TPR completo do catalisador Pd/TiO <sub>2</sub>	51
25	Perfis de TPR dos catalisadores de Pt-Sn (esquerda) e Pd-Sn (direita) suportados em TiO <sub>2</sub>	52
26	Perfis de TPR dos catalisadores de Pd-Sn/C (esquerda), Pd-K/C (central) e Pt-K/C (direita)	53
27	Consumo de adipato em sistema não catalisado	56
28	Produtos obtidos no meio reacional não catalisado	57
29	Consumo de adipato em sistemas catalisados pelos suportes: titânia (●) e alumina (■)	58
30	Produtos obtidos no meio reacional, na presença de titânia	59
31	Produtos obtidos no meio reacional, na presença de alumina	60
32	Consumo de adipato em sistemas catalisados por Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60
33	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62
34	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63
35	Consumo de adipato em sistemas com catalisadores suportados em titânia	64
36	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/TiO <sub>2</sub>	65
37	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd/TiO <sub>2</sub>	66
38	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt-Sn/TiO <sub>2</sub>	66
39	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd-Sn/TiO <sub>2</sub>	67
40	Mecanismo para hidrogenação de um grupo carboxílico por catalisador metálico suportado em titânia	69

---

41	Modelo para a adsorção de CO sobre catalisador metálico suportado em titânia	69
42	Mecanismo de hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos, segundo Deshpande <i>et al.</i> [18]	71
43	Mecanismo de hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos, segundo Pouilloux <i>et al.</i> [26]	71
44	Consumo de adipato em sistemas com catalisadores suportados em carvão	72
45	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/C	73
46	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd/C	74
47	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt-K/C	75
48	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd-K/C	75
49	Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd-Sn/C	76
50	Esquema reacional para a formação dos produtos de hidrogenação	77

---

Lista de Tabelas

---

---

## Lista de Tabelas

<b>Tabela</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Condições empregadas nos testes catalíticos	31
2	Área superficial BET dos suportes e dos catalisadores	37
3	Dispersão, tamanho de partículas e área metálica dos catalisadores	45
4	Relação H/Pd e porcentagem de metal reduzido nos catalisadores	50
5	Equações das retas e coeficientes de correlação das curvas de calibração	55
6	Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61
7	Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Pt/TiO <sub>2</sub> , Pd/TiO <sub>2</sub> , Pt-Sn/TiO <sub>x</sub> e Pd-Sn/TiO <sub>2</sub>	65
8	Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do adipato	73

---

---

Introdução

---

---

## Introdução

Os dióis são largamente empregados como matéria-prima na síntese de poliésteres, poliuretanas, vernizes, adesivos, auxiliares têxteis, fragrâncias, produtos farmacêuticos e, mais recentemente, na produção de polímeros biodegradáveis [1]. Estes materiais podem ser obtidos a partir da hidrogenação catalítica dos ácidos e ésteres dicarboxílicos. Os catalisadores convencionalmente empregados são constituídos de crometo de cobre ou zinco [2], dióxido de rutênio [3] e heptóxido de rênio [4] sob severas condições reacionais.

O 1,6-hexanodiol, derivado da hidrogenação catalítica do éster adípico, é produzido industrialmente em condições de reação onde as faixas de temperatura e pressão variam de 443 a 513 K e de 150 a 300 atm, respectivamente. Além disso, a produção seletiva do 1,6-hexanodiol é uma reação complexa, uma vez que diversos produtos podem ser obtidos a partir da hidrogenação do respectivo éster. Sob condições de hidrogenação, os ésteres derivados dos ácidos dicarboxílicos podem ser transformados nos seus respectivos dióis, ou glicóis, segundo a equação:



A reação de hidrogenação de ésteres é também chamada de hidrogenólise, pois, antes da adição de hidrogênio atômico, deve haver a ruptura de uma das ligações C-O ou O-R do éster. Logo, a seletividade da reação é dependente do ponto no qual ocorre a hidrogenólise, podendo haver a formação de muitos produtos tais como álcoois (dentre estes os dióis), ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, éteres cíclicos e hidrocarbonetos, conforme mostrado na Figura 1. Portanto, torna-se atraente o desenvolvimento de um sistema catalítico seletivo à produção do diol em condições reacionais menos drásticas.

Além disso, outros produtos formados apresentam ampla aplicação industrial, dentre os quais a caprolactona, utilizada como matéria-prima para a fabricação de poliésteres termoplásticos (principalmente Nylon-6) e o éster monometílico do ácido adípico, utilizado como lubrificante e como plastificante na fabricação de PVC [5].

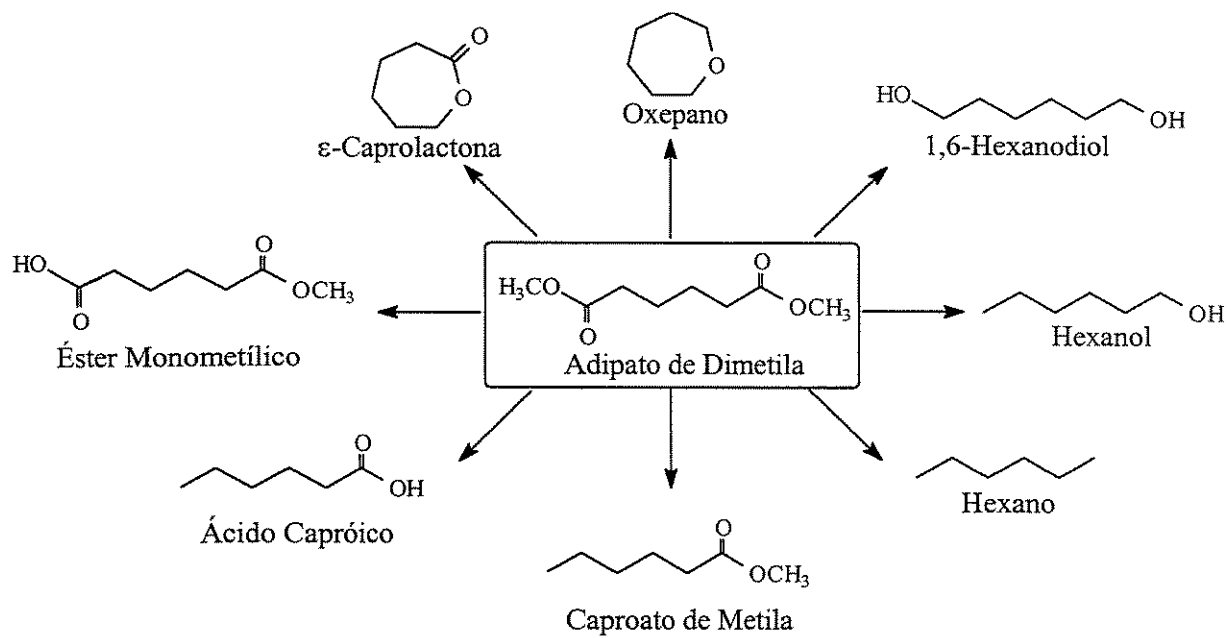
Reações de hidrogenação catalíticas de compostos polifuncionais têm sido objeto de uma extensa série de pesquisas, tais como: a hidrogenação do ácido oléico sobre o catalisador impregnado de Ru-Sn/TiO<sub>2</sub> [6] e sobre o sol-gel Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7], a hidrogenação do aldeído

---

cinâmico sobre Pt-Fe/TiO<sub>2</sub> [8], a hidrogenação do citral em presença de Rh-Sn/TiO<sub>2</sub> [9], Rh-Sn/SiO<sub>2</sub> [10] e Ru-Sn/TiO<sub>2</sub> [11], e a hidrogenação do adipato de dimetila por Ru-Sn [12].

Em geral, a hidrogenação de moléculas contendo o grupamento carbonílico é realizada em presença de catalisadores suportados à base de metais do grupo VIII, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ni e Co. Todavia, catalisadores monometálicos são pouco eficazes com relação ao ataque seletivo da função carbonila [12]. Dentre estes metais, o Ru mostrou melhor desempenho catalítico, no sentido de minimizar a ocorrência de reações laterais, embora nenhum dos sistemas tenha conduzido à formação do 1,6-hexanodiol. A seletividade destes sistemas pode ser modificada pela inserção de um segundo metal, considerado inativo em reações de hidrogenação, como o Sn [13]. Os sistemas Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forneceram diol com 22% de seletividade [12] e o uso de TiO<sub>2</sub> como suporte na hidrogenação do aldeído cinâmico elevou significativamente a seletividade da reação ao álcool correspondente [7].

Neste trabalho foram explorados como metais ativos a platina e o paládio, e como suportes, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e C. Os catalisadores foram obtidos pelo método de impregnação, dada a facilidade de manipulação ao longo do processo de preparação, por um lado e, por outro, devido ao excelente desempenho exibido por esses catalisadores na hidrogenação seletiva de compostos polifuncionais. Como exemplo, pode-se citar o catalisador Pt-Fe/TiO<sub>2</sub> usado por Silva *et al.* [11] na hidrogenação do aldeído cinâmico, o catalisador Ru-Sn/TiO<sub>2</sub> empregado por Mendes *et al.* [6] na hidrogenação do ácido oléico, ou ainda o sistema catalítico Rh-Sn/TiO<sub>2</sub> usado por Lobão *et al.* [9] na hidrogenação do citral.



**Figura 1:** Produtos formados a partir da hidrogenação do adipato de dimetila.



---

Objetivo

---

## Objetivos

Estudar a influência do suporte, do metal ativo e da presença de promotores, na hidrogenação do Adipato de Dimetila utilizando os sistemas catalíticos:

- Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/C e Pt/TiO<sub>2</sub>, para verificar a influência do suporte;
- Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C e Pd/TiO<sub>2</sub>, para avaliar a influência do metal ativo Pd quando comparado com Pt;
- Pt-K/C e Pt-Sn/TiO<sub>2</sub> e Pd-K/C, Pd-Sn/C e Pd-Sn/TiO<sub>2</sub>, com o intuito de verificar a influência do promotor;

Avaliar as interações entre Pt, Pd e os diferentes promotores (Sn, K), bem como destes com os diferentes suportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Carvão Ativo), utilizando técnicas como: Fisissorção de N<sub>2</sub> - BET; Quimissorção de H<sub>2</sub>, Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, Redução a Temperatura Programada - TPR e Espectrometria de Emissão Ótica em Plasma Indutivamente Acoplado – ICP OES.

---



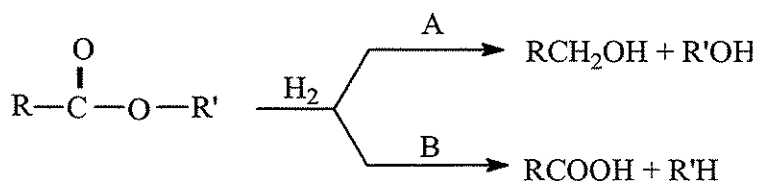
## Capítulo 1



## Capítulo 1

### 1. Revisão Bibliográfica

A reação de ésteres com hidrogênio pode gerar diversos produtos, dentre os quais álcoois, ácidos, hidrocarbonetos e éteres. A composição de produtos depende das condições reacionais, da estrutura do substrato e do catalisador utilizado. Enquanto a ligação C-O de um éster é quebrada para a obtenção de álcoois (Figura 2-A), ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos são produzidos se a ligação R'-O for rompida (Figura 2-B).



**Figura 2:** Esquema de hidrogenação de ésteres.

Espera-se que a formação de ácidos ocorra quando a ligação R'-O estiver enfraquecida pela presença de um grupamento R' do tipo benzil, vinil ou alil. Entretanto, o uso de catalisadores a base de ródio pode fornecer ácidos mesmo com ésteres alifáticos [2].

O número de sistemas catalíticos que permitem a produção de álcoois é bastante limitado. Catalisadores a base de cobre têm sido empregados nesta conversão com elevadas seletividades, em particular o catalisador de crometo de cobre, que consiste em uma mistura equimolar de óxido cúprico, CuO, e crometo cúprico, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este catalisador foi utilizado por Adkins [14] na hidrogenação de diésteres aos correspondentes dióis. O processo ocorre sob pressões que variam de 170 a 270 atm e fornece dióis com rendimentos acima de 95% para diésteres com mais de dois átomos de carbono separando os grupamentos éster.

Desde a década de 70, rotas alternativas para a hidrogenólise de diésteres têm sido investigadas. As pesquisas envolvem a produção de etileno glicol, utilizado como fluido anticongelante e na fabricação de resinas alquídicas e fibras de poliéster, a produção de 1,4-butanodiol, utilizado na fabricação de solventes e poliésteres, e mais recentemente a conversão

de diésteres com alto peso molecular aos seus respectivos dióis. Neste caso têm sido investigados sistemas catalíticos mono e bimetálicos.

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo abordará os trabalhos de hidrogenação catalítica de ácidos carboxílicos e seus respectivos ésteres. Embora nesta revisão apareçam alguns trabalhos que abordem o efeito do método de preparação dos catalisadores suportados na hidrogenação seletiva de ácidos carboxílicos (mono e difuncionais) e seus ésteres, os estudos que seguem têm como intuito principal apresentar o comportamento de catalisadores monometálicos e o efeito de aditivos, em particular do Sn, na hidrogenação dos ácidos carboxílicos bem como algumas caracterizações deste tipo de catalisador para um melhor entendimento das interações Sn-metal.

Contudo, a literatura é bastante carente no que diz respeito ao assunto e, somando-se a este fator, há que se considerar que os trabalhos disponíveis possuem, em sua maioria, um caráter exploratório, sem muito aprofundamento no que diz respeito a aspectos mecanísticos e a identificação das espécies ativas. Desse modo, em determinados momentos é necessário fazer analogia com outras reações de hidrogenação como as de ácidos e ésteres graxos e aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados, por também apresentarem a função C=O em suas estruturas.

No texto, os catalisadores serão representados pela composição dos metais presentes, seguido do suporte utilizado. Por exemplo, 1,2%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corresponde a um catalisador contendo 1,2% de estanho em peso, suportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.1. Catalisadores Monometálicos

Carnahan *et al.* [3] mostraram que catalisadores à base de Ru podem ser usados para hidrogenação direta de ácidos carboxílicos aos correspondentes álcoois com bons resultados, em temperaturas ao redor de 423 K. Os autores testaram a hidrogenação de ácidos mono e dicarboxílicos e de um hidroxíácido. De acordo com os resultados obtidos, pôde-se constatar que tanto o RuO<sub>2</sub> como o 10%Ru/C foram considerados sistemas adequados para a hidrogenação desses substratos, ao passo que Pt e Pd mostraram-se totalmente ineficazes, inclusive sob condições mais severas de temperatura e pressão. O ótimo de temperatura situou-se ao redor de 423 K, contudo os melhores resultados obtidos a partir da hidrogenação dos ácidos carboxílicos só ocorreram em pressões superiores a 500 atm.

Broadbent *et al.* [4] investigaram o papel do rênio metálico na hidrogenação de ácidos carboxílicos aos correspondentes álcoois. Os catalisadores foram preparados pela hidrogenação do heptóxido de rênio em um solvente antes da adição do substrato redutível (*ex situ*), ou na presença do substrato (*in situ*). De acordo com os autores, estes sistemas catalíticos promoveram a conversão de uma variedade de ácidos na faixa de temperatura entre 423 e 523 K, mas a pressões bastante elevadas (da ordem de 200 atm).

## 1.2. Efeito do Aditivo

Burch [15] apresentou um trabalho a respeito do estado médio de oxidação do Sn e suas interações com a Pt em catalisadores impregnados sobre alumina, caracterizados por meio da técnica de Redução à Temperatura Programada (TPR) e quimissorção de H<sub>2</sub>. O conteúdo de Pt foi de 0,3% em peso para todas as amostras, e o de Sn variou entre 0,3 e 5%. O autor concluiu que a Pt catalisa a redução do Sn, embora o estado médio de oxidação do Sn, mesmo após redução a 696 K, tenha sido Sn<sup>2+</sup>, independente do tempo de redução ou do conteúdo de Sn. O estudo dos sistemas levou a concluir que o Sn interage com o suporte se estabilizando em Sn<sup>2+</sup>, não sendo detectada a formação de ligas Pt-Sn. A presença de pequenas quantidades de Sn no catalisador foi suficiente para ocasionar um acréscimo na dispersão da Pt, sendo que os maiores valores desta foram observados para amostras com maiores conteúdos de Sn, o que foi explicado em termos da prevenção da sinterização inicial de pequenas partículas de Pt. Burch [15] concluiu que as particularidades observadas no sistema se devem a mudanças nas propriedades eletrônicas das partículas de Pt como causa da interação de íons Sn<sup>2+</sup> com o suporte, ou pela formação de uma solução sólida de Pt contendo um pequeno percentual de Sn metálico.

Outro estudo enfocando o estado médio de oxidação do Sn e suas interações com a Pt pode ser encontrado em Lieske e Volter [16]. Os catalisadores impregnados Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previamente calcinados a 773 K, foram caracterizados por Redução à Temperatura Programada e quimissorção de O<sub>2</sub>. O teor de Pt nas amostras foi de 0,5 e 1% em peso, enquanto que para o Sn esses valores foram de 0,3, 0,6, 1,2 e, excepcionalmente, 12% em peso. O perfil de TPR da amostra 1,2%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu dois picos de redução a aproximadamente 563 K e 823 K, indicando que o Sn se fixou na alumina como duas espécies diferentes, Sn<sup>2+</sup> e Sn<sup>4+</sup>, com predominância da espécie Sn<sup>2+</sup>, estabilizada pela formação do

complexo Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície. Entretanto, o perfil de TPR da amostra 12%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou redução em temperaturas superiores a 823 K, o que foi atribuído a espécies não estabilizadas pelo suporte. Segundo os autores, este comportamento reflete a interferência do alto teor de Sn na capacidade de estabilização da alumina. Além dessas espécies, foi verificada uma pequena parcela de Sn no estado metálico. Para os catalisadores bimetálicos, o Sn foi encontrado na forma metálica e oxidada a Sn<sup>2+</sup>, sendo que o perfil de TPR da amostra constituída de 0,5%Pt-1,2%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilustra um decréscimo na temperatura de redução ao redor de 473 K com relação ao catalisador monometálico 1,2%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugerindo que a Pt catalisa a redução do Sn<sup>4+</sup>.

A quimissorção de O<sub>2</sub> das amostras estudadas se mostrou dependente do teor de Sn, ou seja, a adsorção de O<sub>2</sub> sofreu acréscimos com o aumento do conteúdo de Sn nos catalisadores. Tal comportamento foi explicado pela formação de uma liga bimetálica de Sn com a Pt. Finalmente, os pesquisadores concluíram que a redução de todo o Sn<sup>4+</sup> é catalisada pela Pt, pois, possivelmente, a Pt e o Sn estariam em íntimo contato, provocado pela alta temperatura de calcinação (773 K), o que resultaria nas espécies móveis de Pt<sup>4+</sup> e/ou Sn<sup>4+</sup> que, quando reduzidas, formariam as ligas metálicas Pt-Sn circunvizinhas às espécies estabilizadas de Sn<sup>2+</sup>.

Deshpande *et al* [17] caracterizaram o sistema Ru-Sn-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado via impregnação, por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), concluindo, basicamente, que:

1. O Ru se encontrava na forma metálica e o Sn se apresentava em dois estados de oxidação diferentes, Sn<sup>2+</sup> e Sn<sup>4+</sup>, além de uma pequena quantidade de Sn metálico;
2. O Ru estaria presente formando dois tipos de sítios: Ru<sup>0</sup> interagindo com Sn<sup>2+</sup> ou Sn<sup>4+</sup> via o átomo de oxigênio (Sn=O), ou uma liga do tipo Ru<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>, em pequenas concentrações na superfície;
3. O aumento da dispersão observado em presença do promotor foi atribuído ao Sn na forma óxido atuando como um espaçador dos sítios de Ru<sup>0</sup>.

Dando continuidade às investigações, os autores utilizaram esse sistema catalítico na hidrogenação de ésteres de ácidos graxos e cinamaldeído [18]. Os resultados das reações catalíticas mostraram que o catalisador ataca preferencialmente a ligação carbonila do aldeído cinâmico e que os ésteres de ácidos graxos são hidrogenados a álcoois insaturados com alta

seletividade. A influência de outros promotores como o Ge e o Pb sobre o Ru também foi avaliada, constatando-se que o Sn foi mais ativo e seletivo para a produção de 1-hexadecanol, enquanto que o Ge ocasionou acentuada queda na atividade e seletividade quando comparado ao Sn, e o Pb inibiu totalmente a atividade do catalisador. O estudo também abordou o efeito da razão Ru:Sn, sendo que os melhores valores de atividade e seletividade encontrados na hidrogenação do metil-9-octadecenoato foi de 1:2. A explicação fornecida considera que na razão 1:2 o número de sítios seletivos à carbonila é maior em relação aos não seletivos. Assim sendo, os sítios seletivos são atribuídos a Ru metálico interagindo com sítios ácidos de Lewis,  $\text{Sn}^{2+}$  ou  $\text{Sn}^{4+}$ , via o oxigênio ( $\text{Sn}=\text{O}$ ), os quais atacam preferencialmente a ligação  $\text{C}=\text{O}$  do éster, facilitando a transferência de hidrogênio do sítio Ru-H adjacente.

Coq *et al.* [19] investigaram a influência de um segundo elemento (Sn, Pb, Sb, Ge ou Si) em catalisadores bimetálicos à base de Rh suportados em alumina, preparados por adição de uma fonte do segundo metal a um catalisador pré-reduzido de Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sob atmosfera de  $\text{H}_2$ . Os sólidos foram reduzidos a 673 K. No caso da adição de Sn, as medidas de quimissorção de  $\text{H}_2$  decresceram em comparação ao sólido Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e estes valores variaram de acordo com o tamanho das partículas dos agregados metálicos, sendo que para partículas menores ( $< 1$  nm) o efeito de envenenamento do Sn é menos pronunciado do que para as maiores (ao redor de 1,4 nm). Este comportamento, juntamente com dados de atividade e seletividade das reações de hidrogenólise de alcanos, levou os autores a propor que ocorre segregação topológica do Sn e, em menor extensão do Pb na superfície bimetálica. Numa liga bimetálica, o componente com menor calor de sublimação, ou maior volume atômico, pode segregar para a superfície. Entretanto, sobre partículas pequenas, o enriquecimento superficial perde o significado, pois os átomos da superfície são maioria. Sobre esses pequenos agregados, a superfície pode conter sítios com diferentes topologias: planos com baixos índices, dobras, quininas e arestas. As distribuições dos diferentes componentes das partículas bimetálicas podem ser organizadas e um componente pode, preferencialmente, ocupar sítios de uma determinada topologia. Quando é adicionada uma elevada quantidade de Sn, primeiramente ocorre a ocupação de sítios de baixa coordenação, ou seja, cantos e arestas, deslocando o Ru para as faces planas e, só então o Sn passa a ocupar as faces mais densas da partícula de Rh. No caso do Ge, houve distribuição aleatória sobre a superfície, sendo preferencialmente localizado em planos densos. O Si e o Sb comportaram-se de modo intermediário visto que



não interferiram na seletividade das reações estudadas, o que poderia ser interpretado como uma possível nucleação de Si ou Sb em “ilhas” na superfície.

Vázquez-Zavala *et al.* [20] publicaram um estudo de caracterização da estrutura e da atividade catalítica de Pt-Sn suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, no qual os catalisadores foram preparados por diferentes técnicas. A primeira série de catalisadores, denominada *modelo*, foi obtida via evaporação seqüencial. Uma outra série, chamada *real*, foi preparada por impregnação sucessiva. Os catalisadores foram submetidos a dois tratamentos de calcinação a 773 K, um após a impregnação da Pt e o outro após a impregnação do Sn. Os catalisadores foram em seguida reduzidos sob H<sub>2</sub> a 673 K por duas horas. Os pesquisadores usaram a reação de desidrogenação do cicloexano para a caracterização das amostras, e observaram que com o uso de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a conversão total decresce rapidamente com o tempo, e para Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a atividade permaneceu praticamente constante. Contudo, para os sistemas suportados em SiO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub> a adição de Sn diminuiu drasticamente a atividade da reação comparada ao catalisador monometálico. Estes resultados foram atribuídos à formação de superfícies bimetálicas com diferentes composições químicas causadas por diferentes interações entre o suporte e o Sn. Resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM) indicaram que o Sn ocasiona um decréscimo no tamanho das partículas metálicas, provocando uma melhor dispersão das mesmas, e que Pt e Sn tendem a formar ligas [20].

Klusoñ e Cervený [21] publicaram uma revisão abordando o sistema Ru-Sn para a hidrogenação seletiva da carbonila em compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados, e concluíram, basicamente, que a formação de álcoois insaturados, beneficiada em presença de Sn, pode ser atribuída:

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

Os autores ainda ressaltam que apesar do decréscimo observado na atividade da reação devido à diminuição de átomos de Ru na superfície, o aumento da atividade específica de hidrogenação da carbonila evidencia que sítios novos e mais ativos são formados [21].

