

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**“A HIDROGENAÇÃO DO ADIPATO DE DIMETILA
UTILIZANDO CATALISADORES SUPOSTADOS EM
ARGILAS PILARIZADAS”**

Candidata: Flávia Camargo Alves Figueiredo

Orientadora: Prof^a Dra Elizabete Jordão

Co-Orientador: Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
Como parte dos requisitos exigidos
para A obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

Campinas - São Paulo – Brasil

Fevereiro - 2009

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

F469h Figueiredo, Flávia Camargo Alves
A hidrogenação do adipato de dimetila utilizando catalisadores suportados em argilas pilarizadas / Flávia Camargo Alves Figueiredo. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Elizabete Jordão, Wagner Alves Carvalho.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogenação. 2. Catalisadores de platina. 3. Catalisadores de paládio. 4. Catalisadores. 5. Suportes de catalisadores. I. Jordão, Elizabete. II. Carvalho, Wagner Alves. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Hydrogenation of dimethyl adipate at presence of pillared clay based catalysts

Palavras-chave em Inglês: Hydrogenation, Platinum catalysts, Palladium catalysts, Catalysts, Catalyst support

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

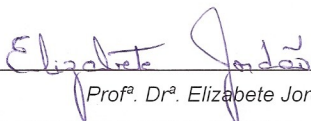
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Pedro Augusto Arroyo, Dalmo Mandelli, Renato Sprung, Elias Basile Tambourgi

Data da defesa: 13/02/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

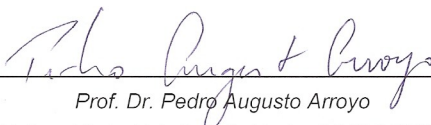
Tese de Doutorado, defendida por Flávia Camargo Alves Figueiredo e aprovada em 13 de Fevereiro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:




Prof.^a. Dr.^a. Elizabeth Jordão
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)



Prof. Dr. Wagner Alves Carvalho
Universidade Federal do ABC (CCNH/UFABC)



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM)



Prof. Dr. Dalmo Mandelli
Pontifícia Universidade Católica de Campinas (PUC-Campinas)

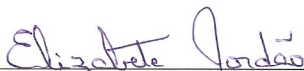


Prof. Dr. Renato Sprung
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Flávia Camargo Alves Figueiredo e aprovada pela banca examinadora em 13 de Fevereiro de 2009.



Prof.^a Dr.^a Elizabeth Jordão
Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP)
Orientadora

*À DEUS,
Aos meus pais, irmão, filho e enteados,
Ao meu Marido... 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 Pedro Augusto Arroyo, Prof. Dr. Dalmo Mandelli, Prof. Dr. Renato Sprung e Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi.

As técnicas do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração, Andréa, Laís e Kelly, pelo apoio técnico, nas análises de BET, quimissorção, MEV e DRX.

Ao professor Richard Landers e a Rita Vinhas do Instituto de Física da Unicamp, pelas realizações das análises de XPS.

Aos funcionários Alexandre, Daniel, Juliano e Valkíria, por toda assistência técnica prestada durante esses anos, os quais foram essências para a conclusão deste trabalho.

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

À Luciana, Grasiela e ao Henrique, químicos do laboratório da PUC-Campinas e também à Mara, química do laboratório LDPC-FEQ, pelo auxílio diário e pela amizade.

Aos amigos do laboratório: Priscila, Márcio, Cristiane, Rafael, Flávia, Juliane, Carol, Cris e Michael, pela amizade, valiosa ajuda, apoio e dedicação no decorrer deste trabalho.

À todos meus amigos que sempre estiveram presentes em meus pensamentos e no decorrer do desenvolvimento deste trabalho. Em especial, à Juliana Pallone, Pedro Fadini, Francine, Elia e Dr. André.

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

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

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsas de estudos.

À UNICAMP, pela oportunidade de realizar este curso.

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

“A história tem demonstrado que os mais notáveis vencedores normalmente encontraram obstáculos dolorosos antes de triunfarem. Venceram porque se negaram a serem desencorajados por suas derrotas.”

B.C.Forbes

Resumo

RESUMO

Vários métodos de síntese das argilas pilarizadas foram testados. Obtivemos os materiais pilarizados com alumínio em condições distintas: suspensões diluídas (Al-PILC 02), suspensões concentradas (Al-PILC 03), soluções pilarizantes concentradas (Al-PILC 04) e o uso de microondas no processo de envelhecimento (Al-PILC 05). Este último demonstrou ser o processo mais adequado, já que permitiu a obtenção da argila pilarizada em maior quantidade e menor tempo de síntese. As argilas pilarizadas apresentaram um significativo aumento na área superficial, principalmente relacionada aos microporos, e uma elevada capacidade de dispersão dos metais ativos platina e paládio. A exceção é o rutênio, que manteve a baixa dispersão já observada em outros suportes utilizados. A acidez dos suportes e catalisadores foi avaliada por diferentes técnicas, indicando que os materiais apresentam acidez de Brønsted e de Lewis. Esta acidez pode ser efetivamente reduzida por tratamento dos sólidos com bário, enquanto um tratamento com lítio se mostrou ineficaz. Os testes catalíticos de hidrogenação do adipato de dimetila demonstraram que todos os sistemas estudados apresentam uma elevada conversão, tipicamente superior a 95%, atribuída a uma atividade do suporte. Nos catalisadores monometálicos os valores de seletividade permanecem reduzidos. A redução da acidez, promovida por um tratamento com bário, é de fundamental importância. Os catalisadores tratados com bário reduziram em até 45% a formação de produtos indesejáveis. Os catalisadores bimetálicos Ru-Sn permitiram a obtenção de produtos em elevadas concentrações como, por exemplo, o ácido capróico, que atingiu a concentração de 120 mmol/L após 3 h de reação. A avaliação da distribuição de produtos nestas reações permitiu a proposição de rotas para a formação dos diversos produtos obtidos. Nesta proposição são identificadas as rotas favorecidas pela acidez do catalisador e pela presença de catalisadores bimetálicos, indicando que é possível direcionar o processo catalítico para certos produtos em função do controle de algumas propriedades do catalisador.

Abstract

ABSTRACT

Several methods of synthesis of pillared clays were tested. We were able to obtain aluminum pillared clays in different conditions: diluted suspensions (Al-PILC 02), concentrated suspensions (Al-PILC 03), concentrated pillaring solutions (Al-PILC 04) and microwave assisted aging (Al-PILC 05). The latter proved to be the most appropriate process, since it allowed obtaining pillared clay in greater quantities and less time. Pillared clays showed a significant increase in surface area mainly that related to micropores and a high degree of dispersion of active metals, platinum and palladium. The exception is ruthenium, which has maintained the low dispersion observed in other support tested. The acidity of the supports and catalysts was evaluated by different techniques, indicating that these materials exhibit Brønsted and Lewis sites. This acidity can be effectively reduced by the solid treatment with barium, while lithium was ineffective. Dimethyl adipate catalytic hydrogenation showed that all systems studied promoted a high conversion, typically higher than 95%, attributed to support activity. Monometallic catalysts maintain lower selectivity values. The reduction of acidity, promoted by a barium treatment, is fundamental in order to enhance the selectivity. The catalysts treated with barium reduced by 45% the formation of by-products. Ru-Sn bimetallic catalysts allow the formation of main products in high concentrations, for example, caproic acid, which reached a concentration of 120 mmol/L after 3 h reaction time. The evaluation of the products distribution in these reactions led to the proposed route for the formation of various products. It was identified routes favored by the solids acidity and by the presence of bimetallic catalysts, indicating that it is possible to promote the catalytic process in order to obtain certain products depending on the control of some properties of the catalyst.

SUMÁRIO

Resumo	x
Abstract	xii
Sumário	xiii
Índice de Tabelas	xvii
Índice de Figuras	xxi
Capítulo 01 - Introdução	3
Capítulo 02 - Revisão Bibliográfica	9
2.1 - Mineralogia de Argilas	9
2.2 - Esmectitas	11
2.3 - Argilas Pilarizadas	15
2.4 - Acidez Superficial de argilas: Sítios de Brønsted e de Lewis	21
2.5 - Argilas como Catalisadores	28
2.6 - Reações de Hidrogenação e Seletividade de Forma em Argilas Pilarizadas	31
2.7 - Hidrogenação de Ésteres	32
2.7.1 - Catalisadores Monometálicos	33
2.7.2 - Efeito do Aditivo	34
Capítulo 03 - Metodologia	49
3.1. Pilarização da Argila	49
3.1.1 Pilarização com Alumínio	51
3.1.2 Pilarização com Estanho	52
3.2 Preparação dos Catalisadores	53