Cheah *et al.* [22] apresentaram um estudo relacionando o efeito do método de preparação de catalisadores, empregando as técnicas sol-gel, impregnação e co-precipitação na hidrogenação seletiva do ácido oléico (523 K e 56 atm) para álcool oléico. A carga metálica de Ru foi mantida em 2% (em peso) variando-se apenas a razão atômica Ru:Sn de 1:0 a 1:3. Os catalisadores utilizados foram calcinados e reduzidos a 673 K. De acordo com os autores, o método de preparação afetou tanto a atividade como a seletividade da reação em questão. Em termos de conversão observou-se que esta decresce na seguinte ordem co-precipitação  $\approx$  sol-gel > impregnação. No que se refere à seletividade o desempenho apresentado pela técnica sol-gel, segundo os pesquisadores, foi bastante superior.

A razão atômica Ru:Sn ótima no que diz respeito à seletividade ao álcool oléico foi igual a 1:2, atingindo-se 79,1% de produto desejado com uma conversão de 78,8%. Acima deste valor ótimo, a seletividade começa a decrescer. O efeito benéfico da incorporação de Sn no sistema catalítico foi explicado pela presença de íons de Sn que interagem com a ligação C=O tornando propícia sua hidrogenação. O Sn aumenta a afinidade do catalisador com o grupo carboxílico. De acordo com os autores, a presença de Sn altera o comportamento da adsorção dos respectivos grupos, ou seja, na medida em que o conteúdo de Sn aumenta, a adsorção do grupo carboxílico torna-se mais forte. Isto ocasiona um decréscimo da atividade catalítica, uma vez que o grupo carboxílico estará fortemente adsorvido nos sítios ativos, inviabilizando a adsorção de hidrogênio na superfície do metal ativo. Na mesma linha de pesquisa, Tang *et al.* [23] também estudaram o papel do método de preparação na seletividade do ácido oléico (523 K e 56 atm) em presença do sistema catalítico Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuja razão atômica de Ru:Sn foi de 1:2. Os catalisadores utilizados foram reduzidos a 673 K em atmosfera de H<sub>2</sub>. Os autores sugerem que tanto a seqüência de impregnação do metal quanto o método de preparação exercem acentuada influência na formação dos sítios ativos do catalisador. Dados de Difração de Raios X (DRX) suportam parcialmente a explicação acima, mostrando que o método sol-gel resulta em partículas finamente dispersas.

Ishii *et al.* [24] pesquisaram o efeito dos precursores e do método de preparação do catalisador Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a hidrogenação seletiva do etilfenilacetato, a 513 K e 80 atm.

Os catalisadores em questão foram reduzidos a 673 K. De um modo geral, o catalisador monometálico 2%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi muito ativo (100% de conversão) e totalmente não seletivo. Contudo, a incorporação de Sn aumentou a formação de 2-feniletanol, atingindo um máximo à razão atômica Ru:Sn de 1:2. Por outro lado, o efeito benéfico da presença de Sn sobre a seletividade foi prejudicado pelo acentuado decréscimo da atividade. Os pesquisadores verificaram ainda que as amostras preparadas a partir de precursores não clorados apresentaram os melhores resultados em termos de atividade, uma vez que o cloro residual tende a decrescer a adsorção do hidrogênio. Quanto ao método de preparação, tanto as amostras sol-gel como as impregnadas foram compatíveis quanto à seletividade, entretanto as amostras impregnadas exibiram os melhores resultados de atividade. Este comportamento foi explicado com base nos resultados de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X), os quais mostraram que o catalisador impregnado tem um maior conteúdo de Sn do que o sistema Ru-Sn obtido via sol-gel. Isto porque é assumido que metais impregnados no suporte encontram-se próximos à superfície, enquanto que nos produzidos pela técnica sol-gel, os componentes estão homogeneamente dispersos no sólido.

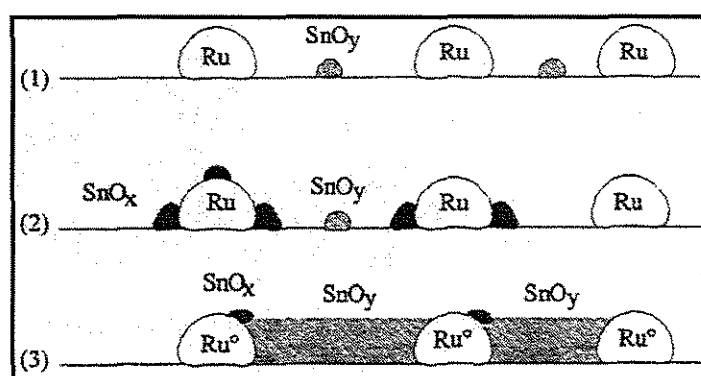
Tahara *et al.* [25] empregando catalisadores impregnados de Ru e Sn suportados em alumina, estudaram a hidrogenação de ácidos carboxílicos a 533 K e 98 atm. A carga metálica de Ru manteve-se constante e igual a 5%, enquanto que a relação Sn/Ru variou de 1 a 5. Antes da impregnação do Ru, os catalisadores de Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram calcinados em diferentes temperaturas, 573 K, 973 K e 1173 K, e depois reduzidos em 573 K, 723 K e 873 K. Pela caracterização dos catalisadores por quimissorção de CO verificou-se que esta decresceu com o aumento da temperatura de redução, o que foi atribuído à formação de ligas entre Ru e Sn pela redução do óxido de Sn no precursor do catalisador. Contrariamente, para catalisadores reduzidos em temperatura inferior a 573 K, Ru e Sn estariam separados, pois a temperatura de redução não seria suficiente para reduzir completamente o óxido de Sn. Estes autores também estudaram o efeito da razão Sn/Ru, e o valor considerado ótimo foi igual a 2, na qual a taxa de redução do grupo carbonila aumentou consideravelmente, sendo que a hidrogenação da ligação olefínica foi praticamente suprimida. Para a razão Sn/Ru igual a 1, a hidrogenação da C=C foi o caminho preferencial da reação, e para razões Sn/Ru maiores, iguais a 3 ou 5, decresceu a taxa de hidrogenação da ligação C=O paralelamente a uma supressão da redução

do grupo C=C. O efeito do Sn foi atribuído a alta afinidade deste com o hidrogênio ácido do grupamento carboxílico na superfície do catalisador.

Pouilloux *et al.* [26] também estudaram o sistema Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na hidrogenação do oleato de metila (543 K e 80 atm), obtido via impregnação, pré-reduzido com borohidreto de sódio. A redução em fluxo de H<sub>2</sub> foi na temperatura de 673 K. As técnicas de caracterização empregadas foram TPR, XPS e quimissorção de H<sub>2</sub> ou CO. Conforme os resultados de quimissorção pôde-se constatar que o Sn inibiu totalmente a adsorção tanto de H<sub>2</sub> como de CO. A caracterização por TPR e XPS do sistema catalítico Ru-Sn-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levou a concluir que:

- as partículas de Ru são formadas na superfície do catalisador em presença de espécies de Sn;
- a adição de Sn não modifica o conteúdo de Ru na superfície (Ru/Al ≈ constante);
- existem duas espécies óxidas de Sn (SnO<sub>x</sub> e SnO<sub>y</sub>), as quais variam com o conteúdo de Sn;
- as espécies SnO<sub>x</sub> (x < y) estariam interagindo com Ru (sem significante formação de liga entre Ru e Sn).

Fundamentados nestes resultados, os autores propuseram uma representação esquemática da superfície do catalisador, apresentada na Figura 3.



**Figura 3:** Modelos representativos da superfície RuSnB com diferentes conteúdos de .....Sn: (1)  $\text{Sn/Ru} < 4$ ; (2)  $4 < \text{Sn/Ru} < 5,5$  e (3)  $\text{Sn/Ru} > 5,5$ .

Nesta Figura, o modelo 1 mostra que, para baixos conteúdos de Sn, tanto o Ru como o Sn estão dispersos sem interação; no modelo 2 nota-se que, com o aumento de Sn, as espécies

SnO e Ru estariam misturadas, sendo a superfície constituída de partículas de Ru e alumina ou por “decoreção” das partículas de Ru por óxidos de Sn; o modelo 3 ilustra que, para um elevado teor de Sn relativo ao de Ru, a alumina estaria completamente coberta e haveria uma “decoreção” ou encapsulação das partículas de Ru por óxidos de Sn e um decréscimo dos sítios ativos mistos (sítios favoráveis à produção de álcoois insaturados).

Os resultados demonstraram que a hidrogenação do oleato de metila sobre RuSnB suportado em alumina levou à formação de álcool insaturado, enquanto que o sistema monometálico formou preferencialmente os ésteres saturados. O sistema catalítico no qual a razão atômica Sn/Ru era igual a 4, apresentou 75% de seletividade ao álcool oléico, com uma conversão de 90%. Notou-se ainda que a reação de transesterificação entre oleato de metila e álcool oléico é marcadamente afetada pelo conteúdo de Sn nos catalisadores, sendo catalisada pelos óxidos de Sn que não estão interagindo com as partículas de Ru. Adicionalmente, o papel do boro como um pré-redutor não afetou as propriedades catalíticas das amostras estudadas. Em suma, foi proposto que parece haver uma correlação entre a seletividade ao produto desejado e as espécies óxidas de Sn. Os sítios ativos na hidrogenação preferencial do grupo C=O, possivelmente são constituídos por um átomo de Ru interagindo com as espécies óxidas de SnO<sub>x</sub>.

Costa *et al.* [7] apresentaram uma pesquisa relacionando o desempenho do sistema Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado via sol-gel (calcinados e reduzidos a 673 K), na hidrogenação seletiva do ácido oléico a álcool oléico, 523 K e 50 atm. Os resultados mostraram que a atividade do catalisador Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi consideravelmente menor do que a do catalisador monometálico Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por outro aspecto, a presença de Sn inibiu fortemente a redução da dupla ligação carbono-carbono, promovendo a hidrogenação do ácido oléico para o respectivo álcool insaturado. Ainda, verificou-se que o catalisador Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoveu a isomerização cis-trans do ácido oléico a ácido elaídico. Tais observações foram explicadas assumindo que a incorporação de Sn não somente reduz a densidade eletrônica dos sítios disponíveis para a hidrogenação da ligação C=C, mas também propicia a criação de dois tipos de sítios na superfície: sítios que promovem a isomerização cis-trans da ligação C=C e sítios que promovem a hidrogenação do grupo carboxílico para álcool. A isomerização cis-trans parece estar também envolvida na hidrogenação do grupo carboxílico, a qual deveria explicar o longo tempo de indução observado na formação de álcoois.

Toba *et al.* [1] estudaram a hidrogenação de vários ácidos carboxílicos e seus ésteres, a 523 K e 56 ou 80 atm, sobre o sistema Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reduzido em fluxo de H<sub>2</sub> a 673 K. Os catalisadores foram obtidos por diferentes vias (sol-gel, impregnação e pela combinação de ambos), a fim de se verificar a influência da técnica de preparação nas propriedades catalíticas durante a hidrogenação de ácidos carboxílicos e ácidos graxos saturados. Neste estudo, também foi investigado o efeito da razão Ru:Sn, a qual se situou entre 0 e 2. Os resultados de hidrogenação do ácido adípico mostraram que a produção de dióis dependeu da composição do catalisador. Os catalisadores que não continham Sn produziram somente ácido hidroxicarboxílico e ácido monocarboxílico (ácido capróico). Ao contrário, com o aumento da razão Ru:Sn para 1:1, a conversão para diol aumentou. Entretanto, para razões Ru:Sn superiores a 1, não se observa aumento da formação de diol. De acordo com os autores, a hidrogenação dos ácidos carboxílicos em presença de Sn consiste, basicamente, de três etapas:

- ativação do grupo carboxílico pelo Sn,
- ativação do hidrogênio pelo Ru,
- migração do hidrogênio ativo para o grupo carboxílico ativado.

Com relação ao teor de Sn, constatou-se que para valores baixos da razão Sn/Ru (0 e 0,5) não há ativação suficiente do grupo carboxílico devido à escassez de Sn, resultando, portanto, em baixa produção de diol. Por outro lado, resultados de TPR dos catalisadores de razão Sn/Ru igual a 2 mostraram que tanto o Ru como o Sn, não foram reduzidos em quantidades apreciáveis, ou seja, as espécies ativas de Ru e Sn não foram formadas em quantidade suficiente para produção seletiva de diol. Os resultados de XPS indicaram que o conteúdo de Sn na superfície dependeu do método de preparação, isto é, os catalisadores obtidos pelo método combinado (Ru (sol-gel), Sn (impregnado)) e as amostras impregnadas apresentaram maiores teores de Sn com relação aos demais sistemas catalíticos obtidos por diferentes técnicas. Quanto aos resultados de hidrogenação dos ácidos dicarboxílicos, constatou-se que o catalisador Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induz à formação dos respectivos dióis com excelentes resultados, com exceção dos ácidos succínico e ftálico. Similarmente, o emprego do sistema catalítico em questão promoveu a formação de álcoois graxos a partir da hidrogenação dos ácidos graxos.

Mendes *et al.* [6] estudaram a hidrogenação do ácido oléico, em fase líquida a 523 K e 50 atm, em presença dos catalisadores Ru-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sol-gel) e Ru-Sn/TiO<sub>2</sub> (impregnado). A

---

carga metálica de Ru destes catalisadores foi de 2% e a razão atômica Ru:Sn, de 1:2. Os catalisadores suportados em alumina foram calcinados a 723 K ou a 1073 K, enquanto os suportados em titânia foram calcinados a 673 K. A redução foi realizada a 673 K para todos os catalisadores. Os autores observaram que a introdução de Sn no sistema catalítico conduziu à supressão da ligação olefínica e ativação do grupo carboxílico para álcool. A associação destas duas características resultou em um aumento da seletividade ao álcool insaturado. Verificou-se também que o catalisador impregnado de Ru-Sn suportado em  $\text{TiO}_2$  foi melhor tanto em termos de atividade como seletividade. O pior desempenho apresentado pelo catalisador sol-gel foi explicado, pelo menos parcialmente, em termos da especial estrutura deste catalisador, onde parte das partículas metálicas estão englobadas pelo suporte.



Capítulo 2





---

## Capítulo 2

### 2. Metodologia

#### 2.1. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação em suspensões aquosas, de modo a obter um catalisador com teor nominal de 2% em peso de Pt ou de Pd. Os suportes utilizados foram  $\text{TiO}_2$  (Aldrich, 99+%, triturado e peneirado na fração média de 0,045mm) e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Degussa tipo 213, triturado e peneirado na fração média de 0,045 mm) e os sais precursores empregados foram  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 0,68\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98%),  $\text{PdCl}_2$  (Aldrich, 99,99%) e  $\text{SnCl}_2$  (Aldrich, 98%). A impregnação foi feita através da adição do suporte e da solução contendo o precursor metálico em um balão no evaporador rotativo, com banho a 333 K e vácuo durante 5h. A seguir, foi realizada uma secagem em estufa por um período de 12h, à temperatura de 393 K. Os catalisadores suportados em C foram cedidos pelo Prof. Dr. Joaquim Luís Faria da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal.

Os catalisadores foram, então, submetidos aos tratamentos térmicos de calcinação, conforme procedimentos descritos a seguir. O teor de platina nos catalisadores contendo este metal foi determinado por espectroscopia de emissão ótica em plasma indutivamente acoplado, em um ICP-OES Liberty, da Varian, equipado com tocha radial.

Na preparação dos catalisadores bimetálicos, as etapas de preparação foram semelhantes às empregadas na obtenção dos sistemas monometálicos. A única diferença é que, nestes casos, também foi adicionada ao balão, juntamente com a solução do metal, uma outra solução contendo Sn(II) em quantidade suficiente para atender a razão metal:estanho de 1:2.

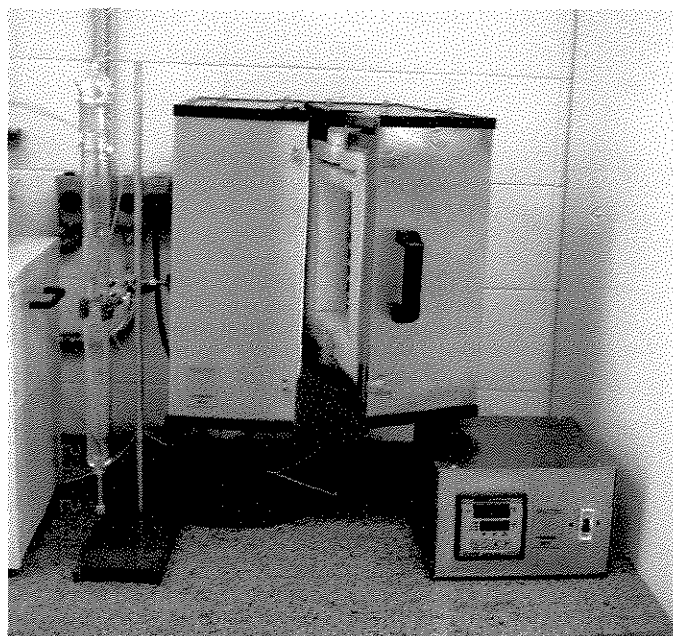
##### 2.1.1. Calcinação

Em geral, durante a calcinação ocorre a decomposição térmica dos sais metálicos presentes nos catalisadores preparados. Esta técnica também tem como propósito remover contaminantes orgânicos, compostos não redutíveis, íons voláteis e instáveis e, principalmente, eliminar o cloro proveniente de precursores clorados.

Os sólidos obtidos após a secagem foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera oxidante de ar sintético para obtenção do precursor catalítico na forma de óxidos metálicos. Este tratamento também visa a eliminação do cloro, pois a sua presença pode

ocasionar o envenenamento dos catalisadores, levando a uma redução na atividade de hidrogenação da ligação C=O do adipato de dimetila.

A calcinação dos catalisadores foi realizada em uma célula de vidro. Esta célula foi inserida em um forno cilíndrico vertical equipado com um programador-controlador de temperatura, onde foram estabelecidas as condições de tratamento. A Figura 4 ilustra o equipamento. O gás foi admitido pela parte inferior da célula a uma vazão de 50 mL/min. Os catalisadores foram calcinados a 673 K por 4 horas com uma taxa de aquecimento de 10 Kmin<sup>-1</sup>. Esta temperatura de calcinação foi determinada por Santos [27], a partir do perfil termogravimétrico (TGA) de perda de massa em atmosfera oxidante (ar sintético), como adequada para promover a completa oxidação das espécies metálicas presentes.



**Figura 4:** Equipamento usado para tratamento térmico.

### 2.1.2. Redução

Os metais estão presentes nos catalisadores calcinados na forma de óxidos. Para que sejam ativos na função hidrogenante ou desidrogenante é necessário convertê-los ao seu estado metálico. Para tanto, estes catalisadores foram submetidos a uma redução em atmosfera de H<sub>2</sub> puro com uma vazão de 40 mL/min, a 673 K durante 2 horas com uma taxa de

aquecimento de 10 Kmin<sup>-1</sup>. O sistema utilizado foi o mesmo descrito no item anterior, trocando apenas a linha de gás de alimentação.

## 2.2. Caracterizações

Para uma melhor compreensão da ação dos catalisadores e para poder conhecer mais em detalhe os caminhos da reação, a quantidade e a natureza dos sítios ativos, é essencial utilizar técnicas de caracterização que permitam sua detecção e determinação.

Os suportes e os catalisadores foram submetidos a testes de caracterização por diferentes técnicas, objetivando uma melhor compreensão de sua estrutura, em particular da natureza e da quantidade de seus sítios ativos.

### 2.2.1. Área superficial específica - BET

A área superficial específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da fisissorção. A fisissorção (ou adsorção física) ocorre quando um gás (o adsorvido) é posto em contato com um sólido (adsorvente) pelas forças de atração e repulsão intermolecular que são responsáveis pela condensação de vapores e o desvio da idealidade dos gases reais. O presente estudo utiliza-se da isoterma de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), que utiliza a seguinte equação para representar os dados experimentais [28]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C-1)P}{C.V_m.P_0} \quad (2)$$

onde:  $P_0$  = pressão de saturação do gás

$P$  = pressão do gás na temperatura do experimento

$V$  = volume de gás adsorvido a pressão  $P$

$V_m$  = volume de gás correspondente à monocamada

$C$  = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada e com o calor de condensação do adsorbato.

Experimentalmente, pode-se variar a pressão  $P$  e obter os correspondentes valores de  $V$ . Desta forma, é possível construir um gráfico de  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  em função de  $P$ , ou de  $P/P_0$ ,

e assim obter a equação da reta  $y = a.x + b$ , com constantes  $a$  e  $b$  dependentes de  $V_m$  e  $C$ .

Então, determina-se a constante  $V_m$  e, o número de moléculas adsorvidas na monocamada ( $N_m$ ) é obtido facilmente pela equação dos gases ideais. A área superficial é obtida por:

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (3)$$

onde:  $S_g$  = área superficial específica

$s_m$  = área ocupada por uma molécula de gás na monocamada ( $N_2$ )=0,162 nm<sup>2</sup>.

$N_m$  = número de moléculas adsorvidas na monocamada

Geralmente, muitos trabalhos utilizam o método de B.E.T para determinar a área superficial específica dos catalisadores, ou seja, a área total (metal + suporte) e, eventualmente uma distribuição do tamanho dos poros. Neste trabalho, o método B.E.T. foi empregado para determinar a área superficial dos suportes, ou seja, a área acessível para impregnação dos sais precursores, e dos catalisadores calcinados.

Os catalisadores foram analisados em um aparelho ASAP 2010 da Micromeritics, no Laboratório de Uso Comum (LUC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP. A técnica consiste em adicionar N<sub>2</sub> a um tubo padrão e a outro tubo de mesmo volume contendo a amostra, até ambos atingirem a mesma pressão relativa durante um intervalo de 10 segundos.

Sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve N<sub>2</sub>. As medidas de adsorção física de nitrogênio foram realizadas a uma temperatura de 77 K, com pressões relativas na faixa de 10 a 925 mmHg, e a dessorção foi realizada à temperatura ambiente.

### 2.2.2. Quimissorção

A adsorção de um gás sobre a superfície de um metal pode ocorrer por adsorção física (fisissorção) e por adsorção química (quimissorção). A fisissorção caracteriza-se por uma fraca interação entre o gás e o metal, estabelecida por forças de natureza eletrostática, do tipo de Van der Waals. A quimissorção tem características de interação forte entre o gás e o metal, de intercâmbio ou compartilhamento de elétrons como os que ocorrem em ligações químicas.

Na fisissorção, todos os gases são adsorvidos a uma temperatura abaixo da temperatura crítica sobre qualquer sólido: não há nenhuma especificidade. Ao contrário, na quimissorção, os gases são adsorvidos a temperaturas maiores do que a temperatura crítica e

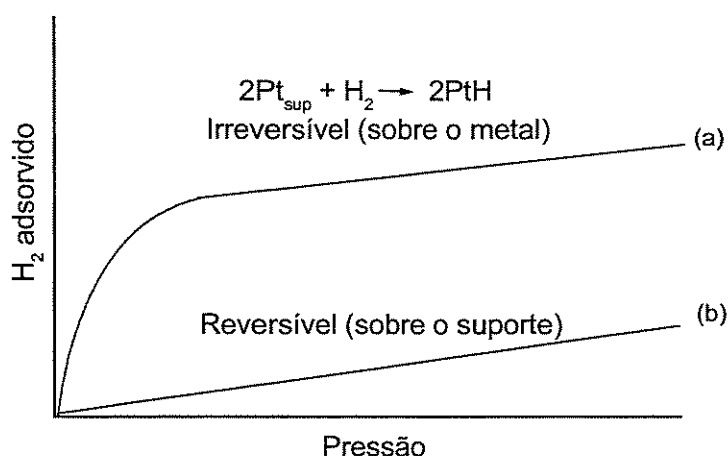
nem todos os gases são adsorvidos sobre os sólidos, demonstrando algum grau de especificidade na adsorção.

A quimissorção é um método analítico empregado para determinar a área metálica acessível aos reagentes, a dispersão do metal no suporte e o tamanho médio de partículas metálicas. O método consiste em expor o catalisador a um gás que irá ser fortemente adsorvido sobre a superfície metálica. A medida do gás adsorvido pode ser realizada por métodos estáticos, tais como volumetria e gravimetria, e por métodos dinâmicos baseados na condutividade térmica, tais como sistemas de fluxo contínuo e de pulso. Os gases mais usados para adsorção são geralmente  $H_2$ ,  $O_2$  e  $CO$ .