3.2.1 Catalisadores Suportados em Al-PILC	53
3.2.2 Catalisadores Suportados em Sn-PILC	54
3.2.3 Modificação dos Catalisadores	54
3.2.4 Calcinação	55
3.1.4 Redução	56
3.2. Caracterizações	56
3.2.1. Área superficial específica - BET	56
3.2.2. Quimissorção	59
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	63
3.2.4. Redução à Temperatura Programada - TPR	65
3.2.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X – XPS	67
3.2.6. Difração de Raios X – DRX	70
3.2.7. Análise Térmica – TGA e DSC	72
3.2.8. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) de piridina adsorvida	74
3.2.9. Dessorção de Piridina a Temperatura Programada - TPD	76
3.2.10. Ponto de Carga Zero – PZC	77
3.2.11. Capacidade de troca catiônica - CTC	78
3.3. Testes Catalíticos	80
3.3.1. Descrição do Equipamento Experimental	81
3.3.2. Ensaio Catalítico	82
3.4. Análise Cromatográfica	83
3.5. Expressões utilizadas na Avaliação dos Resultados	85
Capítulo 04 – Preparação dos Catalisadores	89
4.1 Montmorilonita NT25	89
4.2 Argilas pilarizadas	94
4.2.1 Difração de Raios X	95
4.2.2 Capacidade de Troca Catiônica	102
4.2.3. Adsorção de Nitrogênio	109
4.2.4. Análise Termogravimétrica – TGA e DSC	117
4.2.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X - XPS	123

4.2.5.1 Platina	123
4.2.5.2 Paládio	126
4.2.5.3 Rutênio	128
4.2.5.4 Rutênio/Estanho	129
4.2.6. Quimissorção	131
4.2.7. Redução à Temperatura Programada – TPR	132
4.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	137
4.2.9. Acidez	142
4.3. Catalisadores Monometálicos e Bimetálicos Modificados	144
Capítulo 05 – Desempenho Catalítico	155
5.1. Desempenho dos Sistemas Catalíticos Monometálicos Suportados em Al-PILC	159
5.2 Desempenho dos Sistemas Catalíticos Monometálicos Modificados	165
5.3 Desempenho dos Sistemas Catalíticos Bimetálicos	167
5.4 Desempenho do Sistema Catalítico Ru-Sn/Al-PILC com outros substratos	170
5.5 Desempenho do Sistema Catalítico Ru-Sn/Al-PILC 05	173
5.6 Rotas de Formação dos Produtos	174
Capítulo 06 – Conclusões	185
Capítulo 07 – Referências Bibliográficas	189

ÍNDICE DE TABELAS

2.1: Fórmulas estruturais para alguns filossilicatos 2:1 dioctaédricos e trioctaédricos. Os cátions ocupando sítios octaédricos estão representados entre colchetes enquanto entre parênteses estão os cátions em sítios tetraédricos.	12
2.2: Cátions precursores usados em argilas pilarizadas e a resultante separação interlaminar.	17
2.3: Nomenclatura e atribuição das bandas da piridina, segundo Turkevich.	26
2.4: atribuições dos diversos tipos de interação da piridina com os sítios ácidos.	27
2.5: Reações químicas catalisadas por argilas pilarizadas.	29
3.1: Condições empregadas nos testes catalíticos.	80
3.2: Equações das retas e coeficientes de correlação das curvas analíticas.	85
4.1: Propriedades indicadas pelo fornecedor e obtidas para a NT25.	89
4.2: Capacidade de troca catiônica das argilas de acordo com o método de Kjeldahl (a) e pelo complexo de cobre (b).	107
4.3: Propriedades físico-químicas das argilas in natura e pilarizadas com alumínio.	108
4.4: Área e volume de poros dos materiais pilarizados.	111
4.5: Perdas de massa e massas residuais das argilas in natura e modificadas (valores em %).	119
4.6: Energias de ligação e espécies correspondentes de Pt para o catalisador Pt/Al-PILC 01.	123
4.7: Energias de ligação e espécies correspondentes de Pt para o catalisador Pt/Al-PILC 01C.	123
4.8: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes nos catalisadores	124

contendo platina. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.	
4.9: Energias de ligação e espécies correspondentes de Pd para o catalisador Pd/Al-PILC 01.	126
4.10: Energias de ligação e espécies correspondentes de Pd para o catalisador Pd/Al-PILC 01C.	127
4.11: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes nos catalisadores contendo paládio. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.	127
4.12: Energias de ligação e espécies correspondentes de Ru para o catalisador Ru/Al-PILC 01.	128
4.13: Energias de ligação e espécies correspondentes de Ru para o catalisador Ru/Al-PILC 01C.	128
4.14: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes nos catalisadores contendo rutênio. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.	129
4.15: Energias de ligação e espécies correspondentes de Ru e de Sn para o catalisador Ru-Sn/Al-PILC 01.	130
4.16: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes no catalisador bimetálico Ru-Sn. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.	130
4.17: Dispersão, tamanho de partículas e área metálica dos catalisadores.	131
4.18: Consumo de H ₂ dos catalisadores (não calcinados e calcinados) contendo os metais Pt, Pd ou Ru suportados em Al-PILC.	137
4.19: Composição química (%) dos catalisadores.	142
4.20: Energias de ligação e espécies correspondentes de Pt e de Ba para o catalisador Pt/Al-PILC 01Ba.	148
4.21: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes no catalisador Pt/Al-PILC 01Ba. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.	148

4.22: Área e volume de poros dos materiais pilarizados (originais e modificados).	150
4.23: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes nos catalisadores bimetálicos Ru-Sn modificados com Ba ou Li. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.	151
5.1: Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Pt, Pd ou Ru/Al-PILC 01.	160
5.2: Concentração de produtos da hidrogenação do adipato de dimetila catalisada pelos catalisadores monometálicos modificados ou não com Ba.	167
5.3: Concentração de produtos da hidrogenação do adipato de dimetila catalisada pelos catalisadores bimetálicos modificados ou não.	170
5.4: Sub-produtos da hidrogenação do adipato de dimetila, identificados na espectrometria de massas.	176

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1: Arranjo de átomos na cela unitária de uma pirofilita.	11
2.2: Diagrama da estrutura da montmorilonita.	13
2.3: Representação esquemática da formação de uma argila pilarizada.	16
2.4: Representação do poliedro e da posição dos átomos no íon de Keggin.	19
2.5: Estrutura da montmorilonita intercalada com íons de Keggin.	20
2.6: Esquema de hidrogenação de ésteres.	32
2.7: Modelos representativos da superfície RuSnB com diferentes conteúdos de Sn: (1) $\text{Sn/Ru} < 4$; (2) $4 < \text{Sn/Ru} < 5,5$ e (3) $\text{Sn/Ru} > 5,5$.	41
2.8: Esquema reacional para a formação dos produtos de hidrogenação.	45
3.1: Esquema analítico para análise da composição química das amostras por EAA e FRX.	50
3.2: Equipamento usado para tratamento térmico.	55
3.3: Equipamento usado para análise de área superficial específica e quimissorção.	58
3.4: Tipos de isotermas de adsorção.	61
3.5: Equipamento usado para análise de microscopia.	65
3.6: Sistema para redução à temperatura programada -RTP.	67
3.7: Equipamento usado para análise de XPS.	69
3.8: Equipamento usado para análise de DRX.	72
3.9: Equipamento usado para análises térmicas.	74
3.10: Equipamento usado para análise de FTIR.	76
3.11: Isoterma de carga superficial de um sólido.	77
3.12: Equipamento usado para análise de nitrogênio pelo método	80

Kjeldahl.	
3.13: Equipamento empregado nos testes catalíticos.	81
3.14: Cromatograma típico dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila.	84
4.1: Difração de raios X de NT25. M = montmorilonita, Q = quartzo, C = caulinta, cr = cristobalita.	92
4.2: Difratoogramas de NT25 obtidos a partir de lâminas orientada (OR), glicolada (GL) e aquecida (AQ).	93
4.3: Difratoograma de NT25 na região da reflexão (060).	94
4.4: Difratoograma de Al-PILC (Fluka).	95
4.5: Difração de raios X de Al-PILC 02.	96
4.6: Difração de raios X de Al-PILC 03.	98
4.7: Difração de raios X de Al-PILC 04.	99
4.8: Difração de raios X de Al-PILC 05.	99
4.9: Difração de raios X de Sn-PILC 01 (esquerda) e Sn-PILC 03 (direita).	101
4.10: Curva de afinidade de prótons (esquerda) e isoterma de carga superficial (direita) de NT25.	103
4.11: Carga nos grupos silanol e aluminol em função do pH.	104
4.12: Curva de afinidade de prótons (esquerda) e isoterma de carga superficial (direita) de NT25 pilarizada com alumínio, Al-PILC 05.	105
4.13: Curva de afinidade de prótons (esquerda) e isoterma de carga superficial (direita) de Al-PILC (Fluka).	105
4.14: Isotermas de adsorção (+) e dessorção (o) de N ₂ para Al-PILC (a), Pt/Al-PILC 01 (b) e Pt/Al-PILC 01C (c).	110
4.15: Gráfico t e isoterma de adsorção da amostra Al-PILC.	113
4.16: Gráfico t e isoterma de adsorção da amostra Pd/Al-PILC 01.	113
4.17: Gráfico t e isoterma de adsorção da amostra Pd/Al-PILC 01C.	113
4.18: Distribuição cumulativa de mesoporos das amostras Al-PILC (a), Pd/Al-PILC 01 (b) e Pd/Al-PILC 01C (c).	114
4.19: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para NT-25 (esquerda) e Sn-PILC 01 (direita).	115