Vários métodos são utilizados para a medida da dispersão ou área metálica por adsorção em catalisadores. Ragaini *et al.* [29] citam: a quimissorção de  $O_2$  e  $CO$ ; a quimissorção de  $H_2$ , evitando a formação de  $\beta$ -hidreto; a ‘retro-adsorção’ de  $H_2$  (adsorção/vácuo/readsorção); a titulação direta e reversa  $H_2$  ( $D_2$ ) /  $O_2$  e a quimissorção por pulsos. Os autores concluem que o método mais confiável seria a retro-adsorção de  $H_2$ , pois a estequiometria do hidrogênio fortemente adsorvido sobre os metais é bem definida. O monóxido de carbono pode adsorver sob as formas linear ou ponte, cuja proporção depende principalmente do tamanho dos cristais. Além disso, a estequiometria de adsorção do oxigênio é muito sensível ao método usado na preparação dos catalisadores. O segundo método não separa as contribuições do hidrogênio fortemente e fracamente adsorvido, bem como a formação de  $\alpha$ -hidreto ou possível fisissorção. O último não possui boa exatidão, por ser uma técnica em fluxo, nem possibilita a determinação do hidrogênio fracamente adsorvido [29]. Portanto, o método de ‘retro-adsorção’ de  $H_2$  foi utilizado neste trabalho.

A maioria das pesquisas utiliza o método volumétrico estático para as análises de quimissorção de gases. Para esta técnica, o aparelho consiste de um dispositivo de dosagem de gás, um medidor de pressão, um sistema de bombeamento, uma célula para a amostra e um forno. O catalisador é previamente tratado e submetido a vácuo. Em seguida, o sólido entra em contato com uma quantidade conhecida de gás. A quantidade de gás adsorvida é determinada por medidas de pressão em um determinado tempo, até alcançar o equilíbrio de adsorção. O bombeamento de doses sucessivas de gases permite determinar a quantidade de gases adsorvidos em função da pressão de equilíbrio.

Os resultados da adsorção geram dois tipos de isotermas, conforme ilustrado na Figura 5 [30]. A isoterma (a), chamada de irreversível refere-se a adsorção sobre o metal (gás quimissorvido fortemente e fracamente). A isoterma (b), nomeada reversível, corresponde à adsorção física sobre o suporte. A diferença entre estas duas isotermas produz uma isoterma resultante que corresponde somente à quantidade de gás quimissorvido fortemente. A quantidade de gás requerida para formar a monocamada é determinada extrapolando-se a parte linear da isoterma resultante para pressão nula.



**Figura 5:** Tipos de isotermas de adsorção.

A medida da quantidade de gás adsorvido seletivamente na superfície do metal formando uma monocamada, fornece a área da superfície metálica e a dispersão do metal, se a estequiometria de quimissorção é conhecida.

A dispersão do metal é definida como a razão entre o número de átomos de metal que estão na superfície do catalisador ( $N_s$ ) e o número total de átomos metálicos presentes no catalisador ( $N_T$ ). A área metálica específica é obtida através da área ocupada por um átomo do metal, multiplicado pelo número de átomos de metal na superfície. Estes parâmetros também podem ser determinados através das equações de Ertl *et al.* [31]:

$$A(m^2 g^{-1}) = \frac{V_m}{22414} N_A n \frac{1}{m} a_m \frac{100}{C_m} \quad (4)$$

$$D(\%) = \frac{\left( \frac{V_m \cdot n}{22414 \cdot m} \right)}{\left( \frac{C_m}{100 \cdot M} \right)} \quad (5)$$

sendo,

$V_m$  = o volume de H<sub>2</sub> na monocamada quimissorvida, (cm<sup>3</sup>);

$n$  = a estequiometria de quimissorção (átomos de metal:átomos de hidrogênio);

$m$  = a massa de catalisador, (g);

$C_m$  = a carga metálica do catalisador, (%);

$N_A$  = o número de Avogrado;

$a_m$  = área superficial ocupada por um átomo, (m<sup>2</sup>);

$M$  = a massa atômica do metal;

22.414 = Volume Molar de um gás a 1 atm e 273,15 K (ml/mol) [32]

Neste estudo empregou-se a quimissorção de H<sub>2</sub> com o objetivo de determinar a área metálica. Estas análises foram realizadas em um aparelho de adsorção da Micromeritics Co, modelo ASAP 2010 Chem., no Laboratório de Uso Comum (LUC) da FEQ - UNICAMP.

Amostras de aproximadamente 0,4 g dos catalisadores foram introduzidas em um microreator e inicialmente passaram por um tratamento de limpeza de sua superfície pela evacuação do sistema sob fluxo de He a uma temperatura de 393 K. Em seguida, os catalisadores foram reduzidos “*in situ*” a 673 K por 2 h sob fluxo de H<sub>2</sub> e novamente o sistema foi evacuado sob fluxo de H<sub>2</sub> por 1 h até atingir a temperatura de adsorção.

As medidas de quimissorção de H<sub>2</sub> dos catalisadores de Pt e Pd analisados foram obtidas, respectivamente, a uma temperatura de 308 K e 373 K, com pressões variando de 10 até 400 mmHg, sendo que o tempo de evacuação entre a primeira e a segunda isoterma foi de 15 min.

Vários metais, tais como os metais alcalinos, alcalinos terrosos e alguns metais de transição ao absorverem H<sub>2</sub> formam hidretos. De acordo com Reyes [30], o Pd forma hidretos à pressão atmosférica e a temperaturas de até 300 K. Para evitar que a quantidade de H<sub>2</sub>

absorvida seja maior do que a real, as análises de quimissorção de H<sub>2</sub> devem ser realizadas a pressões baixas e a temperaturas da ordem de 343 K.

A estequiometria de absorção metal:H usada para os cálculos foi de 1:1, segundo a reação de quimissorção (6) embora a estequiomometria pode ser superior a 1 para os metais altamente dispersos, devido a uma adsorção não dissociativa do H<sub>2</sub> sobre os sítios.



### 2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica eficiente para determinar o tamanho e a forma de partículas suportadas, mas pode também gerar informações da composição das partículas através da análise da energia dos raios X produzidos pela interação dos elétrons com a matéria.

Em um microscópio eletrônico de varredura acoplado a uma microsonda de raios X, a superfície do sólido é varrida com feixes de elétrons energéticos para análise espectrométrica de raios X. A interação de um fino feixe de elétrons com a amostra gera vários sinais, tais como elétrons transmitidos, elétrons difratados, elétrons secundários, elétrons Auger, fótons de fluorescência de raios X e outros, que podem ser usados para formar uma imagem ampliada ou realizar a análise química da amostra.

Os elétrons secundários (baixa energia) proporcionam o contraste fotográfico quanto à topologia da superfície dos catalisadores sobre as características das espécies metálicas em relação a sua dispersão, tamanho dos componentes da amostra (suporte e espécies metálicas), morfologia do suporte, porosidade, composição e problemas de sinterização. Os fótons de fluorescência de raios X (alta energia) fornecem informações quantitativas a partir da variação do peso atômico das espécies presentes na superfície. A MEV atinge ampliações de até 10<sup>5</sup> vezes, com excelente profundidade de foco.

A MEV foi realizada em microscópio Leica-Zeiss LEO 440, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia de Si(Li) com janela de Be, Oxford 7060. Foram realizadas análises de EDS (“Energy-Dispersive electron probe X-ray analysis”) com mapeamento elementar, no Laboratório de Uso Comum (LUC) da FEQ - UNICAMP.



A etapa inicial da análise é a deposição de C na superfície das amostras, sob vácuo durante 180 s, obtendo uma espessura de 92 Å. As amostras são então transferidas para um porta-amostras do microscópio onde são bombardeadas por feixes de elétrons que interagem com os átomos do sólido. Os elétrons secundários são direcionados a formar a imagem da superfície e as emissões de raios X, para a análise elementar. Tipicamente, as micrografias foram obtidas com ampliações de 2.000 vezes.

#### **2.2.4. Redução à Temperatura Programada - TPR**

Dentre as técnicas químicas de caracterização de catalisadores, podemos destacar como uma das principais a redução à temperatura programada, devido a sua simplicidade operacional e disponibilidade de equipamentos comerciais.

A redução à temperatura programada é uma técnica amplamente empregada na caracterização físico-química de sólidos, pois permite analisar os efeitos de preparação do suporte e dos tratamentos térmicos, na formação das fases ativas dos catalisadores metálicos suportados.

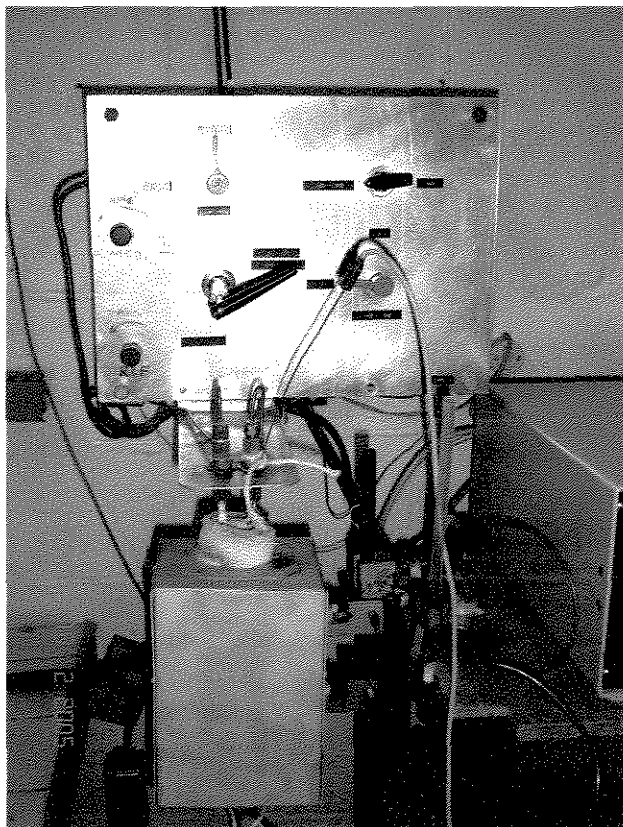
Esse método tem como fundamento a medida da quantidade de hidrogênio consumido (agente redutor) associado à redução de espécies oxidadas presentes na amostra, quando submetida a um regime de aquecimento.

O material sólido é colocado em contato com uma mistura de gás redutor, normalmente hidrogênio diluído em um gás inerte (nitrogênio ou argônio), e submetido a um aumento linear de temperatura. O perfil de redução do material é obtido pela diferença entre a concentração da mistura gasosa na entrada e na saída do reator, medida por um detector de condutividade térmica.

Geralmente, um perfil de redução é composto de um ou mais picos de consumo, dependendo do metal analisado. A posição do pico fornece informações qualitativas relativas aos estados de oxidação das espécies redutíveis. A área de cada pico relaciona-se quantitativamente ao consumo de H<sub>2</sub>.

A análise de um pico de TPR de um catalisador bimetálico é feita em comparação com a do catalisador monometálico, tendo em vista que qualquer deslocamento dos picos na escala de temperatura pode ser um indício de uma interação metal-metal ou formações de ligas.

A aparelhagem experimental empregada nos testes de TPR, apresentada na Figura 6, é composta por: um reator de quartzo na forma de um tubo em U, um forno elétrico, um programador e controlador linear de temperatura, um detector de condutividade térmica, um cilindro contendo a mistura redutora, 2% H<sub>2</sub> - 98% N<sub>2</sub>, e um cilindro de gás inerte de referência, N<sub>2</sub>.



**Figura 6:** Equipamento empregado nos testes de TPR.

Nos ensaios de TPR foram introduzidos 100 mg do catalisador calcinado no reator de quartzo em forma de U. Primeiramente, as amostras passaram por um processo de secagem em fluxo de N<sub>2</sub> até uma temperatura de 423 K por 30 min, a fim de remover qualquer umidade existente na superfície dos sólidos, evitando interferências no sinal elétrico ao longo da análise. A seguir, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente, e o processo de redução foi iniciado pela passagem de uma mistura de gás redutor, com uma vazão de 25 mL/min. A temperatura da análise foi programada para variar de 298 a 1073 K, com uma taxa de

aquecimento de  $5 \text{ Kmin}^{-1}$ . Durante a análise, os perfis de consumo de hidrogênio foram registrados através de um Espectrômetro de Massas Quadrupolar Ominstar Balzers, modelo QMS200, em função da temperatura.

### 2.3. Testes Catalíticos

As condições reacionais para a hidrogenação do adipato de dimetila foram estabelecidas de acordo com os estudos realizados por Toba *et al.* [1], exceto a velocidade de agitação, que foi determinada por Silva [8]. Na Tabela 1 são apresentadas as condições reacionais utilizadas.

**Tabela 1:** condições empregadas nos testes catalíticos.

Pressão de $\text{H}_2$	50 atm
Temperatura da Reação	528 K
Agitação	1500 rpm
Massa de Catalisador	1,4 g
Concentração do Substrato	407 mmol/l
Volume do Meio Reacional	100 ml

Os reagentes usados nas reações foram: Adipato de Dimetila (99+%) – Aldrich, Tetradecano (99%) – ICN, Dioxano (99,8%) – Merck, Hidrogênio 5.0 analítico (99,999%) - White Martins e Nitrogênio 5.0 analítico (99,999%) - White Martins.

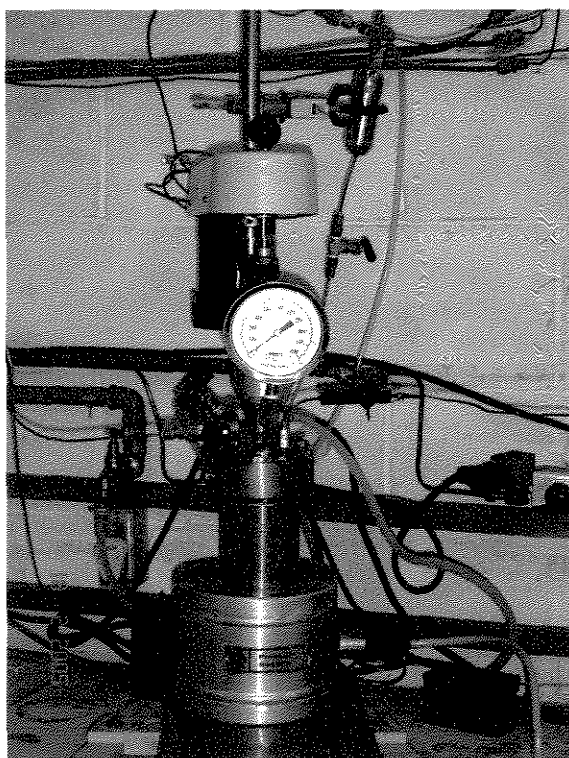
#### 2.3.1. Descrição do Equipamento Experimental

O equipamento mostrado na Figura 7, usado na avaliação do desempenho dos catalisadores, é constituído basicamente de um reator Parr de alta pressão e um sistema de alimentação gasosa.

O reator é uma autoclave em aço inoxidável 316 com capacidade de 300 ml, equipado com um eixo de agitação mecânica com regulagem de velocidade. A agitação é realizada por uma hélice com quatro pás em ângulo, atingindo um máximo de 1700 rpm. Na parte superior da autoclave há um frasco de aço para acomodação dos reagentes que serão injetados no meio reacional por ação de um gás reagente em alta pressão. A coleta das amostras é efetuada por

meio de uma válvula agulha adaptada com uma placa porosa para retenção do catalisador. O sistema reacional é acoplado a um módulo controlador de temperatura que, por meio de um termopar instalado dentro do reator, possibilita o controle da temperatura durante o ensaio catalítico. A faixa de pressão de operação permitida no reator é de 0,1 a 5 MPa e o limite de temperatura é de 533 K.

O sistema de alimentação de gases é composto de um reservatório de alta pressão com capacidade máxima de armazenamento gasoso de 12,6 MPa, uma válvula pneumática que controla manualmente a saída de gás do reservatório e um módulo controlador de pressão. O reservatório possui um transdutor que permite medir a quantidade de gás liberado por monitoramento da queda de pressão durante o teste catalítico. Estes valores de queda de pressão são registrados em um microcomputador conectado ao sistema.



**Figura 7:** Equipamento empregado nos testes catalíticos.

### 2.3.2. Ensaio Catalítico

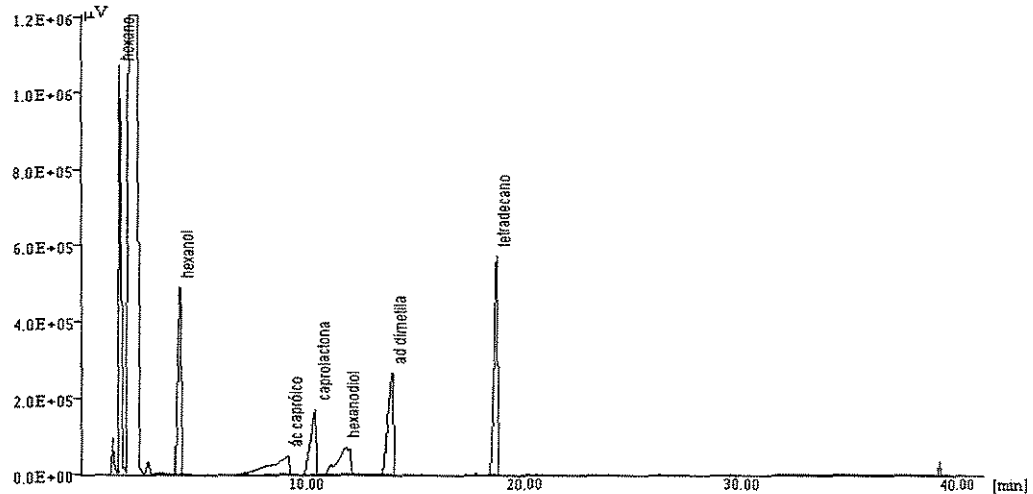
Todas as reações seguiram o procedimento abaixo:

- Foram introduzidos 1,4 g de catalisador previamente reduzido juntamente com 80 ml do solvente 1,4-dioxano no reator, que foi hermeticamente fechado. Por meio de uma seringa de 25 ml foi introduzida no frasco de reagente uma solução contendo cerca de 7,09 g de adipato de dimetila e 1,8 g de n-tetradecano (padrão interno) diluídos em dioxano até somar um volume de 20 ml. O sistema foi purgado com  $N_2$ , para eliminar o ar, e em seguida o processo de purga foi repetido com  $H_2$ , ambos por quatro vezes. Para ativação “in situ” do catalisador, o reator foi pressurizado a 50 atm e aquecido a 528 K, sob agitação constante de 1500 rpm. Nestas condições deu-se início ao processo de ativação do catalisador, com a duração de 1 hora. Após o período de ativação, manteve-se a temperatura em 528 K e a pressão de  $H_2$  em 50 atm. Então, interrompeu-se momentaneamente a alimentação de  $H_2$ , e diminuiu-se a pressão do reator em 10 atm. Esta queda de pressão juntamente com a abertura da alimentação de gás reagente ao frasco, possibilitou a injeção dos reagentes no meio reacional. Imediatamente foi restabelecida a alimentação de  $H_2$ , o frasco de reagentes foi isolado do processo, e simultaneamente o sistema de aquisição de dados foi acionado, dando-se início à reação de hidrogenação do adipato de dimetila. Em intervalos regulares de tempo, as amostras foram coletadas e, como a temperatura da reação era relativamente alta, os frascos de amostras foram resfriados durante este processo visando evitar a perda de componentes voláteis. Em seguida, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa.

#### 2.4. Análise Cromatográfica

Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa, empregando-se o método do padrão interno. O n-tetradecano foi escolhido como padrão interno por ser inerte à reação e por apresentar excelente separação cromatográfica em relação aos demais compostos presentes no meio reacional. O aparelho utilizado foi um Cromatógrafo Thermoquest / Trace GC2000, equipado com uma coluna capilar (100% dimetil-siloxano) de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro e 0,25  $\mu m$  de espessura do filme. O detector usado foi por ionização em chamas e o gás de arraste hélio. As condições empregadas em cada análise cromatográfica foram: 318 K isotérmico por 3 min, aquecimento de 7  $Kmin^{-1}$  até 393 K, 60  $Kmin^{-1}$  até 523 K e isotérmico a 523 K por 10 min (para a limpeza da coluna). A identificação dos produtos foi previamente feita em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas HP-5988 A.

A Figura 8 mostra um cromatograma típico dos principais produtos obtidos na hidrogenação do adipato de dimetila.



**Figura 8:** Cromatograma típico dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila.

## 2.5. Expressões utilizadas na Avaliação dos Resultados

As concentrações dos produtos para cada tempo de reação foram determinadas conforme descrito no item anterior.

A seletividade dos produtos foi calculada pela expressão:

$$Seletividade(\%) = \frac{(C_{diol})_t}{\sum_i^n (C_{produtos})_t} * 100 \quad (7)$$

onde:  $(C_{diol})_t$  = a concentração de diol num dado tempo  $t$ , em mmol/l.

$\sum_i^n (C_{produtos})_t$  = a soma das concentrações de cada produto encontrado na amostra para o instante  $t$ , em mmol/l.

A fração de adipato de dimetila consumida na reação, ou a conversão de adipato de dimetila para um dado instante analisado foi dada por:

$$X_{ADM} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (8)$$

onde:  $X_{ADM}$  = a conversão percentual de adipato de dimetila no tempo  $t$ , (%);

$C_0$  = a concentração inicial de adipato de dimetila, (mmol/l);

$C_t$  = a concentração de adipato de dimetila no tempo  $t$ , (mmol/l);



## Capítulo 3



## Capítulo 3

### 3. Caracterização dos Catalisadores

A preparação de catalisadores constitui etapa extremamente importante em um processo catalítico, devido aos efeitos que exerce sobre as propriedades finais do material, basicamente dispersão, resistência a sinterização e interações metal-suporte. Esses efeitos dependem não só da natureza do suporte, do precursor metálico e do teor de metal, mas também do método de impregnação usado.

No caso específico dos suportes, são importantes a área superficial, a porosidade e a resistência mecânica e química nas condições de operação. Diversos são os materiais inorgânicos que, atendendo a essas exigências, podem ser usados na preparação de catalisadores. Entretanto, na prática principalmente três têm sido utilizados industrialmente: a sílica, a alumina e o carvão [33]. Além destes, alguns suportes ditos não-convencionais são conhecidos por produzirem o efeito de interação forte metal-suporte (SMSI) [34]. Alguns trabalhos realizados com catalisadores suportados em titânia indicam a ocorrência de uma fase de titânia reduzida, identificada como  $Ti_4O_7$  [35], e a formação de ligas entre o metal ativo e o titânio [36]. A escolha da titânia como suporte ainda foi motivada pelos bons resultados encontrados em trabalhos anteriores sobre hidrogenações seletivas [37, 38, 39].

Ainda em relação à preparação dos catalisadores, foi observado que os catalisadores contendo Pt apresentaram uma tendência de segregação do metal durante a etapa de calcinação, com deposição parcial do mesmo sobre as paredes do reator de vidro. Este problema pôde ser evitado controlando-se a taxa de aquecimento em valores não superiores a 10 K/min no processo de calcinação. Para confirmar a incorporação total da platina nos catalisadores, o seu teor foi determinado por ICP-OES. Os resultados indicam a seguinte incorporação de metal nos suportes: Pt/ $TiO_2$  1,4% e Pt/ $Al_2O_3$  1,9%. Após calcinação, o teor metálico se mantém: Pt/ $TiO_2$  1,4% e Pt/ $Al_2O_3$  1,9%.

#### 3.1. Área superficial específica - BET

As áreas superficiais dos óxidos utilizados como suportes e de todos os catalisadores foram feitas pela avaliação das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidos a



77 K. Previamente, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo (da ordem de  $10^{-6}$  torr) a 623 K. Os valores de área superficial determinados pelo método BET são indicados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Área superficial BET dos suportes e dos catalisadores.

Sólido	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	198
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	140
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	128
$\text{TiO}_2$	21
Pt/ $\text{TiO}_2$	12
Pd/ $\text{TiO}_2$	10
Pt-Sn/ $\text{TiO}_2$	12
Pd-Sn/ $\text{TiO}_2$	12
Pt/C	859
Pd/C	872
Pt-K/C	606
Pd-K/C	825
Pd-Sn/C	859

As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para os suportes  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  revelaram-se características de materiais macroporosos ou não-porosos [40]. Pode-se dizer que a área superficial disponível nestes suportes é praticamente a área de poros largos e/ou de irregularidades na superfície das partículas.

Com relação aos dados obtidos para os catalisadores suportados em carvão, pode-se observar que as áreas superficiais específicas são bem maiores, denotando a estrutura microporosa do suporte. Não foi possível a avaliação da área superficial do carvão utilizado como suporte, uma vez que não dispomos deste material.

Altas áreas superficiais e, conseqüentemente altas dispersões metálicas nos catalisadores, levam, geralmente, a uma alta atividade catalítica. Contudo, sistemas preparados sobre suportes com baixa área superficial (não-porosos) podem também

conduzir a resultados interessantes, principalmente em termos de seletividade. Neste caso, sobressaem os suportes que interagem com a fase metálica, como a titânia.