4.20: Gráfico t das amostras NT-25 (esquerda) e Sn-PILC 01 (direita).	116
4.21: Distribuição cumulativa de mesoporos das amostras NT-25 (esquerda) e Sn-PILC 01 (direita).	116
4.22: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada), obtidas sob fluxo de ar sintético, da amostra de NT25.	117
4.23: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada), obtidas sob fluxo de ar sintético, da amostra de Al-PILC.	118
4.24: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada), obtidas sob fluxo de ar sintético (direita), da amostra de Al-PILC 05.	118
4.25: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada), obtidas sob fluxo de ar sintético, dos precursores metálicos puros.	120
4.26: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada) obtidas sob fluxo de ar sintético, de Pt/Al-PILC 01 (esquerda) e Pt/Al-PILC 01C (direita).	121
4.27: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada) obtidas sob fluxo de ar sintético, de Pd/Al-PILC 01 (esquerda) e Pd/Al-PILC 01C (direita).	122
4.28: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada) obtidas sob fluxo de ar sintético, de Ru/Al-PILC 01 (esquerda) e Ru/Al-PILC 01C (direita).	122
4.29: Espectros XPS de alta resolução da Pt 4f nos catalisadores Pt/Al-PILC 01 (esquerda) e Pt/Al-PILC 01C (direita).	124
4.30: Espectros XPS de alta resolução de Pd 3d nos catalisadores Pd/Al-PILC 01 (esquerda) e Pd/Al-PILC 01C (direita).	127
4.31: Espectros XPS de alta resolução de Ru 3p nos catalisadores Ru/Al-PILC 01 (esquerda) e Ru/Al-PILC 01C (direita).	129
4.32: Espectros XPS de alta resolução de C 1s + Ru 3d (esquerda) e Sn 3d (direita) no catalisadore Ru-Sn/Al-PILC 01.	130
4.33: Perfis de TPR dos catalisadores Pt/Al-PILC 01.	133
4.34: Perfis de TPR dos catalisadores Pd/Al-PILC 01 em condição isotérmica: não calcinado (esquerda) e calcinado (direita).	135

4.35: Perfis de TPR dos catalisadores Ru/Al-PILC 01.	136
4.36: Micrografia de Al-PILC.	138
4.37: Micrografia de NT-25.	139
4.38: Micrografia de Al-PILC 05.	139
4.39: Micrografia de Pt/Al-PILC01.	140
4.40: Micrografia de Pd/Al-PILC01.	140
4.41: Micrografia de Ru/Al-PILC01.	141
4.42: Micrografia de Pt/Al-PILC01C.	141
4.43: espectros de FTIR das amostras de Pt/Al-PILC não calcinada (esquerda) e calcinada (direita) impregnadas com piridina, após tratamento a 1) temperatura ambiente, 2) 100°C, 3) 200°C, 4) 300°C, 5) 400°C, 6) 500°C e 7) 600°C.	143
4.44: espectros de FTIR das amostras de Pt/Al-PILC 01 (esquerda), Pt/Al-PILC 01Ba (centro) e Pt/Al-PILC 01Li (direita) impregnadas com piridina, após tratamento a temperatura ambiente.	146
4.45: número de sítios ácidos por nm ² de área superficial das amostras impregnadas com piridina, após tratamento a diversas temperaturas: Pt/Al-PILC (o), Pt/Al-PILC Li (▲) e Pt/Al-PILC Ba (■).	147
4.46: Micrografia de Pt/Al-PILC01Ba.	147
4.47: Espectros XPS de alta resolução de Al 2p + Pt 4f _{7/2} (esquerda) e Ba 3d _{5/2} (direita) no catalisadore Pt/Al-PILC 01Ba.	148
4.48: Dispersão metálica em Ru/Al-PILC01Li (Al = azul, Ru = vermelho).	149
5.1. Principais produtos formados a partir da hidrogenação do adipato de dimetila	155
5.2: Consumo de adipato em sistema não catalisado.	156
5.3: Produtos obtidos no meio reacional não catalisado.	157
5.4: Consumo de adipato em sistemas: não catalisado (●) e catalisado pelo suporte Al-PILC (■).	157
5.5: Produtos obtidos no meio reacional, na presença de Al-PILC.	158
5.6: Consumo de adipato em sistemas catalisados por Pt, Pd ou Ru/Al-PILC 01.	159

5.7: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/Al-PILC 01.	160
5.8: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd/Al-PILC 01.	161
5.9: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/Al-PILC 01.	161
5.10: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/Al-PILC 01C.	164
5.11: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/Al-PILC 01Ba.	165
5.12: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd/Al-PILC 01Ba.	166
5.13: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/Al-PILC 01Ba.	166
5.14: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 01.	168
5.15: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 01 Ba.	169
5.16: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 01, tendo como substrato a ϵ -caprolactona.	171
5.17: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 01, tendo como substrato o 1,6-hexanodiol.	172
5.18: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 01, tendo como substrato o éster monometílico do ácido adípico.	172
5.19: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 05.	173
5.20: Mecanismo para hidrogenação da carbonila por um catalisador metálico suportado em um sólido com sítios ácidos. Adaptado de Mendes <i>et al.</i> (2001).	174
5.21: Mecanismo de hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos, segundo Deshpande <i>et al.</i> (1990).	175
5.22: Mecanismo de hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos, segundo Pouilloux <i>et al.</i> (1998).	175
5.23: Mecanismo proposto por Singh <i>et al.</i> (2004) para a reação de dióis com piranos.	180
5.24: Esquema reacional para a formação dos produtos de hidrogenação.	181

1. INTRODUÇÃO

Sob condições de hidrogenação, os ésteres derivados dos ácidos dicarboxílicos podem ser transformados em diversos produtos. 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 inúmeros produtos tais como álcoois, dentre estes os dióis, ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, éteres cíclicos e hidrocarbonetos. Dada a complexidade das reações de ésteres e de ácidos dicarboxílicos de uma forma geral é imprescindível o desenvolvimento de catalisadores seletivos e, neste contexto, a catálise heterogênea é uma alternativa bastante promissora.

Catalisadores heterogêneos podem ser obtidos por imobilização da espécie ativa em suportes sólidos. Estes catalisadores suportados consistem na deposição de uma ou mais espécies cataliticamente ativas sobre um suporte com elevada área superficial. Isto permite que os componentes ativos estejam altamente dispersos e estáveis em relação a tratamentos térmicos, evitando a formação de oligômeros das espécies oxo-metal, normalmente inativos. Além disso, o processo possibilita a recuperação e a reciclagem destes catalisadores. Os suportes mais utilizados têm sido alumina, sílica, zeólitas, aluminossilicatos e carvão ativo. O uso de aluminossilicatos, como os argilominerais, possibilita o isolamento de íons de metais redox em uma matriz inorgânica com estabilidades química e térmica adequadas. Além disso, as propriedades do catalisador (diâmetro de poros, hidrofobicidade, acidez, etc.) podem ser modificadas de modo a alterar a reatividade frente a diferentes substratos.

As argilas podem ser utilizadas como catalisadores em processos industriais de craqueamento de petróleo. Entretanto, somente a superfície externa do material é ativa na catálise, uma vez que moléculas volumosas não podem

penetrar entre as suas camadas. Além disso, o caráter hidrofílico das camadas não permite o acesso de moléculas apolares, mesmo com dimensões reduzidas. Na tentativa de se obter materiais estáveis termicamente e com uma maior distância interlamelar, as argilas têm sido submetidas à intercalação de cátions que agem como pilares, mantendo as camadas de silicato separadas mesmo na ausência de solventes. A formação dos pilares entre as camadas da argila evita a agregação de clusters de óxidos metálicos, mantendo-os presos à estrutura sob a forma de pilares e produzindo uma fase metálica com elevada dispersão.

Tendo como fundamento uma extensa série de pesquisas abordando reações de hidrogenação catalíticas de compostos polifuncionais realizadas no laboratório LDPC - FEQ - UNICAMP, decidiu-se neste trabalho por investigar a influência do uso de argilas pilarizadas impregnadas com metais ativos e promotores, como catalisadores na hidrogenação do adipato de dimetila.

No Capítulo 2 é apresentada uma Revisão Bibliográfica, abordando os fundamentos sobre os argilominerais e a sua conversão em argilas pilarizadas, bem como a sua aplicação como suporte para catalisadores. Também são apresentadas informações da literatura sobre a conversão catalítica de ésteres e a influência dos metais ativos e dos promotores neste processo. No Capítulo 3 são descritas as técnicas experimentais utilizadas na síntese, na caracterização e nos testes catalíticos dos catalisadores empregados neste estudo.