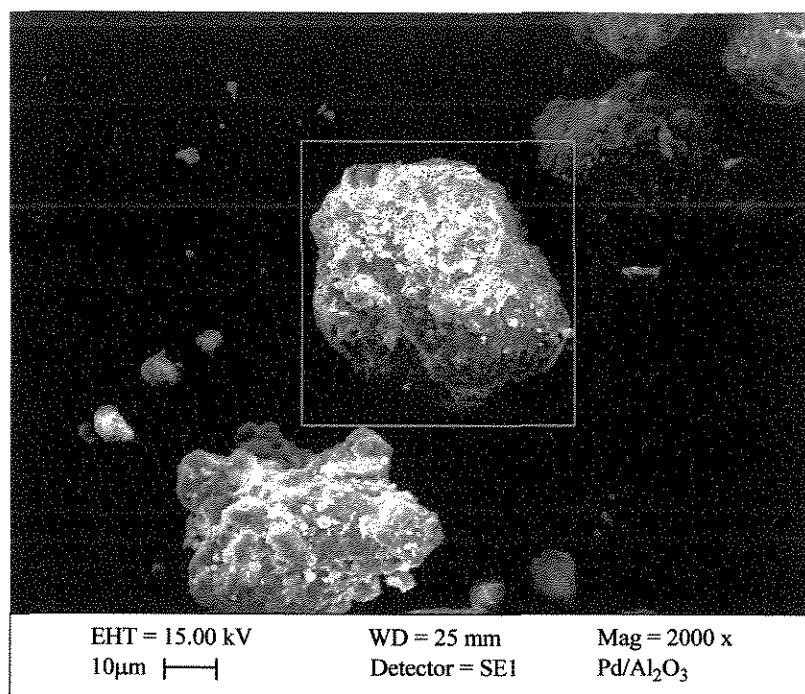
### 3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Delanay [41] definiu a microscopia eletrônica como uma técnica eficiente para determinar o tamanho e a forma de partículas suportadas. A técnica também pode revelar informações sobre a 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.

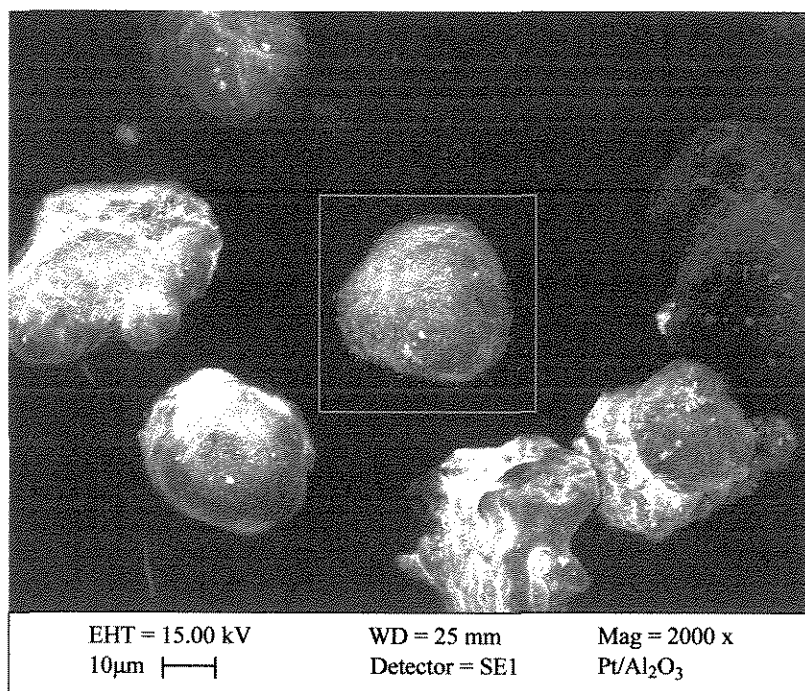
As Figuras 9 e 10 mostram as micrografias dos catalisadores monometálicos contendo respectivamente Pd e Pt suportados em alumina, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 11 a 14 mostram as micrografias dos catalisadores Pt/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub>, Pt-Sn/TiO<sub>2</sub> e Pd-Sn/TiO<sub>2</sub>. As Figuras 15 a 19 mostram as micrografias dos catalisadores Pt/C, Pd/C, Pt-K/C, Pd-K/C e Pd-Sn/C. Podemos observar tanto a morfologia das partículas quanto a distribuição do metal disperso na superfície do suporte. A fim de realizar uma análise comparativa entre os sólidos, todas as fotos foram obtidas com um aumento de 2.000 vezes (exceto a Figura 17, cujo aumento foi de 50 vezes).

As micrografias da titânia revelam a existência de cristalitos que, na maioria das vezes, encontram-se associados na forma de aglomerados sem qualquer estrutura definida. A formação destes aglomerados deve estar contribuindo para a baixa área superficial observada neste suporte. No caso da alumina, estes aglomerados não são observados. Os cristalitos do carvão ativo apresentam dimensões maiores e superfícies mais lisas e uniformes. Os metais e aditivos depositados sobre o suporte aparentemente não alteraram a morfologia das partículas.

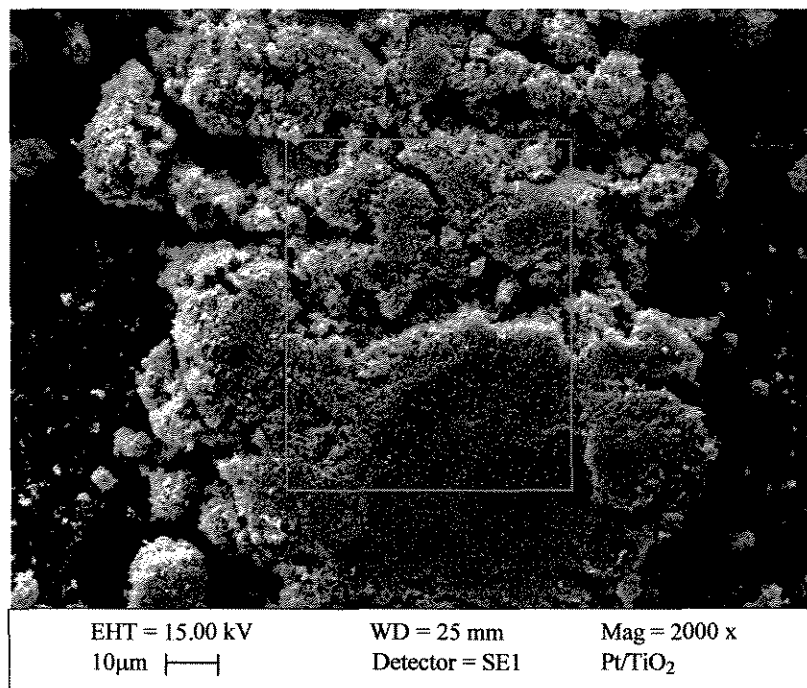
O mapeamento de todos os elementos metálicos na superfície dos suportes é apresentado na área central destacada em todas as micrografias. As análises revelaram uma boa homogeneização dos metais, tanto na ausência quanto na presença de aditivos, uma vez que não são observadas áreas com elevada concentração metálica nas superfícies analisadas. Foram utilizadas as seguintes cores para identificação dos elementos: Pd – azul, Pt – verde, Sn – vermelho e K – laranja.



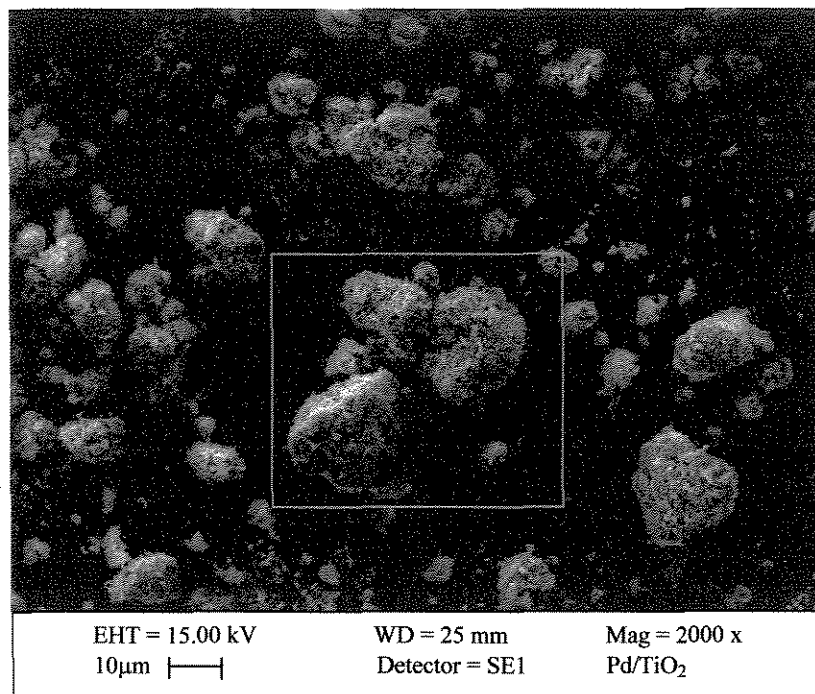
**Figura 9:** Micrografia de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



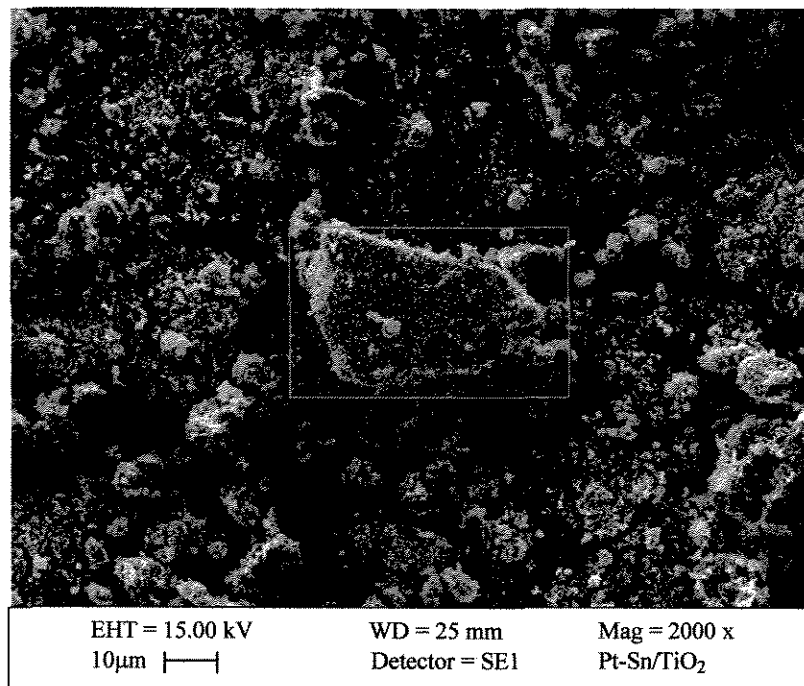
**Figura 10:** Micrografia de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



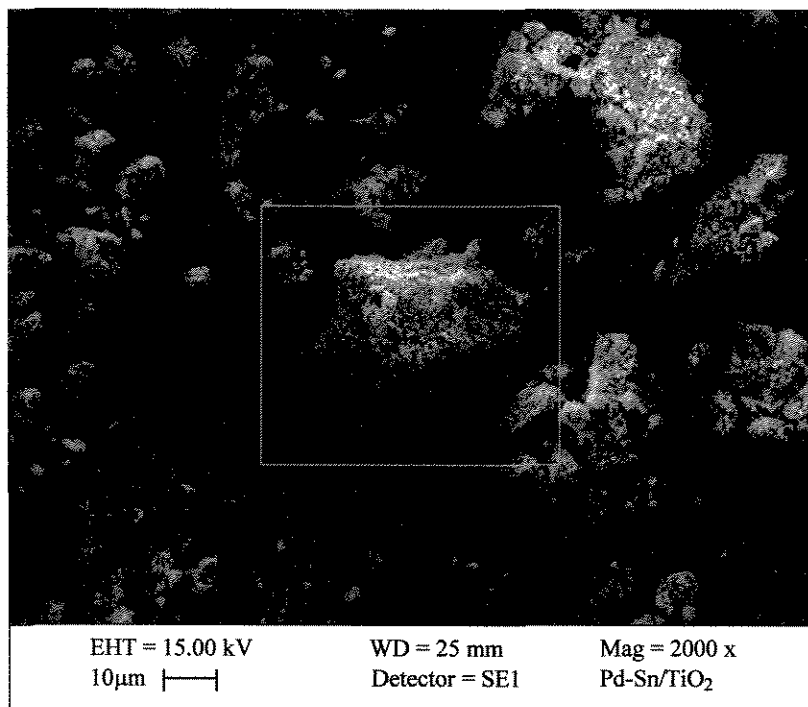
**Figura 11:** Micrografia de Pt/TiO<sub>2</sub>.



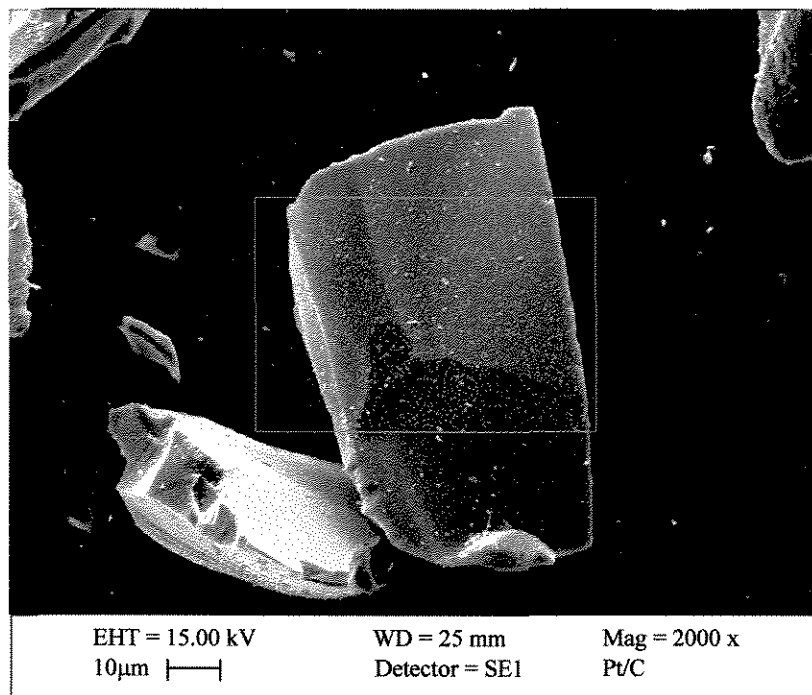
**Figura 12:** Micrografia de Pd/TiO<sub>2</sub>.



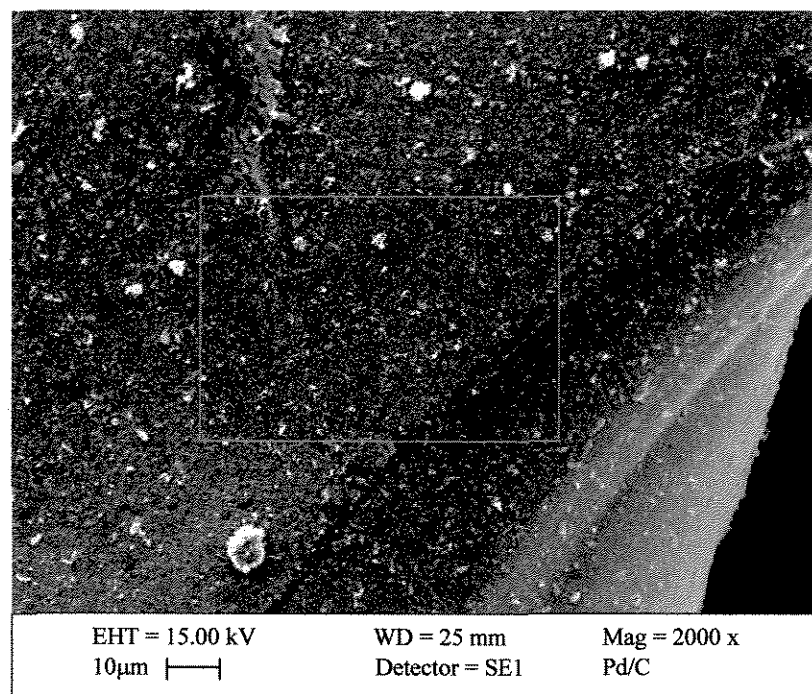
**Figura 13:** Micrografia de Pt-Sn/TiO<sub>2</sub>.



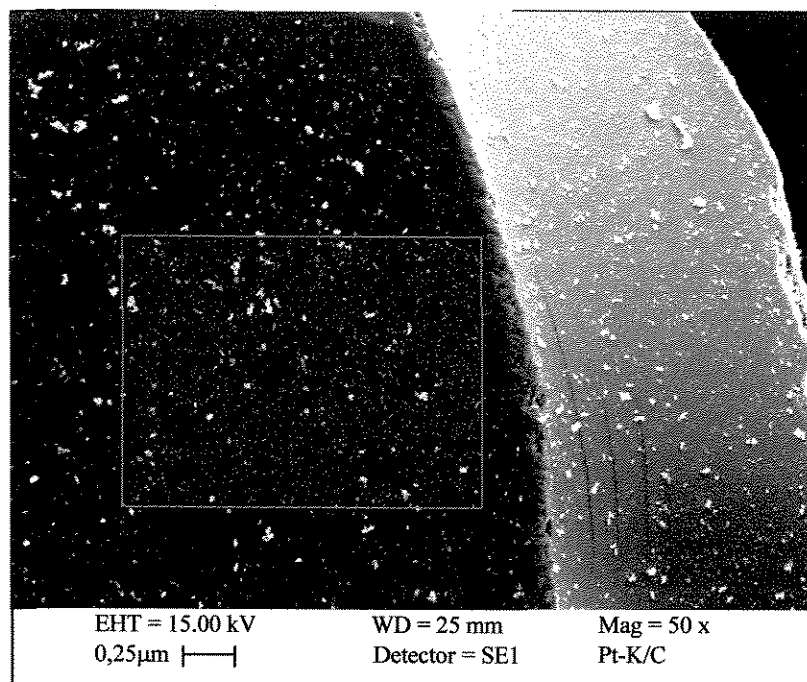
**Figura 14:** Micrografia de Pd-Sn/TiO<sub>2</sub>.



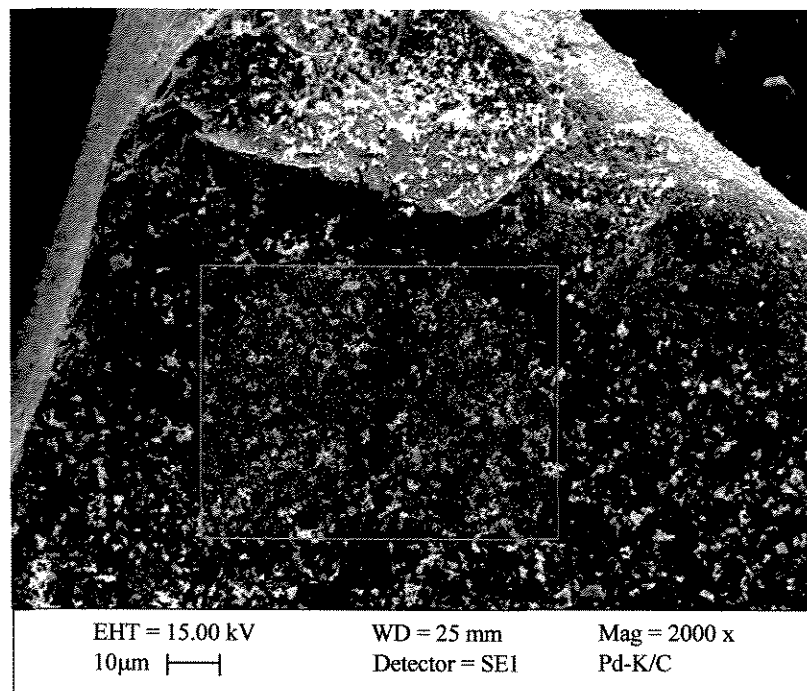
**Figura 15:** Micrografia de Pt/C.



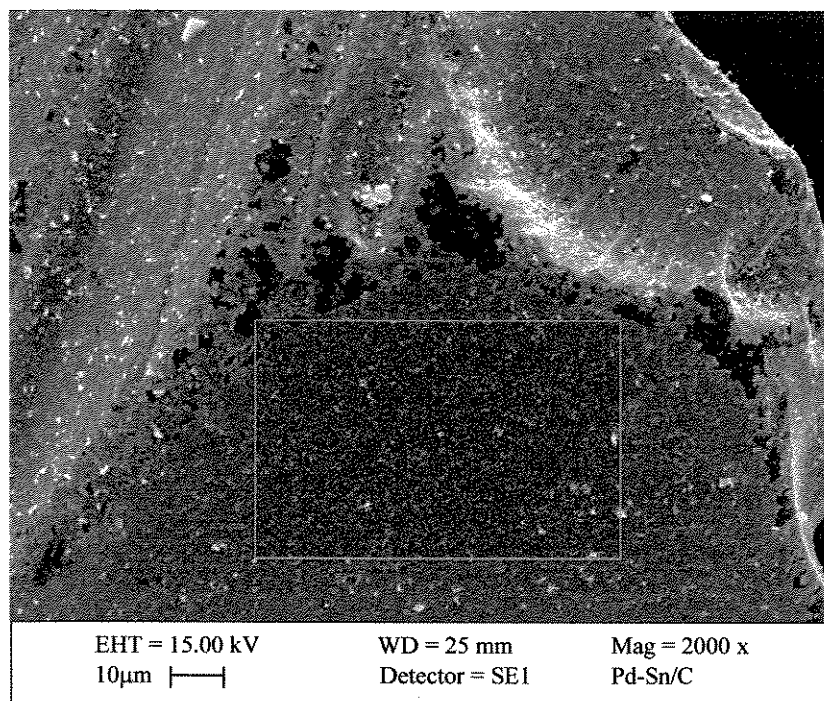
**Figura 16:** Micrografia de Pd/C.



**Figura 17:** Micrografia de Pt-K/C.



**Figura 18:** Micrografia de Pd-K/C.



**Figura 19:** Micrografia de Pd-Sn/C.

### 3.3. Quimissorção

A Tabela 3 mostra os resultados das análises de quimissorção. Foram realizados testes de quimissorção de hidrogênio para a titânia e a alumina usadas neste trabalho, sendo que os resultados mostraram que não há adsorção mensurável sobre os mesmos, conforme esperado. Estudos anteriores demonstraram que o carvão também não promove a adsorção de hidrogênio [42]. Na tabela, a dispersão  $D$  exprime a razão entre o número de átomos do metal que estão na superfície ( $N_s$ ) e o número total de átomos metálicos presentes no catalisador ( $N_T$ ).



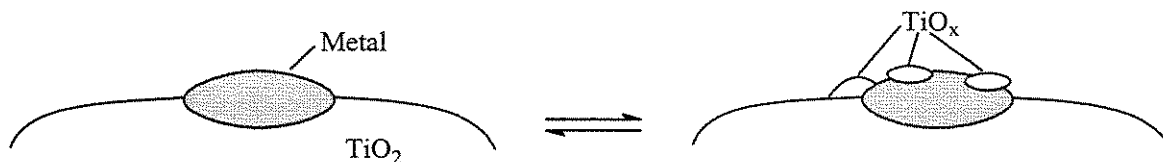
**Tabela 3**– Dispersão, tamanho de partículas e área metálica dos catalisadores.

<i>Catalisador</i>	<i>D (%)</i>	<i>d (nm)</i>	<i>A (m<sup>2</sup>/g)</i>
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,1	1,7	302,6
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77,2	1,4	346,4
Pt/TiO <sub>2</sub>	1,0	107,6	4,6
Pd/TiO <sub>2</sub>	2,1	52,3	9,6
Pt-Sn/TiO <sub>2</sub>	2,5	45,8	10,9
Pd-Sn/TiO <sub>2</sub>	1,6	71,6	6,9
Pt/C	33,5	3,4	148,8
Pd/C	2,8	40,4	12,4
Pt-K/C	18,5	6,1	82,4
Pd-Sn/C	61,3	1,8	274,9

Para os catalisadores suportados em alumina e em titânia, podemos relacionar a dispersão dos metais com a área superficial dos suportes, sendo que as dispersões mais baixas são observadas nos catalisadores suportados em titânia, cuja área superficial é muito inferior à da alumina.