O estudo compreende as seguintes avaliações:

- A síntese e caracterização de catalisadores contendo metais ativos e promotores suportados em argilas pilarizadas. A caracterização destes materiais, bem como dos sólidos modificados para redução de acidez, é apresentada no Capítulo 4.
 - O uso de sistemas catalíticos contendo Pt, Pd ou Ru impregnados em argilas pilarizadas na reação, com o intuito de verificar a influência do suporte, do metal ativo e do promotor (Sn) na reação de hidrogenação do adipato de dimetila. Estes resultados são apresentados no Capítulo 5.
-

Na caracterização físico-química destes sistemas catalíticos, para um melhor esclarecimento e detalhamento das interações entre os metais ativos, o promotor e o suporte, foram empregadas técnicas como: XRD (Difração de Raios X), Adsorção de nitrogênio, AAS (Espectrofotometria de Absorção Atômica), TGA e DSC (Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura), Quimissorção de H₂, TPR (redução à temperatura programada), SEM (Microscopia Eletrônica de Varredura), XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X), Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) de piridina adsorvida, TPD (Dessorção de Piridina a Temperatura Programada) e outras caracterizações indicadas no Capítulo 3.

Ainda no Capítulo 5 foram apresentadas algumas considerações a respeito do mecanismo da reação e das rotas de obtenção dos produtos. Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões desse estudo.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Mineralogia de Argilas

Os argilominerais fazem parte da grande família dos filossilicatos e estão entre os minerais mais abundantes da superfície da Terra, sendo geralmente encontrados na forma de depósitos mineralogicamente puros. As principais aplicações desses materiais são como constituintes de cerâmicas, adsorventes industriais, trocadores de íons e catalisadores (COELHO, 2007a). Devido ao pequeno tamanho de suas partículas ($< 2 \mu\text{m}$) e ao poder de intercalação, alguns argilominerais apresentam uma elevada área superficial interlamelar, útil em processos de adsorção e catálise (PINNAVAIA, 1983). Além disso, muitos espécimes exibem propriedades catalíticas, especialmente após serem submetidos a pequenas modificações na sua composição ou estrutura. O uso de argilominerais em catálise possibilita o isolamento de íons de metais redox em uma matriz inorgânica com boa estabilidade (SHELDON, 1994). Além disso, as propriedades do catalisador (diâmetro de poros, hidrofobicidade, etc.) podem ser modificadas de modo a alterar a reatividade frente a diferentes substratos.

O termo “argila” apresenta diferentes significados, conforme a área de aplicação do material. Por exemplo, nas ciências do solo, o termo é normalmente utilizado para identificar a fração de solo com diâmetro equivalente inferior a $2 \mu\text{m}$. Portanto, esta fração argilosa do solo compreende outros minerais como o quartzo, desde que o tamanho de suas partículas seja inferior a $2 \mu\text{m}$ (VAN OLPHEN, 1977). Neste trabalho, assim como na quase totalidade dos trabalhos relacionados à química de colóides e argilas, o termo “argila” é aplicado ao material cristalino finamente dividido, cuja estrutura corresponde à dos filossilicatos: arranjos bidimensionais de tetraedros de silício-oxigênio e octaedros de alumínio- ou magnésio-oxigênio-hidroxilas. Nas folhas de silício-oxigênio, os átomos de silício estão coordenados a quatro átomos de oxigênio, estando estes dispostos nos vértices de um tetraedro regular contendo o silício na posição central. Na folha, três

dos quatro oxigênios do tetraedro estão compartilhados com tetraedros vizinhos. Nas folhas contendo Al- ou Mg-O-OH, os átomos de alumínio e magnésio estão coordenados com seis átomos de oxigênio ou grupos hidroxila, dispostos nos vértices de um octaedro. De maneira semelhante, temos o compartilhamento de oxigênios entre os octaedros. A simetria análoga e as dimensões quase idênticas nas folhas tetraédrica e octaédrica permitem o compartilhamento de oxigênios entre elas, formando camadas ou lâminas. A combinação entre uma folha octaédrica central com duas folhas tetraédricas laterais dá origem aos minerais do tipo 2:1, como a pirofilita e a montmorilonita. Um esquema da distribuição de átomos na cela unitária de uma camada 2:1 é mostrada na Figura 2.1.