No suporte TiO<sub>2</sub>, a dispersão da Pt foi de apenas 1,04%, o que corresponde a cristálitos com aproximadamente 108 nm. Entretanto, as análises de MEV não indicaram a presença de partículas metálicas tão grandes. Supondo uma ampliação de 2000 vezes, estas partículas seriam visualizadas em dimensões da ordem de 0,22 mm. Entretanto, visualizamos este catalisador com aumentos de até 7500 vezes (micrografias não inseridas no texto) e, neste caso, observaríamos partículas com 0,8 mm. Portanto, uma outra explicação deve ser considerada. Por exemplo, a formação de partículas bimetálicas ou a cobertura parcial da Pt por espécies do suporte. Esses resultados podem estar relacionados aos efeitos de interação forte metal-suporte (SMSI). Sabe-se que, quando submetida a temperaturas elevadas, a titânia em contato com a fase ativa pode ser parcialmente reduzida, formando espécies comumente denominadas TiO<sub>x</sub> [43]. A mobilidade de tais

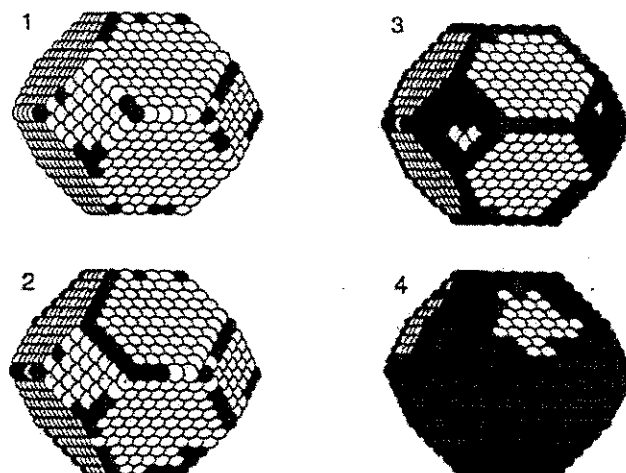
espécies permite a sua migração sobre as partículas metálicas, recobrando-as total ou parcialmente num efeito denominado “decoreção” (Figura 20).



**Figura 20:** Efeito de decoreção de  $\text{TiO}_x$  sobre partículas metálicas.

No caso dos catalisadores suportados em carvão, podemos notar uma drástica diferença na dispersão dos diferentes metais. Sabe-se que o tamanho e a distribuição dos cristalitos metálicos em catalisadores preparados por impregnação são afetados pela porosidade e pela área superficial do suporte. Entretanto, apesar da área BET influenciar, a dispersão do metal em C é mais fortemente determinada por outros fatores. A influência dos grupos funcionais presentes na superfície do C é conhecida [44]. De maneira geral, tanto a dispersão quanto a resistência à sinterização de partículas de Pt impregnada em C com o aumento do número de grupos funcionais oxigenados na superfície do suporte [45]. Além disso, a provável decomposição dos grupos oxigenados menos estáveis (como os ácidos carboxílicos) durante a redução favorece a mobilidade das espécies de platina e, conseqüentemente, reduz a dispersão.

A adição de estanho também exerceu influência sobre a dispersão dos metais. Nos materiais bimetálicos contendo Pd suportados em titânia, a dispersão diminuiu muito pouco (2,1 % para 1,5 %) após a adição de Sn, enquanto que no catalisador com Pt, houve um aumento na dispersão (1,4 % para 2,4 %). Podemos supor que está ocorrendo a formação de uma liga na qual os átomos de Pd ou Pt são diluídos por átomos de Sn, que vão ocupar, preferencialmente, as posições de baixa coordenação (Figura 21). De acordo com Lieske e Volter [16], em sistemas Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a quantidade de hidrogênio adsorvido diminui com o aumento do teor de estanho no catalisador e pode ser explicada por um decréscimo na dispersão, reforçando a hipótese de formação de uma liga entre os dois metais.

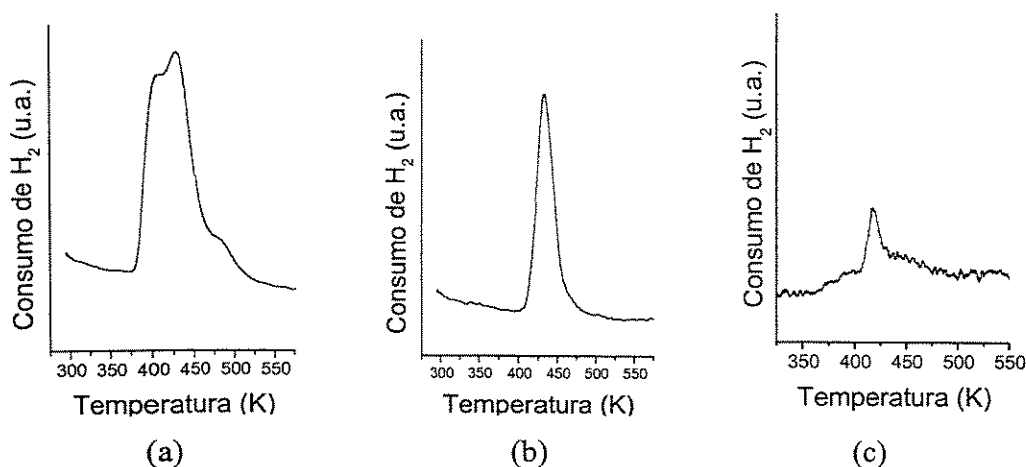


**Figura 21:** Modelo de partícula sendo gradualmente coberta com átomos de Sn, os quais ocupam preferencialmente os vértices e, eventualmente, os planos mais densos [16].

Todos os resultados apresentados na Tabela 2 foram calculados com base nos volumes de hidrogênio medidos nas duas etapas de adsorção. Os volumes, por sua vez, foram calculados a partir das isotermas obtidas para cada catalisador, subtraindo o valor da isoterma reversível de adsorção, atribuída à adsorção física, do da isoterma total, conforme proposto originalmente por Emmett e Brunauer [46]. Entretanto, os resultados devem ser avaliados em conjunto com outras técnicas, uma vez que Bastos *et al.* [47] demonstraram que a caracterização de catalisadores com baixos teores metálicos (tipicamente de 0,5 a 9%) apresenta dificuldades, pois as medidas de quimissorção tornam-se imprecisas devido às pequenas quantidades de gás adsorvido e aos tempos demasiadamente longos para se atingir o equilíbrio de adsorção (principalmente para pressões inferiores a 100 mmHg).

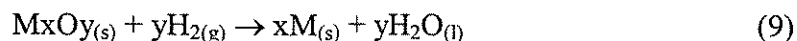
### 3.4. Redução à Temperatura Programada - TPR

Neste trabalho, as análises de TPR foram utilizadas para estudar os possíveis efeitos provocados pela natureza do suporte e pela preparação dos catalisadores mono e bimetálicos. Os perfis de TPR dos catalisadores monometálicos de Pt (suportados em alumina, titânia e carvão) são apresentados na Figura 22.



**Figura 22:** Perfis de TPR dos catalisadores de Pt suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), TiO<sub>2</sub> (b) e C (c).

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



A posição de cada pico no perfil de redução reflete a natureza química e o ambiente do componente químico. A área do pico permite determinar a concentração da espécie química no sólido em análise. Assim, é possível determinar a fração de metal que foi realmente reduzida a seu estado de valência “zero”.

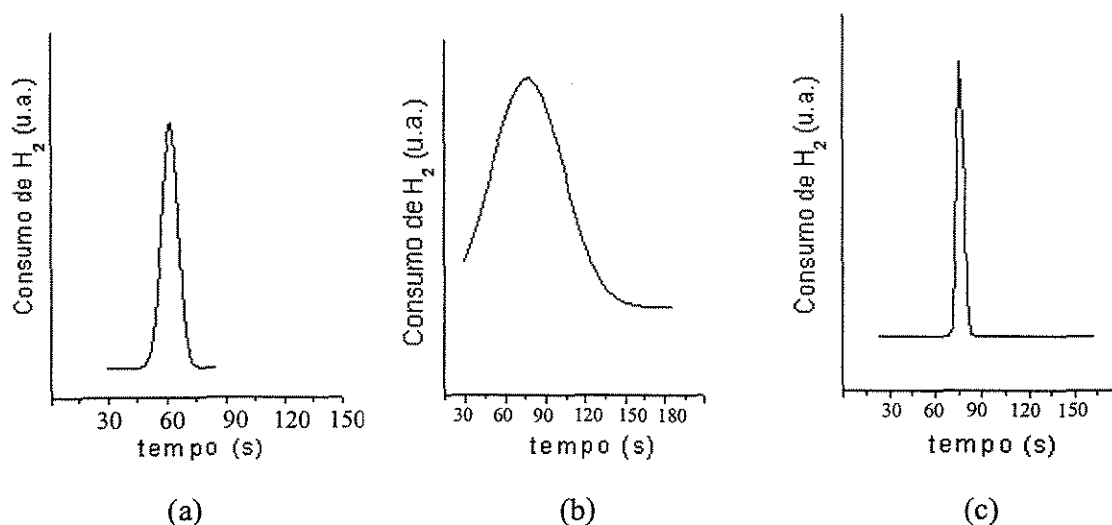
Nos perfis obtidos, o pico relativo à taxa máxima de redução corresponde a uma temperatura que é função do metal e da força de adsorção dos seus sítios, a qual pode ser influenciada pelo suporte ou por um segundo metal. O deslocamento de picos implica numa interação metal-metal, metal-suporte ou metal-metal-suporte.

Observando os sistemas monometálicos de Pt suportados em titânia e em carvão, na Fig 22 pode-se constatar que para cada perfil de TPR existe apenas um pico de consumo de H<sub>2</sub>, os quais podem ser atribuídos à redução do metal. De fato, as temperaturas correspondentes ao máximo desses picos (435 K e 420 K, respectivamente para titânia e carvão) aproximam-se bastante das temperaturas de redução da platina, de Pt<sup>2+</sup> a Pt<sup>0</sup> [15]. Baseando-se nos perfis de redução de um mesmo metal sobre diferentes suportes, podemos analisar a possível influência da natureza do suporte sobre a redutibilidade dos metais. Nota-se que o perfil de redução é ligeiramente diferente de acordo com o suporte usado. Os resultados nos levam a concluir que a Pt suportada em carvão foi mais facilmente reduzida

do que quando depositada na superfície da titânia, o que pode ser atribuído à forte interação entre a Pt e a titânia (efeito SMSI) [48]. Além disso, o pico de redução da Pt sobre carvão é influenciado pelas propriedades dos grupos funcionais presentes na superfície do sólido. O pico de redução tende a ocorrer em temperaturas inferiores em carvões com superfície mais oxidada, sendo que o consumo de hidrogênio se deve tanto à redução do metal quanto à reação com grupos funcionais de superfície [49].

No caso do sistema Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observamos a ocorrência de dois picos não resolvidos entre 380 e 450 K, em semelhança aos resultados apresentados por Resende *et al.* [50]. Este comportamento é indicativo de que a redução da platina está sendo influenciada por diferentes interações entre os átomos metálicos ou entre o metal e o suporte, sendo que um aumento na temperatura de redução do metal demonstra que a interação entre o metal ativo e o suporte é mais efetiva, como identificou Subramanian [51]. De acordo com os resultados de quimissorção, a dispersão da Pt na alumina é bem superior àquela observada em titânia, o que leva a formação de partículas menores e com maior temperatura de redução.

Os perfis de TPR dos catalisadores monometálicos de Pd (suportados em alumina, titânia e carvão) são apresentados na Figura 23.



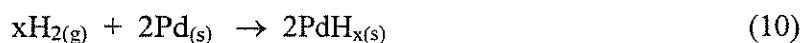
**Figura 23:** Perfis de TPR dos catalisadores de Pd suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), TiO<sub>2</sub> (b) e C (c).

O deslocamento de picos, característico de interações envolvendo o metal, não pode ser analisado no caso do Pd. Devido a uma limitação operacional do equipamento, as análises não puderam ser realizadas em temperaturas abaixo da ambiente, sendo que os picos observados na Figura 22 foram obtidos em condições isotérmicas, à temperatura ambiente. Por outro lado, sabe-se que o Pd sofre redução abaixo da temperatura ambiente, com valores variando de 278 K a 290 K, dependendo do suporte utilizado [52], podendo atingir temperaturas inferiores a 273 K quando suportado em titânia [53, 54]. Portanto, neste trabalho os perfis de TPR do Pd foram utilizados apenas para determinação do consumo de H<sub>2</sub>, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.

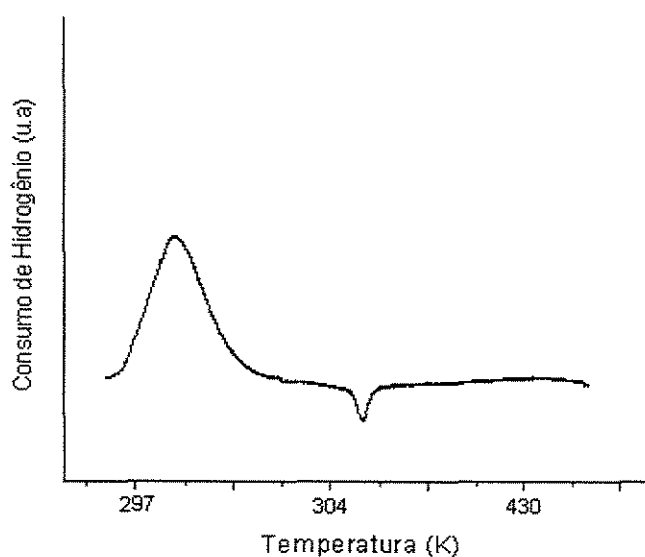
**Tabela 4**– Relação H/Pd e porcentagem de metal reduzido nos catalisadores.

Catalisador	D (%)	H/Pd	Redução (%)
Pd/C	2,75	0,354	35,4
Pd/TiO <sub>2</sub>	2,13	0,916	91,6
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77,18	1,997	199,7
Pd-Sn/TiO <sub>2</sub>	1,55	0,712	71,2
Pd-Sn/C	61,26	0,967	96,7
Pd-K/C		0,727	72,7

Os resultados indicam que catalisadores nos quais a dispersão da fase metálica é elevada, tendem a promover mais facilmente a redução do metal. Entretanto, devemos considerar que durante o processo de redução pode ocorrer a formação de hidreto de paládio, de acordo com a Equação (10) [55].



Com o aumento da temperatura, a sua decomposição promove a formação de picos negativos, conforme observado na Figura 24.



**Figura 24:** Perfil de TPR completo do catalisador Pd/TiO<sub>2</sub>.

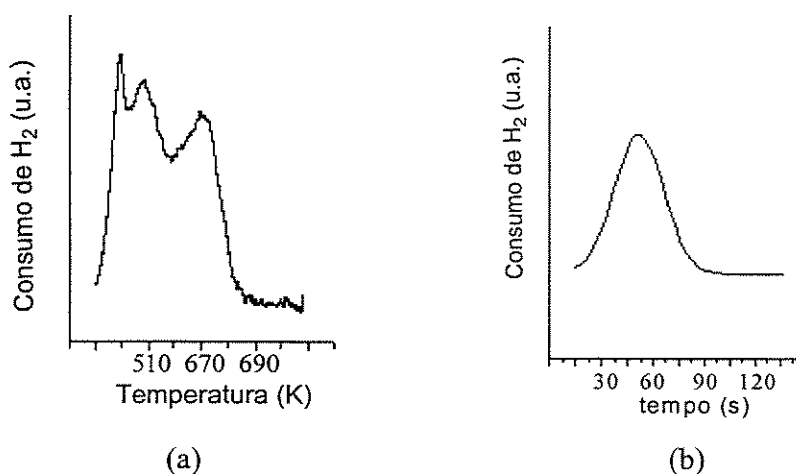
Portanto, o pico principal de absorção de hidrogênio corresponde ao volume gasto na redução do metal somado ao volume retido como hidreto. Isto explica valores elevados, e até mesmo superiores a 100%, como é o caso do Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

No caso dos catalisadores monometálicos suportados em C, não foi observado qualquer pico de redução. As amostras originalmente analisadas correspondem àquelas que foram utilizadas para a análise de quimissorção, ou seja, elas já haviam sido submetidas a um processo de redução. Para a obtenção dos perfis de redução apresentados nas Figuras 23 e 24, estas amostras foram submetidas a um processo de reoxidação sob fluxo de ar sintético a 353 K. Devido a ausência de pico de redução, podemos supor que mesmo em contato com o ar atmosférico, os metais reduzidos não foram reoxidados. Isto sugere que o suporte impediu o processo de reoxidação dos metais. Devemos considerar o fato de que átomos de carbono contendo elevada quantidade de grupos funcionais oxidáveis na superfície facilitam substancialmente o processo de redução de espécies metálicas [49]. Portanto, o processo inverso, de oxidação, pode estar sendo dificultado pela presença desses grupos.

Em relação aos catalisadores bimetálicos, notamos na Figura 25 a presença de apenas um pico de redução para o Pd-Sn, mas para o catalisador Pt-Sn temos três picos sobrepostos. Enquanto no catalisador monometálico de Pt/TiO<sub>2</sub> temos um único pico de redução a 430 K, a adição de Sn originou picos a 460 K, 496 K e 670 K. O aparecimento de

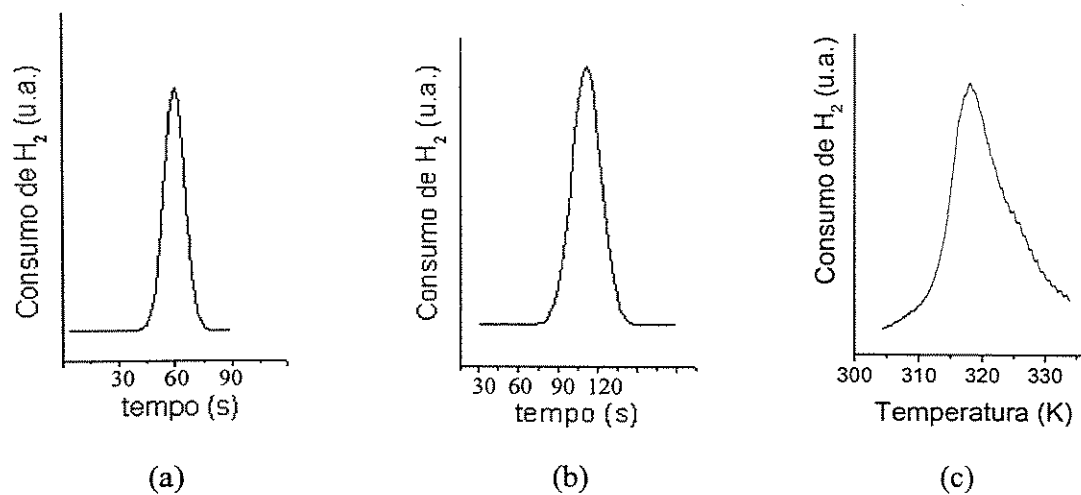
novos picos de redução e o seu deslocamento para temperaturas maiores também foi verificado por Burch [15]. Este comportamento pode ter sido resultado da interação entre a Pt e o Sn, conforme demonstrado na Figura 21, e que estaria dificultando a redução. O aumento da temperatura de redução deste pico comparado com o catalisador monometálico é característico do efeito de interação metal-aditivo, indicando que neste sistema há uma interação efetiva entre o metal ativo e o promotor. Partículas com diferentes áreas de recobrimento pelo Sn poderiam ser as responsáveis pelos picos de redução observados. Adicionalmente, podemos supor também que um dos picos de redução pode estar relacionado à redução de espécies de  $\text{Sn}^{4+}$  a  $\text{Sn}^{2+}$ , que não estão em contato íntimo com a Pt, por transferência de hidrogênio promovida por estes átomos metálicos (*spillover*) conforme sugeriu Lieske e Volter [16]. A redução do Sn ao estado metálico não é mostrada nas figuras, e ocorre acima de 773 K.

Os catalisadores bimetálicos suportados em carvão apresentaram apenas um pico de redução, sendo que o uso de potássio como aditivo reduziu a temperatura de redução da Pt em cerca de 100 K (comparando os resultados das Figuras 21 e 26).



**Figura 25:** Perfis de TPR dos catalisadores de Pt-Sn (a) e Pd-Sn (b) suportados em TiO<sub>2</sub>.





**Figura 26:** Perfis de TPR dos catalisadores de Pd-Sn/C (a), Pd-K/C (b) e Pt-K/C (c).



## Capítulo 4



## Capítulo 4

### 4. Desempenho Catalítico

A hidrogenação catalítica do adipato de dimetila pode gerar diversos produtos tais como álcoois, ácidos, hidrocarbonetos e éteres. Os principais produtos obtidos foram: Metanol, Hexano, 1-Hexanol,  $\epsilon$ -Caprolactona, 1,6-Hexanodiol e Ácido Capróico. Para estes compostos foram construídas curvas de calibração para determinação de sua concentração durante a reação. As equações das retas obtidas são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5:** Equações das retas e coeficientes de correlação das curvas de calibração.

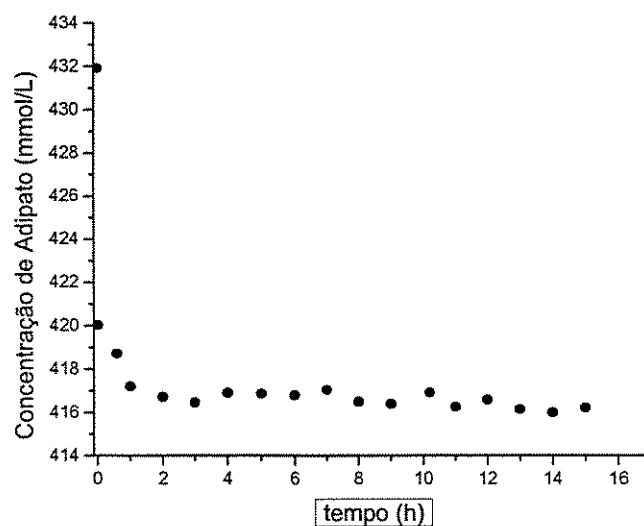
Produto	Equação da reta*	Correlação
Metanol	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,33566 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,00523$	0,9990
Hexano	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,28848 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,00814$	0,9992
1-Hexanol	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,73665 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,02015$	0,9996
$\epsilon$ -Caprolactona	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,53038 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,04275$	0,9995
1,6-Hexanodiol	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,50237 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,01149$	0,9990
Ácido Capróico	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,53917 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,01745$	0,9996
Adipato de Dimetila	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,41198 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,01113$	0,9995

\* $prod$  = produto,  $pi$  = padrão interno

É importante ressaltar que reações secundárias, como ciclização e hidrogenólise, geraram alguns compostos identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas: Oxepano (Oxe), o Caproato de Metila (CM) e o Éster Monometílico do ácido adípico (EMM). No entanto, não foi possível construir as

respectivas curvas de calibração devido à inexistência de padrão comercial para estes compostos. Considerando a similaridade entre as moléculas da  $\epsilon$ -Caprolactona (Ona) e do Oxepano, a curva de calibração daquela foi utilizada na quantificação de ambos. Do mesmo modo, o Caproato de Metila e o Éster Monometílico foram quantificados através da curva de calibração do Adipato de Dimetila. Além desses produtos, tivemos a formação de traços de vários compostos que não puderam ser identificados. Então, por conveniência, estes produtos foram denominados como “outros”. A concentração de “outros” foi obtida pela diferença entre a concentração inicial de substrato admitida no reator e a soma dos produtos quantificados na reação, ou seja, é a quantidade que falta para fechar o balanço de massa.

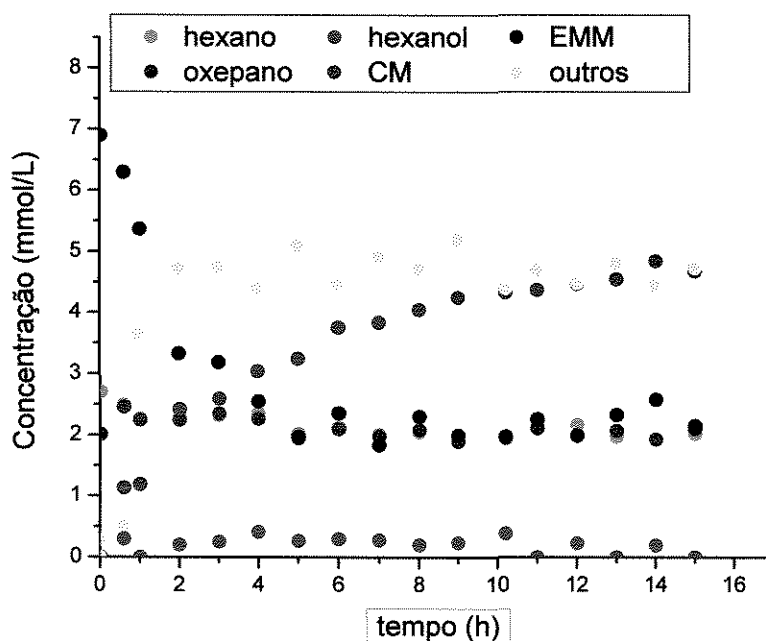
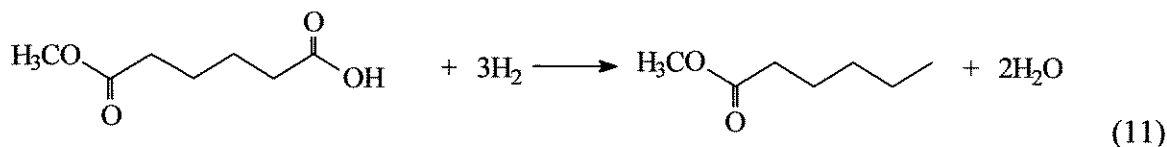
Uma avaliação prévia da atividade proveniente do sistema reacional utilizado foi feita, promovendo-se a reação de hidrogenação do adipato de dimetila conforme descrito no item 2.3, na ausência de catalisador. Os resultados são apresentados na Figura 27.



**Figura 27:** Consumo de adipato em sistema não catalisado.

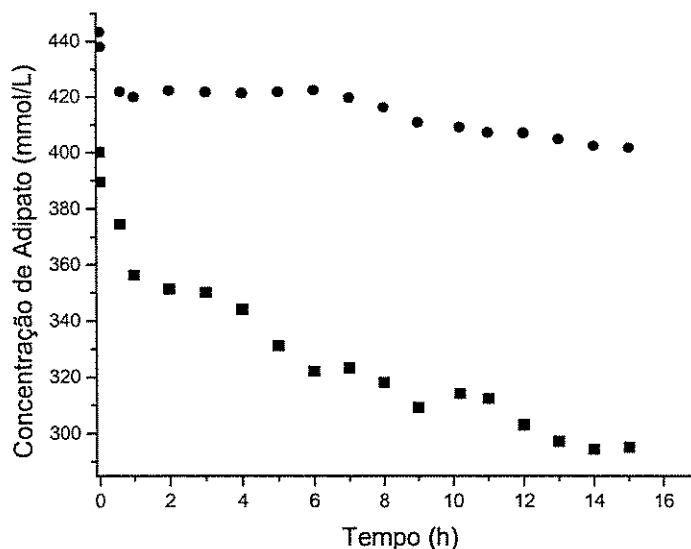
Podemos observar que o consumo de adipato de dimetila ocorre na primeira hora de reação e corresponde a apenas 3,6% do substrato originalmente adicionado. Os principais produtos gerados são apresentados na Figura 28. De maneira geral, os produtos são formados nos instantes iniciais da reação, com exceção do CM, que é gerado de maneira contínua até cerca de 10 h de reação, e do EMM, que apresenta elevada concentração no início da reação e é continuamente consumido. A análise cromatográfica do adipato de

dimetila utilizado como substrato indicou a presença de pequena quantidade de EMM, o que justifica a sua presença em maior quantidade no início da reação. Podemos observar que a formação de CM ocorre à medida que o EMM é consumido, indicando um processo de conversão entre esses dois compostos, conforme Equação 11.



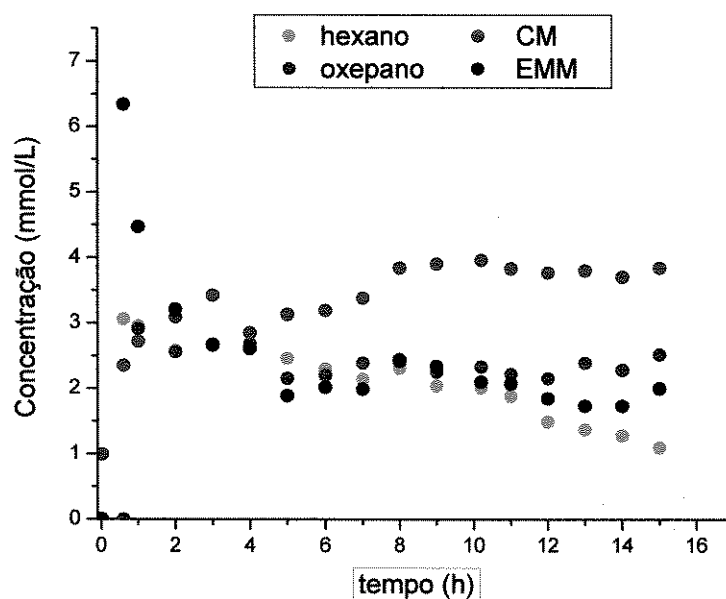
**Figura 28:** Produtos obtidos no meio reacional não catalisado.

Além deste teste “em branco”, também analisamos o comportamento dos sistemas utilizando como catalisador apenas os suportes. O teste foi realizado somente para a titânia e para a alumina, uma vez que não dispomos do material utilizado na preparação dos catalisadores suportados em carvão. Na Figura 29 temos a conversão de adipato de dimetila com cada um dos suportes utilizados na preparação dos catalisadores.



**Figura 29:** Consumo de adipato em sistemas catalisados pelos suportes: titânia (●) e alumina (■).

Podemos observar no caso da titânia que o consumo de adipato é semelhante ao teste em branco até as primeiras 6 horas de reação. Após uma aparente estabilização neste tempo, ocorre um novo consumo do substrato, que prossegue até o final do tempo de reação. Já a alumina converte 26,3% do adipato. A distribuição dos produtos formados é apresentada nas Figuras 30 e 31, para titânia e alumina, respectivamente.



**Figura 30:** Produtos obtidos no meio reacional, na presença de titânia.

Uma distribuição de produtos semelhante à obtida no teste em branco é observada no caso da titânia. A diferença fica por conta dos produtos classificados como “outros”, não mostrados na figura e cuja concentração é bem superior, atingindo pouco mais de 30 mmol/L (no branco fica em torno de 5 mmol/L).

No caso da alumina, a concentração de “outros” é ainda maior e atinge 76,8 mmol/L. A alumina  $\gamma$ , utilizada neste trabalho, corresponde a uma forma com propriedades ácidas fracas (acidez de Lewis) [28] que pode estar contribuindo para a ocorrência de reações indesejáveis no sistema. Esta acidez do suporte, associada a uma possível ativação por transferência de hidrogênio (*spillover*), pode ser suficiente para promover reações de hidrogenólise e craqueamento, conforme observou Pajonk [56].

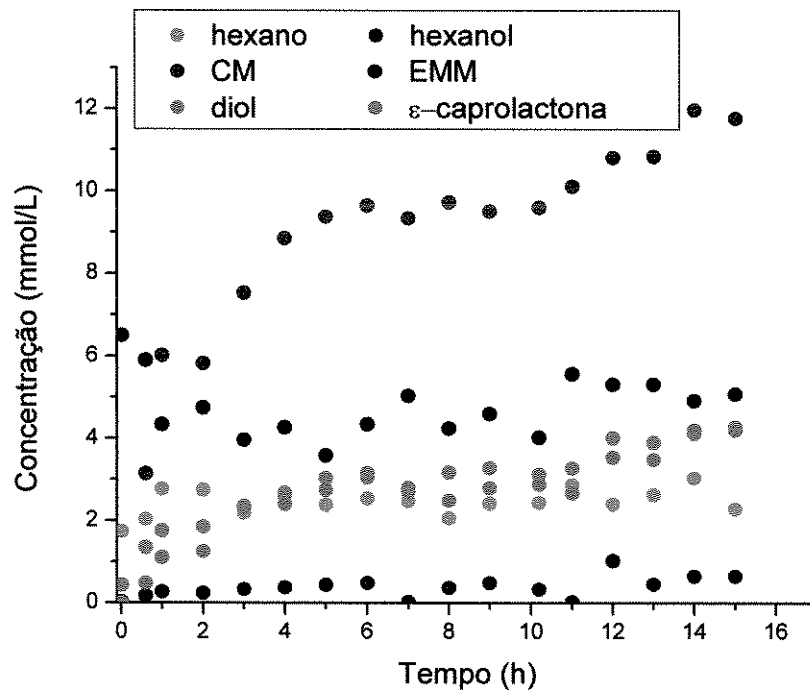


Figura 31: Produtos obtidos no meio reacional, na presença de alumina.

#### 4.1. Desempenho Catalítico dos Sistemas Suportados em Alumina

O consumo de adipato de dimetila nos sistemas catalíticos que utilizaram alumina como suporte é apresentado na Figura 32.

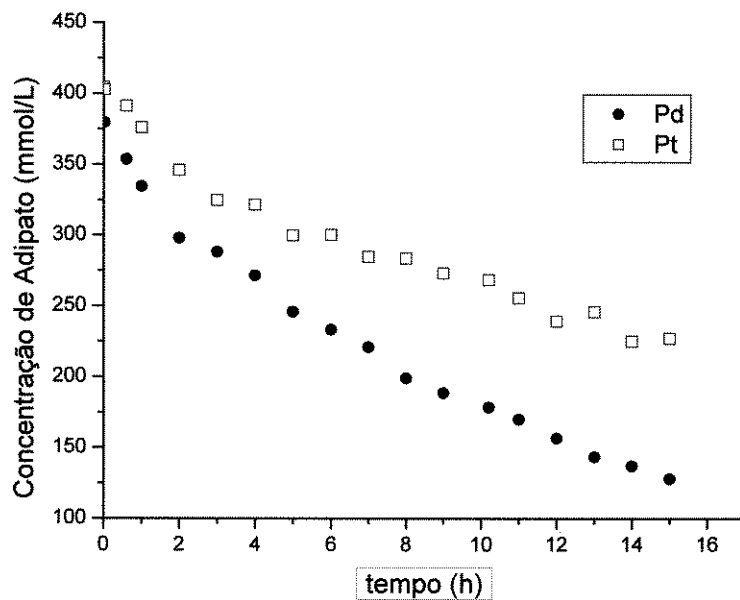


Figura 32: Consumo de adipato em sistemas catalisados por Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Houve um maior consumo de adipato de dimetila no sistema catalisado por Pd, que alcançou uma conversão de 68,4%, enquanto no sistema com Pt a conversão foi de 43,8%. A seletividade na formação dos produtos é resumida na Tabela 6, após 15 h de reação. A distribuição dos produtos formados é apresentada nas Figuras 33 e 34, respectivamente para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

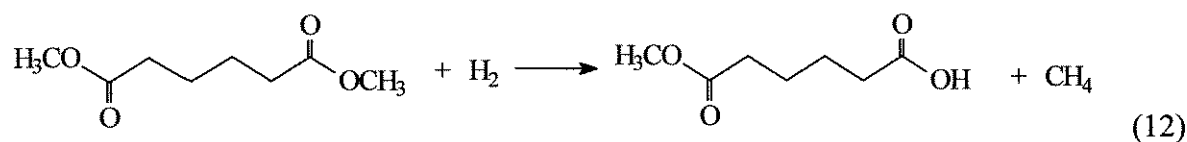
**Tabela 6:** Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)							
		Ano	OI	Ona	Oxe	Diol	EMM	CM	Outros
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,4	7,9	0,8	2,5	2,3	0,6	5,9	0,4	79,6
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,8	2,3	0,1	1,8	1,8	0,5	3,9	2,5	87,1

Ano = hexano, OI = hexanol, Ona =  $\epsilon$ -caprolactona, Oxe = oxepano, Diol = 1,6-hexanodiol, EMM = éster monometílico do ácido adípico, CM = caproato de metila.

Embora a conversão total de adipato de dimetila no sistema Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seja maior, os valores de seletividade são tímidos. Tipicamente, os sistemas apresentam elevada quantidade de produtos não identificados (“outros”), decorrentes da excessiva hidrogenação do substrato. Podemos observar, por exemplo, que a formação de hexano em ambos os sistemas é crescente e atinge valores de seletividade significativos (no caso do Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é o produto obtido em maior concentração). Este comportamento já havia sido observado em sistemas catalisados por Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [38], e parece estar relacionado a uma atividade intrínseca do suporte, como pôde ser observado na Figura 31.

Analisando a formação de produtos ao longo do tempo, podemos identificar um comportamento distinto daquele observado apenas com o suporte. Tanto para o sistema contendo Pd quanto Pt, observamos um aumento na concentração de EMM, seguido por um período de estabilização (após 4 h para o Pd e 8 h para a Pt). Portanto, podemos supor que o crescente aumento na concentração de EMM indicado nas Figuras 33 e 34 é relativo a uma conversão (Equação 12) mediada pelos metais Pd ou Pt. De fato, a hidrogenólise da ligação O-CH<sub>3</sub> da função éster, seguida de uma hidrogenação para gerar o grupo ácido, já foi atribuída à presença de metais nobres, como o Rh [2] e o Ru [38].



A estabilização observada na produção de EMM pode estar relacionada à sua crescente conversão a outros produtos. Parte do EMM pode estar sendo convertido em CM, cujo aumento de concentração também é observado até cerca de 8 h de reação. Por sua vez, o CM deve estar sendo convertido a outros produtos hidrogenados, o que justifica o decréscimo na sua concentração em tempos de reação superiores a 8 h.

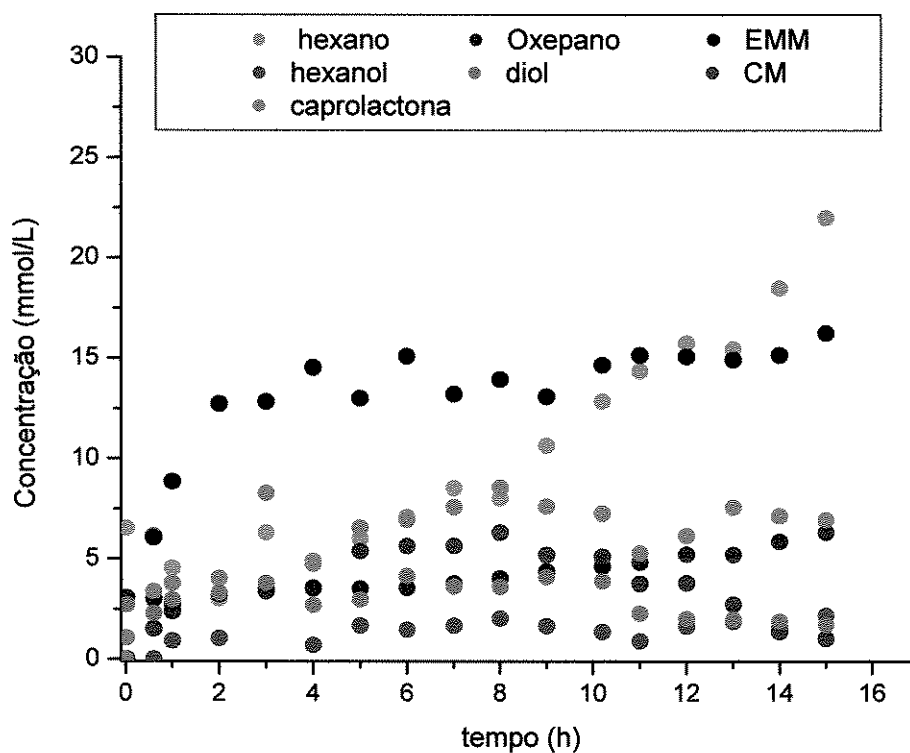
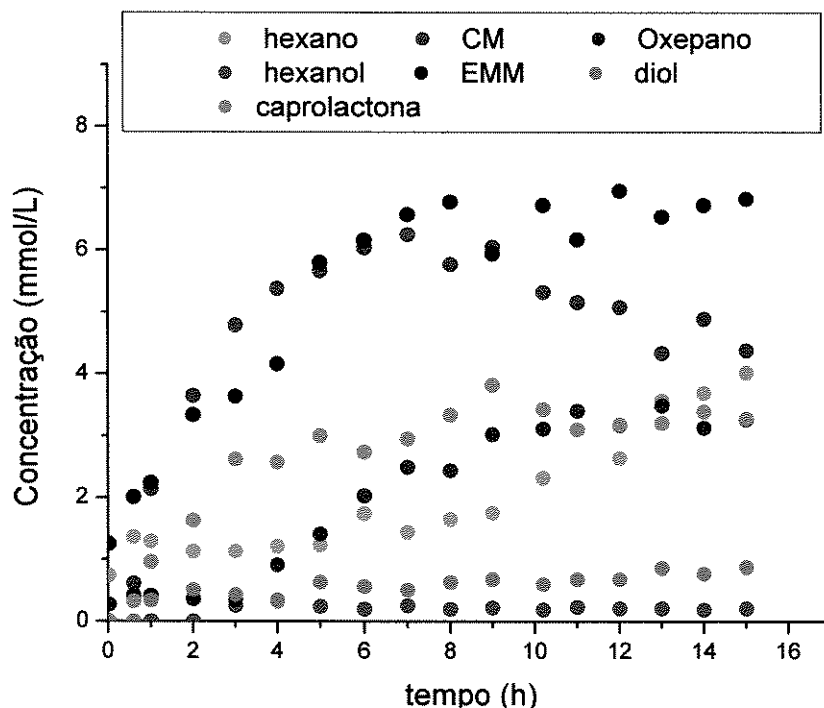
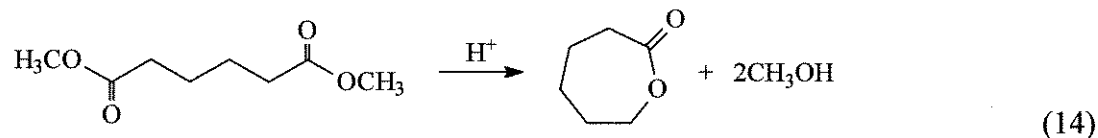
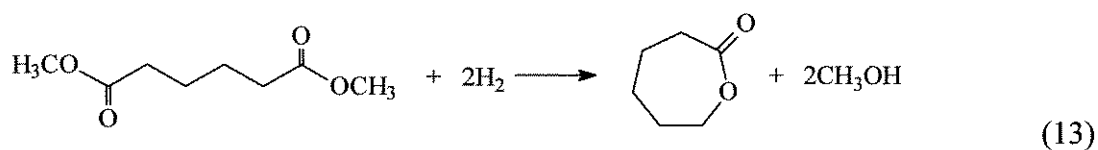


Figura 33: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



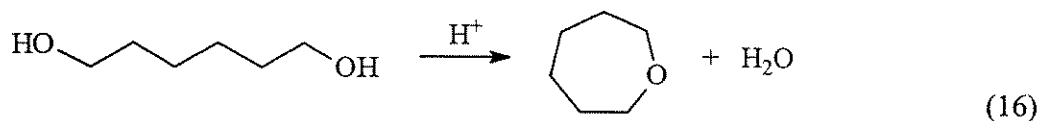
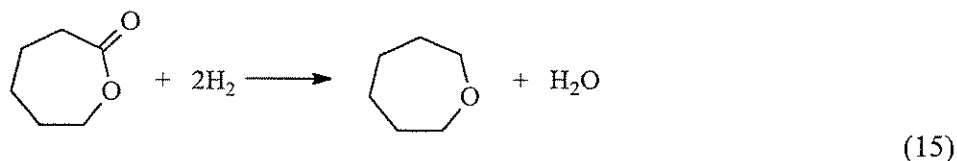
**Figura 34:** Produtos obtidos no meio reacional catalisado por  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dois produtos cíclicos também foram formados nos sistemas. A  $\epsilon$ -caprolactona pode ter sido formada por dois caminhos distintos: a hidrogenação (13) ou a esterificação intramolecular (14) do adipato de dimetila.



A presença de sítios ácidos parece favorecer a formação destes derivados cíclicos, conforme sugerido por Aurox *et al.* [57], o que poderia indicar a contribuição do suporte na formação da  $\epsilon$ -caprolactona e do oxepano. Devemos ainda considerar que a formação de oxepano pode ser ocasionada pela hidrogenação da  $\epsilon$ -caprolactona (15) ou pela

desidratação do diol (16), sendo esta segunda opção a mais provável, tendo em vista as propriedades ácidas da alumina identificadas por Badlani e Wachs [58].



Além disso, a quantidade de lactona formada aumenta até cerca de 8 h de reação e, a partir de então, se mantém praticamente constante. Por sua vez, o oxepano tem um aumento de concentração gradual durante toda a reação, não sendo possível observar uma relação entre a sua formação e um decréscimo na concentração da lactona.

## 4.2 Desempenho Catalítico dos Sistemas Suportados em Titânia

O consumo de adipato de dimetila nos sistemas catalíticos que utilizaram titânia como suporte é apresentado na Figura 35.

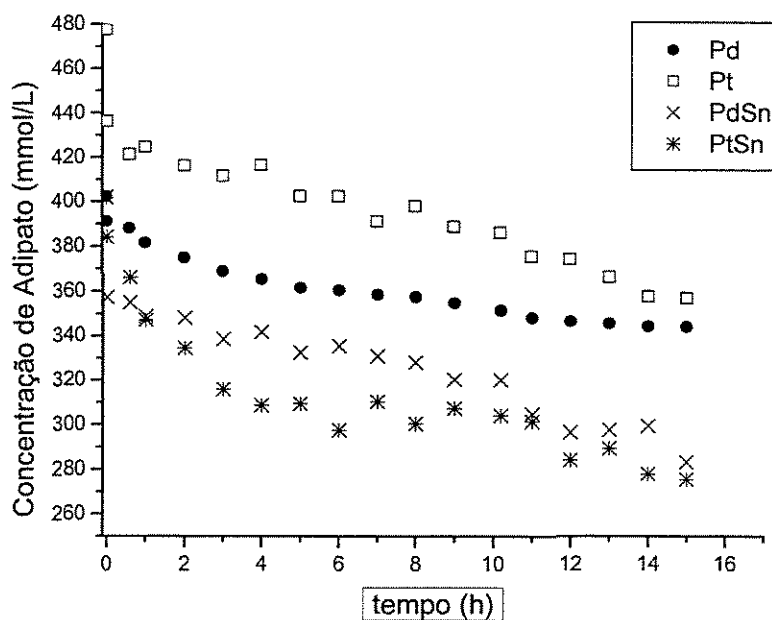


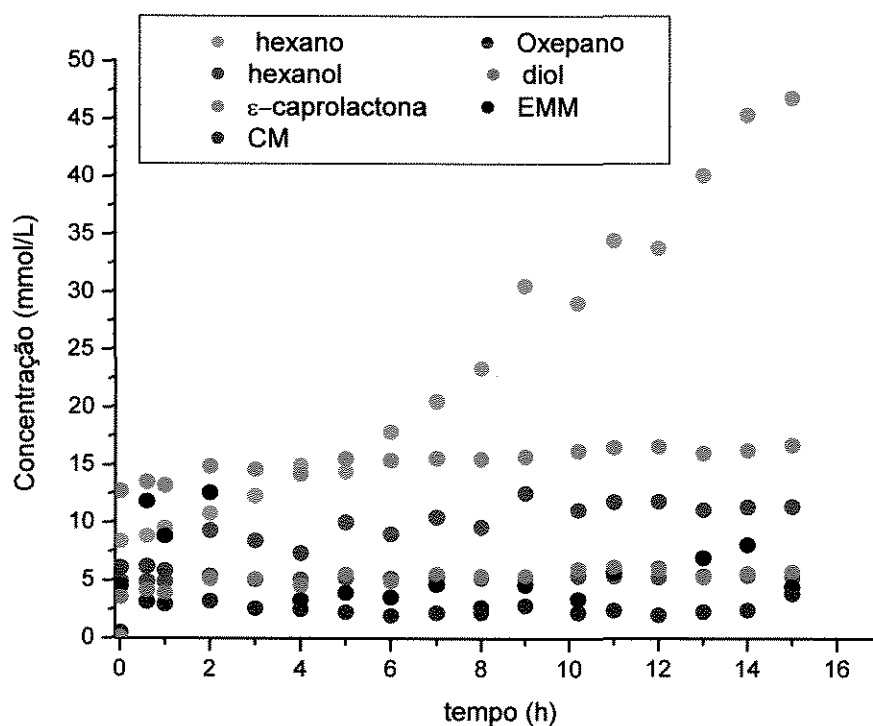
Figura 35: Consumo de adipato em sistemas com catalisadores suportados em titânia.

Os catalisadores contendo Pt promoveram um maior consumo de adipato de dimetila (conversão de 25,3% e 14,5%, respectivamente para Pt/TiO<sub>2</sub> e Pd/TiO<sub>2</sub>). A adição de Sn aos catalisadores aumentou a conversão (31,4% e 29,5%, respectivamente para Pt-Sn/TiO<sub>2</sub> e Pd-Sn/TiO<sub>2</sub>). A seletividade de formação dos produtos é apresentada na Tabela 7 e a distribuição dos produtos, nas Figuras 36 a 39.

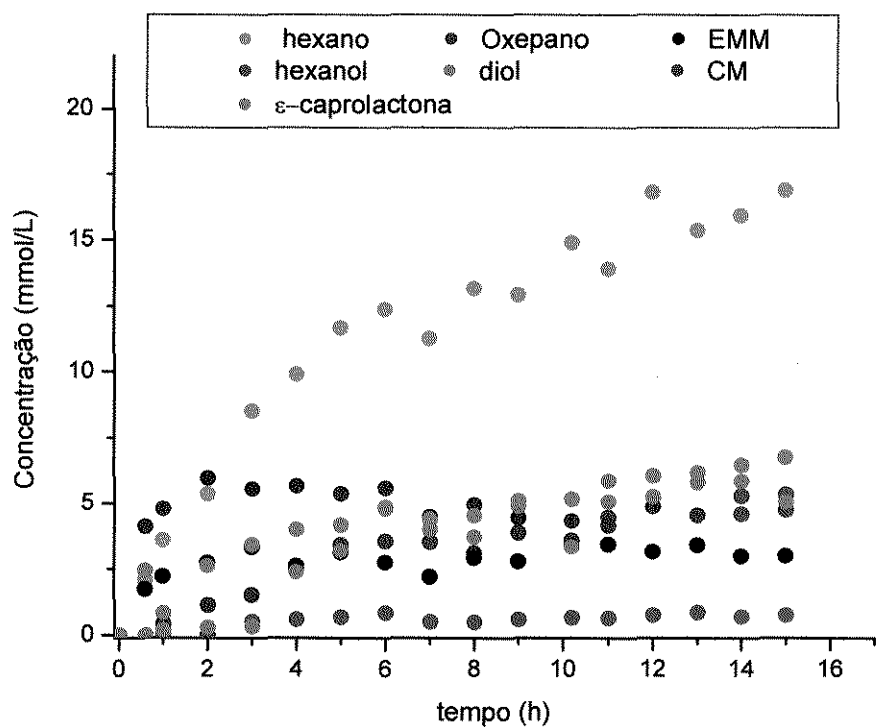
**Tabela 7:** Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Pt/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub>, Pt-Sn/TiO<sub>2</sub> e Pd-Sn/TiO<sub>2</sub>.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)							
		Ano	Ol	Ona	Oxe	Diol	EMM	CM	Outros
Pt/TiO <sub>2</sub>	25,3	38,7	4,3	13,8	3,1	4,7	3,6	9,4	22,4
Pd/TiO <sub>2</sub>	14,5	30,4	1,4	8,1	6,4	4,3	4,3	6,9	38,1
Pt-Sn/TiO <sub>2</sub>	31,4	9,3	4,6	8,7	3,2	41,8	4,0	12,4	16,1
Pd-Sn/TiO <sub>2</sub>	29,5	4,4	3,9	15,1	2,9	17,5	3,3	10,3	42,6

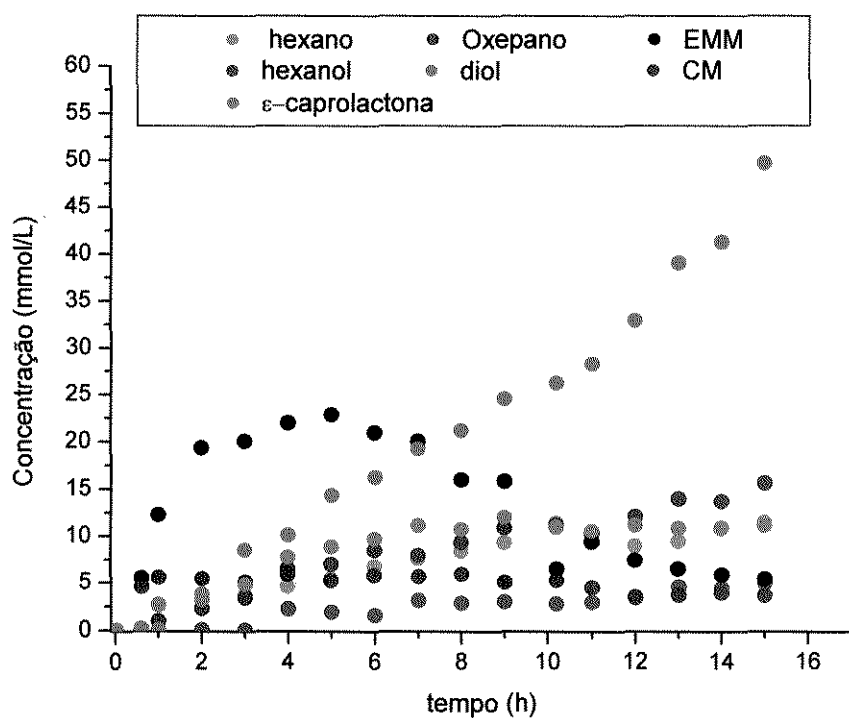
Ano = hexano, Ol = hexanol, Ona = ε-caprolactona, Oxe = oxepano, Diol = 1,6-hexanodiol, EMM = éster monometílico do ácido adípico, CM = caproato de metila.



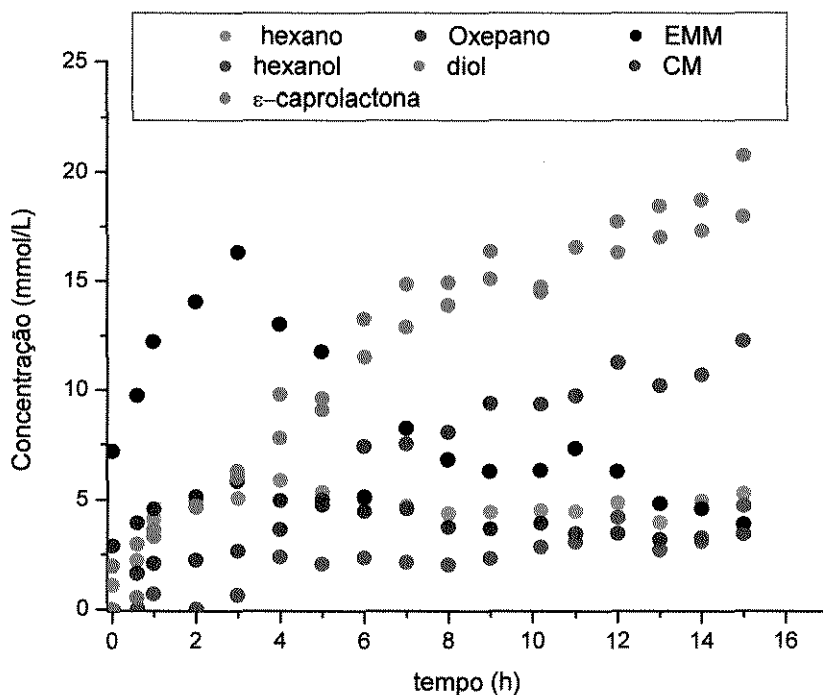
**Figura 36:** Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 37:** Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd/TiO<sub>2</sub>.

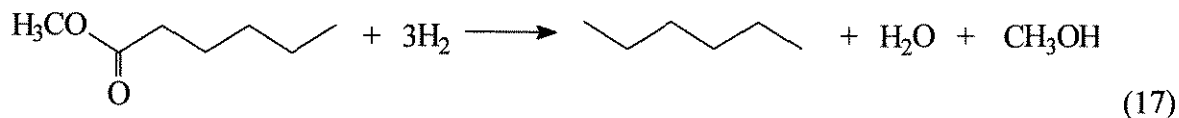


**Figura 38:** Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt-Sn/TiO<sub>2</sub>.



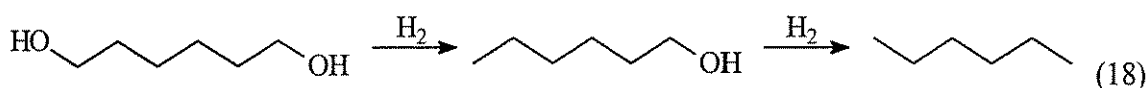
**Figura 39:** Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd-Sn/TiO<sub>2</sub>.

Em relação aos catalisadores monometálicos, a Pt foi mais seletiva aos produtos principais, o que reduziu a quantidade de “outros” formados. De modo semelhante ao observado no caso dos catalisadores suportados em alumina, também foi expressiva a formação de hexano. A diferença está no mecanismo que pode ter originado este produto. No caso do catalisador Pt/TiO<sub>2</sub>, a formação de CM é crescente com até 11 h de reação. Após este período, a concentração de CM permanece constante, ao mesmo tempo em que a concentração de hexano no meio reacional continua aumentando, indicando a sua formação em etapas sucessivas (17).



Observa-se também a formação de EMM neste sistema. Conforme observou Turek e Trimm [2], sistemas monometálicos parecem atacar preferencialmente um grupo éster do substrato e gerar o EMM, ou seja, os sítios de Pt ou Pd metálicos são os responsáveis pela hidrogenólise do grupo éster.

No caso do catalisador Pd/TiO<sub>2</sub>, a formação de hexano é contínua durante todo o período reacional. A concentração de EMM permanece reduzida durante toda a reação, o mesmo ocorrendo com o diol e o hexanol. Podemos supor uma rota alternativa de produção do hexano (18), o que também estaria de acordo com o comportamento observado com Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 33).



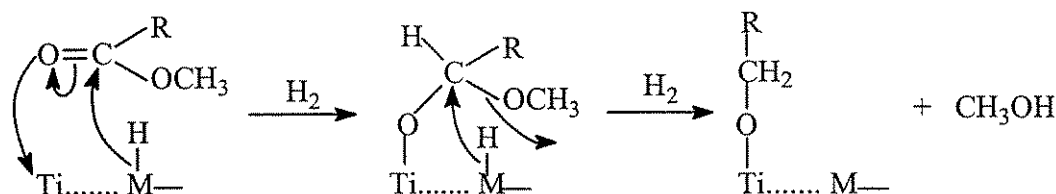
Não há qualquer evidência da conversão de  $\epsilon$ -caprolactona a oxepano, conforme evidenciado nos catalisadores suportados em alumina, o que pode estar relacionado ao fraco caráter ácido da titânia.

A formação de diol no sistema Pt/TiO<sub>2</sub> só pode ser observada após 5 h de reação e se mantém estável até o final, indicando que a sua formação passa por um período de indução necessário para a obtenção de sítios catalíticos seletivos sobre esse sistema. Um comportamento semelhante foi observado por Mendes *et al.* [6] na hidrogenação de carbonilas em outros substratos orgânicos.

Tanto a atividade quanto a seletividade do processo de hidrogenação são fortemente dependentes do óxido utilizado como suporte. Uma vez que tanto o metal quanto o suporte isoladamente praticamente são inativos para formação de diol [59], observamos claramente um efeito sinérgico que ocorre após a deposição do metal sobre o suporte. Este processo pode estar favorecendo a formação de novos sítios ativos, por interação dos cristalitos metálicos com a superfície do óxido, ou propiciando a presença de mais de um sítio ativo diferente, necessários para uma maior atividade e seletividade da hidrogenação. A primeira possibilidade pode ser atribuída a interações metal-suporte (SMSI), que têm sido identificadas em sistemas constituídos por metais nobres dispersos sobre TiO<sub>2</sub> [60,61]. A segunda possibilidade está relacionada ao fato de que tanto os sítios ativos dos átomos metálicos quanto os do suporte podem participar efetivamente da reação, o que envolveria a

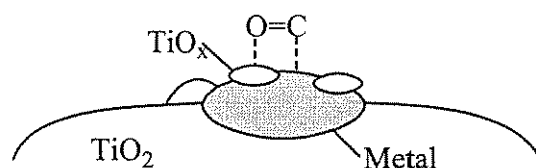


migração de hidrogênio dos átomos metálicos a moléculas do substrato adsorvidas na superfície do óxido. Este aumento na atividade dos metais suportados está relacionado à presença de cátions metálicos na superfície do suporte, formados durante o processo de ativação com hidrogênio [62]. Estes cátions interagem com o oxigênio da carbonila na molécula de adipato, favorecendo a hidrogenação de acordo com o mecanismo apresentado na Figura 40, modificado de Mendes *et al.* [6].



**Figura 40:** Mecanismo para hidrogenação de um grupo carboxílico por catalisador metálico suportado em titânia.

Em relação aos efeitos de interação forte metal-suporte (SMSI), devemos considerar que a presença de espécies  $\text{TiO}_x$  recobrando parcialmente o metal ativo (efeito de decoração) pode reduzir o número de sítios superficiais capazes de adsorver as moléculas reagentes [63]. Por outro lado, tem sido demonstrado na literatura que a atividade de catalisadores suportados em titânia aumenta na hidrogenação de CO, o que é atribuído a adsorção das moléculas de CO na interface entre a Pt e a camada de  $\text{TiO}_x$ , sendo o átomo de carbono adsorvido sobre o metal e o oxigênio sobre as espécies  $\text{TiO}_x$ , que são deficientes de oxigênio [64], conforme demonstrado na Figura 41.

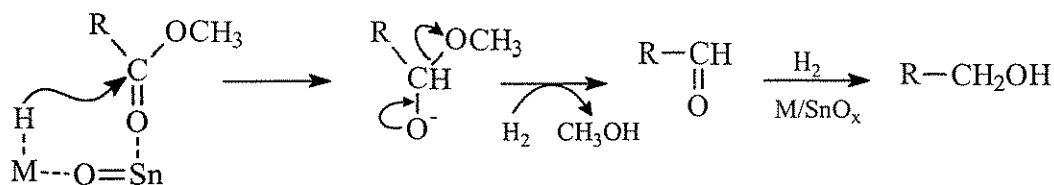


**Figura 41:** Modelo para a adsorção de CO sobre catalisador metálico suportado em titânia.

Este mesmo mecanismo tem sido utilizado para explicar o aumento na seletividade da redução da ligação C=O em compostos polifuncionais [65]. Portanto, podemos considerar que o tratamento térmico ao qual os catalisadores suportados em titânia foram submetidos permitiu a interação das partículas do metal com espécies parcialmente reduzidas do suporte, favorecendo a ativação da carbonila.

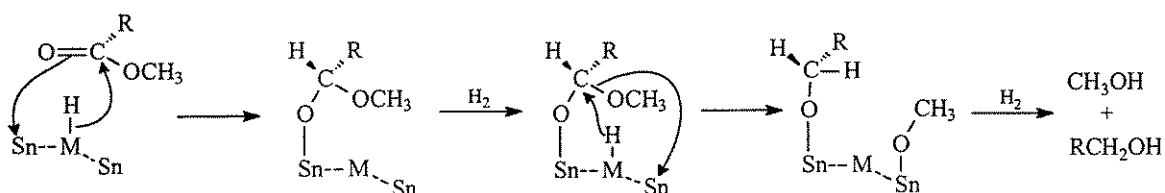
Embora o Sn seja considerado inativo nesta reação de hidrogenação [38], a sua adição aos sistemas causou uma profunda alteração no comportamento, em particular para o sistema Pt-Sn/TiO<sub>2</sub>, onde se observa a formação de elevadas quantidades de diol e reduzidas quantidades de “outros”. Os tempos de indução necessários para a produção de diol são bastante reduzidos nos dois sistemas bimetálicos, sugerindo que a presença de óxidos de Sn<sup>4+</sup> e/ou de Sn<sup>2+</sup> na superfície do suporte promovem este processo de redução [1, 26].

Diante dos resultados obtidos, podemos supor que os sítios de Pd ou Pt metálicos são responsáveis pela quimissorção de hidrogênio atômico e, conforme observado nos sistemas catalíticos monometálicos, também são atuantes na hidrogenólise da ligação O-CH<sub>3</sub> do grupo éster. A reduzida atividade destes metais na hidrogenação de grupos carbonila também tem sido observada por outros pesquisadores [66, 67] e atribuída à fraca adsorção da carbonila pelos metais. Espécies oxidadas de Sn por sua vez, estariam ativando a ligação C=O do éster e favorecendo a formação dos produtos hidrogenados, em particular diol. Deshpande *et al.* [18] propuseram um mecanismo para a formação de álcoois a partir de ésteres em catalisadores bimetálicos com Sn. Segundo este mecanismo, apresentado na Figura 42, os átomos metálicos ativariam o hidrogênio molecular que, por sua vez, atacariam o C do grupamento éster. A carbonila seria ativada por espécies SnO<sub>x</sub> (Sn<sup>2+</sup> ou Sn<sup>4+</sup>) que, por se tratarem de sítios ácidos de Lewis, teriam alta afinidade com o oxigênio da carbonila. A polarização da carbonila pelo Sn seria o primeiro passo na formação do carbânion, a partir do qual seria formado um aldeído (por eliminação do radical OR') e, na seqüência, o álcool. A conversão de aldeído a álcool seria extremamente rápida, o que justificaria a impossibilidade de identificação da presença de aldeído no meio reacional.



**Figura 42:** Mecanismo de hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos, segundo Deshpande *et al.* [18].

Um outro mecanismo, proposto por Pouilloux *et al.* [26] e apresentado na Figura 43, parece ser mais adequado, uma vez que sugere a formação de álcool via acetal (sem a formação do aldeído).



**Figura 43:** Mecanismo de hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos, segundo Pouilloux *et al.* [26]

Esta avaliação está de acordo com estudos de Toba *et al.* [1], que demonstraram que a ativação do grupo carboxílico pelo suporte não é efetiva, o que leva à formação de quantidades consideráveis de EMM. A ativação só é favorecida com o uso de um segundo metal, como o Sn, o que também foi confirmado por Mendes *et al.* [6].

Portanto, nos catalisadores bimetálicos ocorre a contribuição tanto de sítios metálicos isolados quanto daqueles que interagem com o Sn. Os primeiros seriam os principais responsáveis pela produção de EMM que é parcialmente convertido aos produtos hidrogenados, enquanto os outros seriam capazes de promover a conversão direta do adipato de dimetila aos diversos produtos hidrogenados.

### 4.3 Desempenho Catalítico dos Sistemas Suportados em Carvão

O consumo de adipato de dimetila nos sistemas catalíticos que utilizaram carvão como suporte é apresentado na Figura 44.

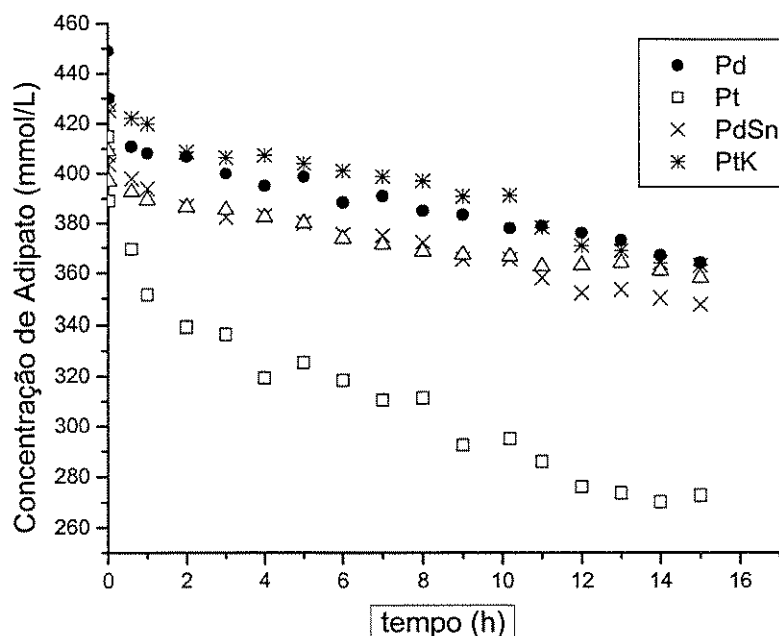


Figura 44: Consumo de adipato em sistemas com catalisadores suportados em carvão.

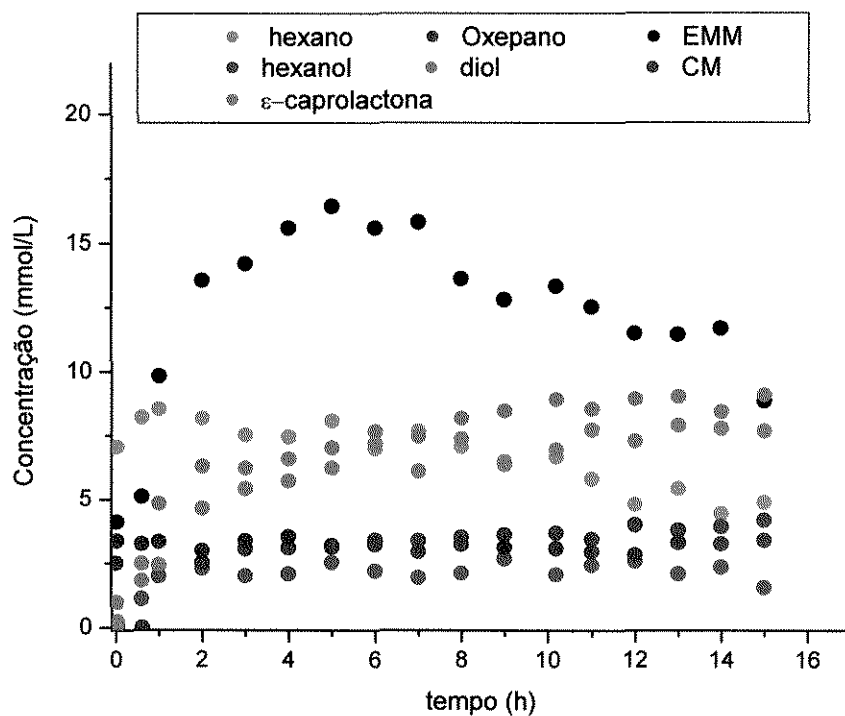
O catalisador contendo apenas Pt foi o que promoveu um maior consumo de adipato (conversão de 34,3%). Todos os demais demonstraram comportamento semelhante, com conversões inferiores a 20%.

A seletividade de formação dos produtos é apresentada na Tabela 8 e a distribuição dos produtos, nas Figuras 44 a 49.

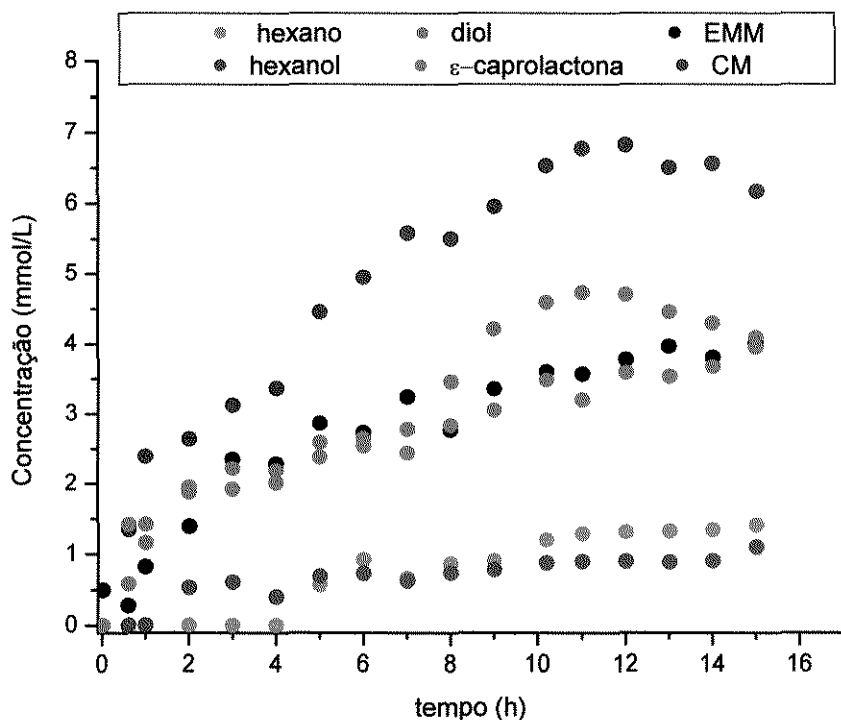
**Tabela 8:** Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Pt/C, Pd/C, Pt-K/C, Pd-K/C e Pd-Sn/C.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)							
		Ano	Ol	Ona	Oxe	Diol	EMM	CM	Outros
Pt/C	34,3	3,4	1,1	5,4	2,3	6,4	6,2	2,9	72,2
Pd/C	18,9	1,7	1,3	4,6	-	4,8	4,7	8,1	74,8
Pt-K/C	15,3	0,9	0,3	3,2	-	3,8	4,3	7,3	80,1
Pd-K/C	12,5	-	0,8	10,1	-	6,9	4,3	12,3	65,5
Pd-Sn/C	14,7	1,6	1,0	8,9	-	8,3	4,6	17,1	58,4

Ano = hexano, Ol = hexanol, Ona =  $\epsilon$ -caprolactona, Oxe = oxepano, Diol = 1,6-hexanodiol, EMM = éster monometílico do ácido adípico, CM = caproato de metila.



**Figura 45:** Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/C.



**Figura 46:** Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd/C.

Não há alterações significativas no comportamento dos sistemas monometálicos suportados em carvão. O catalisador Pt/C formou em maior quantidade o EMM, em semelhança ao observado com Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A diferença fica por conta do CM e do oxepano, que se mantiveram em baixas concentrações durante toda a reação. No caso do Pd/C, uma diferença importante foi a geração contínua de diol e de CM, enquanto a produção de hexano foi reduzida.

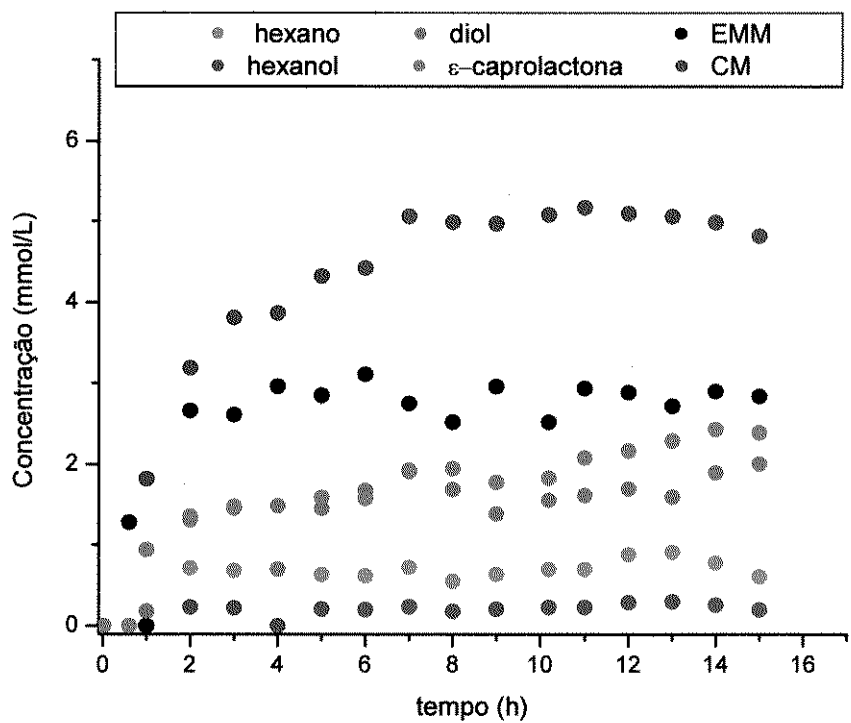


Figura 47: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt-K/C.

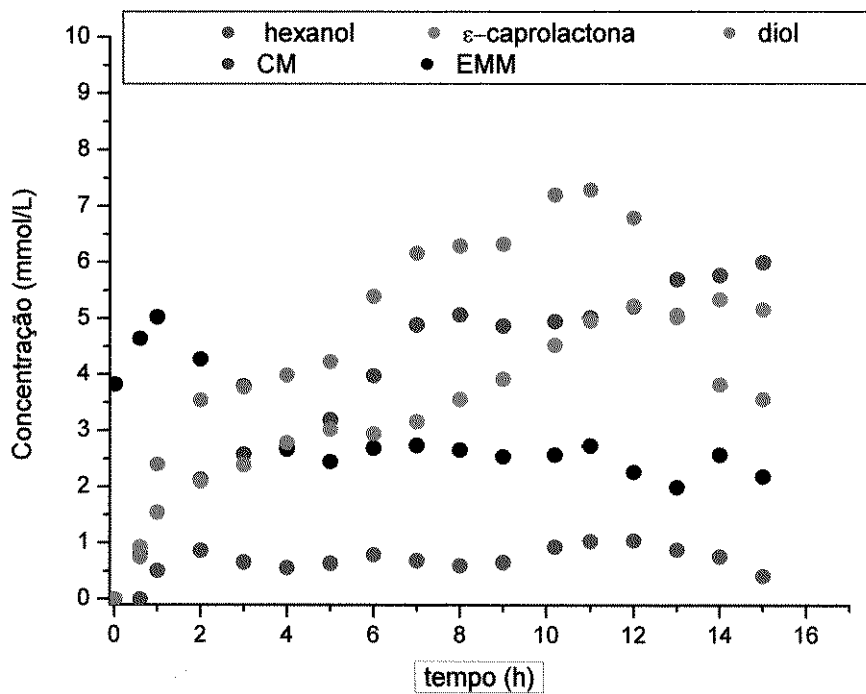
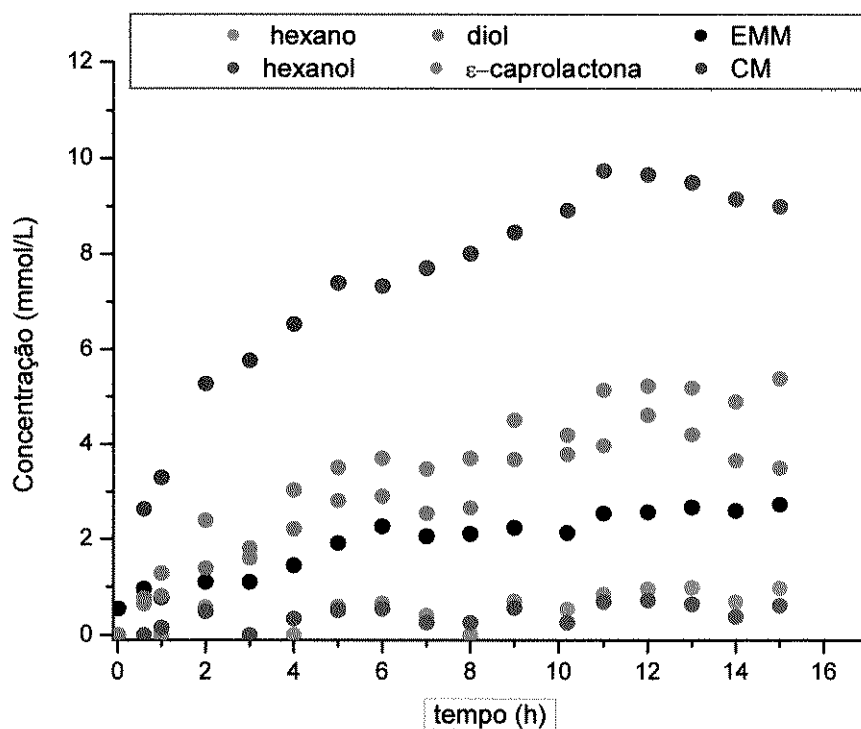


Figura 48: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd-K/C.



**Figura 49:** Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd-Sn/C.

A adição de Sn a este catalisador praticamente não alterou o comportamento do sistema. A adição de K ao catalisador Pt/C inibiu drasticamente a geração de produtos, com exceção do CM que teve um pequeno acréscimo na sua concentração. Já no catalisador à base de Pd, a adição de K inibiu a formação de hexano.

A adição de K aos catalisadores teve como objetivo alterar a atividade e a seletividade dos sistemas, pois metais alcalinos atuam como doadores de elétrons e podem alterar as energias relativas dos orbitais do adsorbato e do metal nobre, conforme observou Massardier *et al.* [68]. Além disso, a acidez do suporte diminui consideravelmente com a adição de K [69], o que justifica a não obtenção de oxepano nestes sistemas.

Como não tivemos acesso a informações sobre as propriedades do carvão ativado utilizado e sobre a preparação dos catalisadores, além de não termos material suficiente para uma caracterização mais completa, podemos apenas fazer algumas considerações sobre as propriedades esperadas destes materiais.

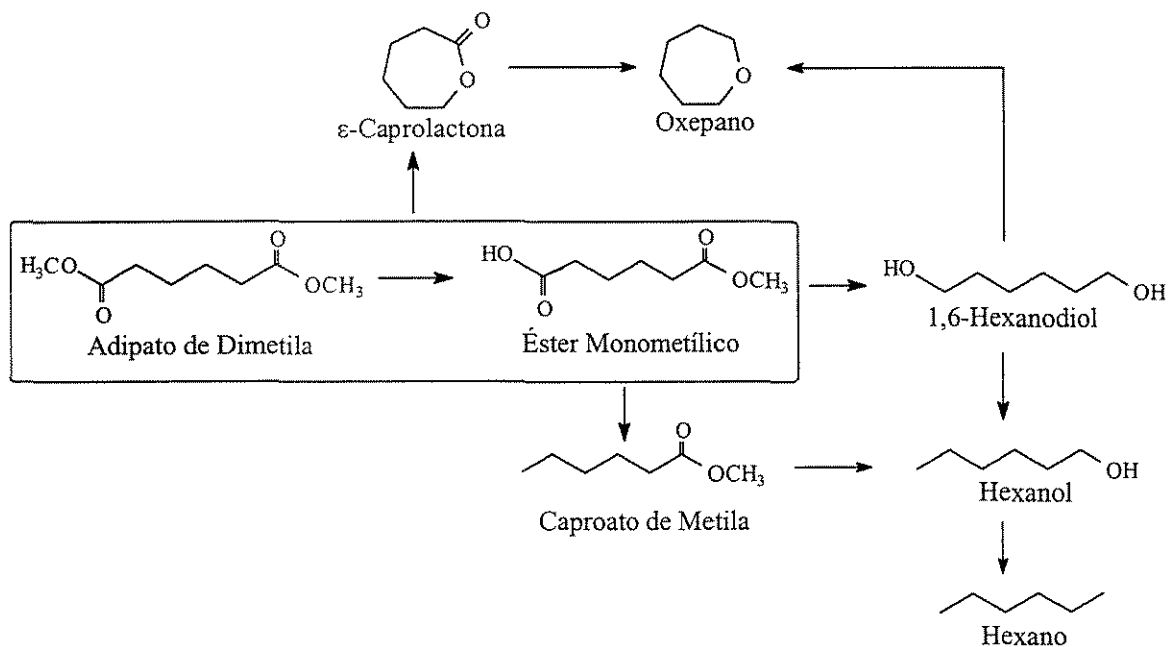
O uso de carvão ativado como suporte vem aumentando continuamente devido a identificação de algumas características físico-químicas importantes para a catálise. A presença de defeitos estruturais, tais como distorções dos planos basais ou espaços vazios,



originam átomos de carbono com valências livres, que podem contribuir para a geração de centros ativos responsáveis pela grande capacidade de adsorção deste material, e onde são formados grupos superficiais quando reagem com heteroátomos [70]. O espaço entre as camadas aromáticas forma uma estrutura microporosa, que faz com a sua área superficial seja elevada. Além disso, tratamentos superficiais podem alterar significativamente as propriedades químicas destes materiais. O processo de adição do precursor metálico, bem como a etapa de redução do catalisador também são fatores de modificação de seu comportamento.

Em relação aos aditivos, a literatura demonstra a modificação do comportamento de metais platínicos por um metal mais eletropositivo. O efeito promotor do segundo metal está relacionado à sua ação como um ligante doador de elétrons, aumentando a densidade eletrônica do metal platínico de forma a favorecer a hidrogenação da carbonila, e à sua ação como sítio eletrofílico para a adsorção e ativação da carbonila através do par de elétrons livre do átomo de oxigênio [71].

Diante das evidências apresentadas no decorrer do trabalho, podemos supor um esquema reacional para a formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila, apresentado na Figura 50.



**Figura 50:** Esquema reacional para a formação dos produtos de hidrogenação.



## Capítulo 5



---

## Capítulo 5

### 5. Conclusão

As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas para os suportes  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  revelaram-se características de materiais macroporosos ou não-porosos, enquanto que as áreas superficiais específicas dos catalisadores suportados em carvão são bem maiores, denotando a estrutura microporosa do suporte. No caso da titânia foram observados aglomerados de partículas, o que contribui para a baixa área superficial observada. Para todos os catalisadores, os metais e aditivos depositados sobre o suporte aparentemente não alteraram a morfologia das partículas, além de apresentarem uma boa dispersão, sem a ocorrência de áreas com elevada concentração metálica na superfície.

A dispersão dos metais nos catalisadores suportados em alumina e em titânia está diretamente relacionada à área superficial dos suportes. Pode estar contribuindo para este resultado a formação de partículas bimetálicas ou a cobertura parcial da Pt por espécies do suporte. No caso da titânia, espécies  $\text{TiO}_x$  podem estar recobrando parcialmente as partículas metálicas (efeito de “decoreação”). No caso do carvão, tanto as dispersões elevadas quanto a resistência à reoxidação das partículas metálicas podem estar relacionadas à presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do suporte. A formação de ligas metálicas parece ser a responsável pelas alterações observadas na dispersão dos metais após a adição de Sn.

A Pt suportada em carvão foi mais facilmente reduzida do que quando depositada na superfície da titânia, o que pode ser atribuído à forte interação entre o Pt e a titânia (efeito SMSI) e aos grupos funcionais presentes na superfície oxidada do sólido. O aumento da temperatura de redução em catalisadores bimetálicos confirma que nestes sistemas há uma interação efetiva entre o metal ativo e o promotor. Partículas com diferentes áreas de recobrimento pelo Sn poderiam ser as responsáveis pelos picos de redução observados. Por outro lado, o uso de potássio como aditivo reduziu a temperatura de redução da Pt em cerca de 100 K.

Na ausência de catalisador, o consumo de adipato de dimetila ocorre na primeira hora de reação e corresponde a apenas 3,6% do substrato originalmente adicionado. O acompanhamento cinético da reação demonstra que a formação de caproato de metila

---

ocorre à medida que o éster monometílico é consumido, indicando um processo de conversão entre esses dois compostos. O teste em branco para a titânia e para a alumina indica uma conversão de 9,3 % e 26,3 % de adipato, respectivamente. A diferença corresponde basicamente aos produtos classificados como “outros”, cuja concentração atinge cerca de 30 mmol/L para a titânia e 76,8 mmol/L para a alumina, enquanto no branco fica em torno de 5 mmol/L. A acidez da alumina, associada a uma possível ativação por transferência de hidrogênio (*spillover*), pode ser suficiente para promover reações indesejáveis no sistema.

Nos catalisadores suportados em alumina, houve uma maior conversão de adipato de dimetila no catalisador de Pd (68,4%), mas a seletividade do sistema para a produção de 1,6-hexanodiol foi muito baixa e decorrente da excessiva hidrogenação do substrato. A cinética de formação de produtos indica que o adipato de dimetila está sendo convertido a éster monometílico do ácido adípico e a caprolactona, sendo esta última favorecida pela presença de sítios ácidos. O oxepano pode estar sendo formado a partir da hidrogenação da caprolactona ou da desidratação do 1,6-hexanodiol.

Os catalisadores suportados em titânia promoveram uma menor conversão de adipato de dimetila (25,3% e 14,5%, respectivamente para Pt e Pd). Entretanto, a seletividade de produção de 1,6-hexanodiol foi aproximadamente oito vezes maior. O hexano pode estar sendo formado a partir do caproato de metila ou do 1,6-hexanodiol. O tratamento térmico ao qual os catalisadores suportados em titânia foram submetidos permitiu a interação das partículas do metal com espécies parcialmente reduzidas do suporte, favorecendo a ativação da carbonila e, por conseqüência, o processo de hidrogenação.

A adição de Sn aos catalisadores aumentou a conversão (31,4% e 29,5%, respectivamente para Pt-Sn e Pd-Sn) e causou um aumento na seletividade dos sistemas. O catalisador Pt-Sn/TiO<sub>2</sub> atingiu uma seletividade de 41,8% para o 1,6-hexanodiol. Podemos supor que os átomos metálicos ativam o hidrogênio molecular que, por sua vez, ataca o C do grupamento éster. A carbonila, por sua vez, é ativada por espécies SnO<sub>x</sub> que apresentam alta afinidade pelo oxigênio da carbonila. Assim, em sistemas monometálicos ocorre a formação de maiores quantidades de éster monometílico, enquanto que a presença de Sn promove a ativação do grupo carboxílico e a sua conversão aos produtos hidrogenados.

---

Os catalisadores suportados em carvão apresentaram conversões reduzidas e seletividades intermediárias para a formação de 1,6-hexanodiol, não confirmando a expectativa de elevada atividade em função da dispersão metálica. A adição de Sn praticamente não alterou o comportamento do sistema, enquanto a adição de K inibiu drasticamente a geração de produtos.

---



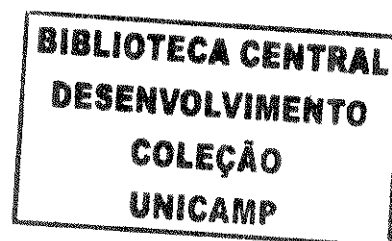
Capítulo 6



## Capítulo 6

### 6. Referências Bibliográficas

- [1] M. Toba, S. I. Tanka, S. I. Niwa, F. Mizukami, S. Koppány, L. Guezi, K. Y. Cheah and T. S. Tang, *Appl. Catal.*, 189 (1999) 243.
- [2] T. Turek, D. L. Trimm, N.W. Cant, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 36 (1994) 645.
- [3] J. E. Carnahan, T. A. Ford, W. F. Gresham, W. E. Grigsby and G. F. Hager, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3766.
- [4] H. S. Broadbent, G. C. Campbell, W. J. Bartley and J. H. Johnson, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1847.
- [5] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>a</sup>. Ed., Weinhein (1986), vol. A1 e A5.
- [6] M. J. Mendes, O. A. A. Santos, A. M. Silva and E. Jordão, *Appl. Catal.*, 217 (2001) 253.
- [7] C. M. M. Costa, E. Jordão, M. J. Mendes, O. A. A. Santos and F. B. Verduraz, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 66 (1999) 155.
- [8] A. B. Silva, E. Jordão, M. J. Mendes and P. Fouilloux, *Appl. Catal.*, 148 (1997) 253.
- [9] V. B. Lobão, J. N. Coupé, A. Abras, E. Jordão and M. J. Mendes, *Proc. 10th Congresso Brasileiro de Catálise.*, Salvador, 1999, Vol.1., p.78.
- [10] J. E. N. Coupé, E. Jordão, M. A. Fraga and M. J. Mendes, *Appl. Catal.*, 199 (2000) 45.
- [11] A. M. Silva, E. Jordão, M. A. Fraga and M. J. Mendes, *Appl. Catal.*, 241 (2003) 155.
- [12] S. M. Santos, A. M. Silva, E. Jordão and M. A. Fraga, *Catal. Commun.*, 5 (2004) 377.
- [13] A. M. Silva, S. M. Santos, E. Jordão and M. A. Fraga, *Proc. XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis, México, 5-11 Sept. (2004)*, P-299 .
- [14] H. Adkins, *Org. Reactions*, 8 (1984) 1.
- [15] R. Burch, *J.Catal.* 71 (1981) 348.
- [16] H. Lieske, J. Volter, *J. Catal.* 90 (1984) 96.
- [17] V. M. Deshpande, W. R. Patterson, C. S. Narasimhan, *J. Catal.* 121 (1990) 165
- [18] V. M. Deshpande, K. Ramnarayan, C. S. Narasimhan, *J. Catal.* 121 (1990) 174
- [19] B. Coq, A. Goursot, T. Tazi, F. Figuéras, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 1485.



- [20] A. Vázquez-Zavala, J. García-Gómez, A. Gómez-Cortés, *Appl. Surf. Science*, 136 (1998) 62.
- [21] P. Klusoň e L. Cervený, *Appl. Catalysis A: General*, 128 (1995) 13.
- [22] K. Y. Cheah, T. S. Tang, F. Mizukami, S. I. Niwa, M. Toba, Y. M. Choo, *JAOCS*, 69 (1992) 410.
- [23] T. S. Tang, K. Y. Cheah, F. Mizukami, S. I. Niwa, M. Toba, *JAO*, 71 (1994) 501.
- [24] K. Ishii, F. Mizukami, S. I. Niwa, M. Toba, H. Ushijima, T. Sato, *JAOCS*, 73 (1996) 465.
- [25] K. Tahara, E. Nagahara, Y. Itoi, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Massai, *Appl. Catal. A: General*, 154 (1997) 75.
- [26] Y. Pouilloux, F. Autin, C. Guimon, J. Barrault, *J. Catal.*, 176 (1998) 215.
- [27] O. A. A. Santos, “*Hidrogenação Seletiva do Ácido Oléico em Catalisadores de Rutênio*” – Tese do Doutorado – UNICAMP – Fevereiro (1999)
- [28] J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, “*Catálise Heterogênea*”, ed. Fundação Calouste, Lisboa (1987).
- [29] V., Ragaini, R., Giannantonio, P., Magni, L., Lucarelli, G., Leofanti, *J. Catal.* 146 (1994) 116-125.
- [30] P. Reyes, “*Quimisorción de gases en catalizadores*”, em “*2º Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalizadores e Adsorventes*”, D. Cardoso, M. H. Jordão e F. J. Machado (eds.), São Carlos (2001), 44-63.
- [31] G. Ertl, H. Knozinger e J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Germany: VHC, 2 (1997) 442.
- [32] I. Mills, T. Cvitas, K. Homann e K. Kuchitsu, “*Quantities, units and symbols in physical chemistry*”, Oxford: Blackwell Scientific Publications, (1993).
- [33] F. Rodríguez-Reinoso, em “*Introduction to Carbon Technologies*”, (Eds. H. Marsh, E. A. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso), Secretariado de Publicaciones, Universidad de Alicante, Espanha, (1997).
- [34] G. L., Haller, Resasco, D. E., *Adv. Catal.* 36 (1989) 173
- [35] R.T.K., Baker, *J. Catal.* 63 (1980) 523
- [36] L., Wang, G.W., Qiao, H. Q., Ye, K. H., Kuo, Y.X., *Chem*, “*Proc. 9<sup>th</sup> Internacional Congress on Catalysis*”, (Eds: M.J. Phillips, M. Ternan), 3 (1988) 1253
- [37] A. B., Silva, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas/SP (1995)



- [38] O.A.A., Santos, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas/SP (1999)
- [39] A. M., Silva, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas/SP (2004)
- [40] K. S. L., Sing, D. H., Everett, R. A. W., Haul, L., Moscou, R. A., Pierotti, J., Rouquerol, e T., Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [41] F., Delanay, Characterization of Heterogeneous Cat. Ed. Dekker, New York, 176 (1994).
- [42] M.A, Fraga, Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas/SP (2000)
- [43] F., Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159.
- [44] S. J., Tauster, S. C., Fung, R. L., Garten, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 170.
- [45] M.A., Fraga, E., Jordão, M.J., Mendes, M.M.A., Freitas, J.L., Faria, J.L., Figueiredo, J. *Catal.*, 209 (2002) 355.
- [46] P. H., Emmett, S., Brunauer, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 1553.
- [47] L. C. A., Bastos, G. M., Cruz, D. S., Cunha, , *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Bahia, setembro (1999).
- [48] J.A., Wang, A., Cuan, J., Salmones, N., Nava, S., Castillo, M., Morán-Pineda, F., Rojas, *Appl. Surf. Sci.* 230 (2004) 94.
- [49] M., Gurrath, T., Kuretzky, H. P., Boehm, L. B., Okhlopkova, A S., Lisitsyn, V. A., Likhobolov, *Carbon*, 38 (2000) 1241.
- [50] N. S. Resende, J.-G. Eon and M. Schmal, *J. Catal.* 183 (1999) 6.
- [51] S. Subramanian, *Platinum Metals Rev.*, 136 (1992) 98.
- [52] W., Lin, . L., LinZhu, Y. X., Xie, Y. C., Scheurell, K., Kemnitz, E., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 226 (2005) 263.
- [53] C-B, Wang, H-G, Lee, T-F, Yeh, S-N, Hsu, K-S, Chu, *Thermochimica Acta*, 401 (2003) 209.
- [54] J.Xu, K. Sun, L. Zhang, Y. Ren, X. Xu, *Catal. Communications*, 6 (2005) 462.
- [55] M., D'Arino, F., Pinna, G., Strukul, *Appl. Catal. B: Environ.*, 53 (2004) 161.
- [56] G. M., Pajonk, *Appl. Catal. A: General*, 202 (2000) 157.
- [57] A. Aurox, D. Sprinceana and A. Gervasini, *J. Catal.*, 195 (2000) 140.
- [58] M. Badlani and I. E. Wachs, *Catal. Lett.*, 75 (2001) 137.
- [59] W. Rachmady and M. A. Vannice, *J. Catal.*, 192 (2000) 322.
- [60] M. A. Vannice, *Catal. Today*, 12 (1992) 255.
- [61] W. Rachmady and M. A. Vannice, *J. Catal.*, 207 (2002) 317.

- 
- [62] S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 389.
- [63] Y. Li, Y. Fan, H. Yang, B. Xu, L. Feng, M. Yang, Y. Chen, *Chem. Physicas Letters*, 372 (2003) 160.
- [64] R. L., Augustine, *Heterogeneous Catalysis for the Organic Chemist*, Marcel Dekker, Inc., 1996.
- [65] M. A., Vannice, *J. Mol. Catal.*, 59 (1990) 165.
- [66] S. M. Jung, E. Gordan, S.Y.Jung, K.Park, J.U.Choi, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 198 (2003) 297.
- [67] A. Dandekar, M. A. Vannice, *J. Catal.* 183 (1999) 344.
- [68] J., Massardier, J. C., Bertolini, P., Ruiz, P., Delichère, *J. Catal.*, 112 (1988) 21.
- [69] Y. H., Park, G. L., Price, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 469.
- [70] R. P., Bansal, J., Donet, H. F., Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [71] P., Gallezot, D., Richard, *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 40 (1998) 81.