Nesta figura temos as seguintes informações: a fórmula e a massa de uma cela unitária, as distâncias entre os planos de átomos, as dimensões da cela unitária ($a_0 \sim 5,15 \text{ \AA}$, $b_0 \sim 8,9 \text{ \AA}$). A distância c é identificada como plano d_{001} , ou espaçamento basal, e corresponde à distância entre um certo plano de uma camada e o plano correspondente na próxima camada. Esta distância, determinada por raios X, permite distinguir entre as argilas do tipo 1:1 e do tipo 2:1. No primeiro tipo, c varia de 7,1 a 7,2 \AA , enquanto no segundo é de pelo menos 9,2 \AA . Na Figura 2.1, as colunas da direita correspondem às valências positivas e negativas dos átomos presentes. Sendo a somatória de cargas positivas e negativas igual a zero, temos representado o mineral pirofilita, no qual todas as valências estão saturadas. Como neste mineral duas das três possíveis posições octaédricas estão ocupadas por Al(III), esta estrutura é chamada dioctaédrica. Se as três posições estivessem ocupadas por átomos de Mg(II), teríamos o mineral neutro trioctaédrico talco.

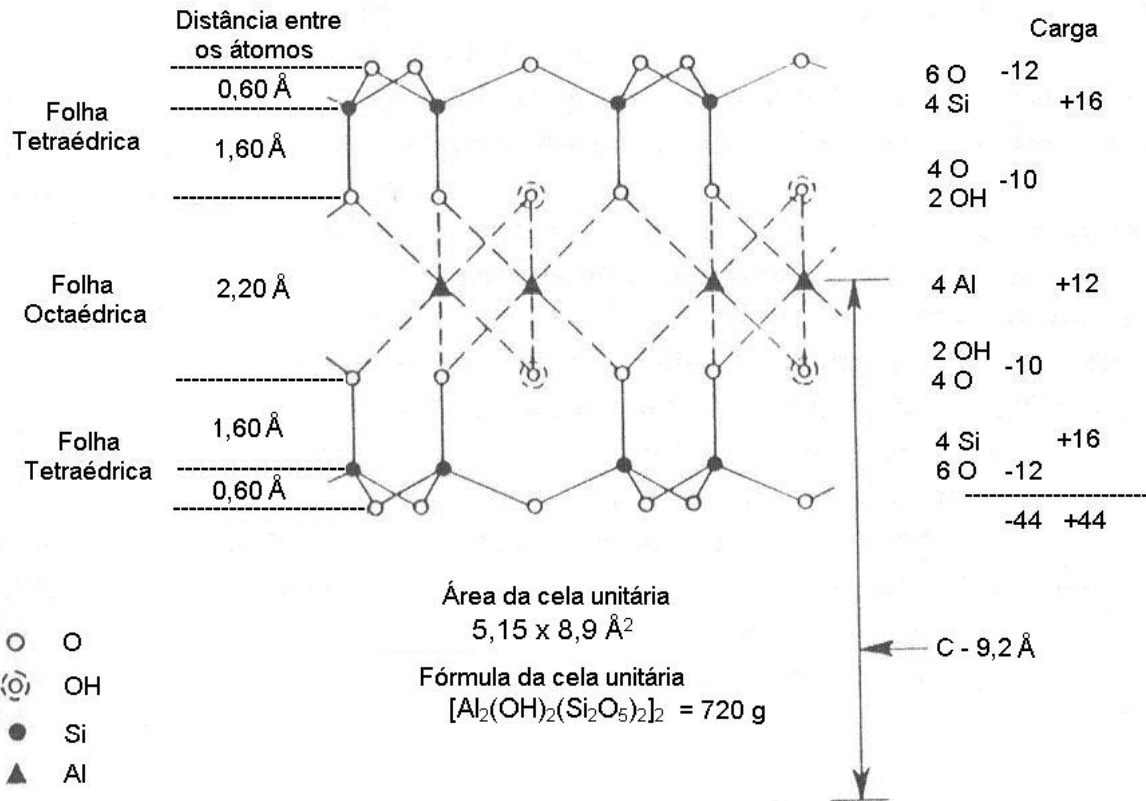


Figura 2.1: Arranjo de átomos na cela unitária de uma pirofilita (VAN OLPHEN, 1977).

Nos minerais neutros, a força de coesão entre as camadas são relacionadas a atrações fracas, do tipo van der Waals (GIESE, 1975). O mesmo não ocorre em minerais nos quais houve a substituição de átomos originalmente presentes na cela unitária por outros com diferentes valências, onde temos interações eletrostáticas. Este é o caso da montmorilonita.

2.2 Esmectitas

Dentre os filossilicatos, as esmectitas são de especial interesse na obtenção de catalisadores. As esmectitas possuem estruturas lamelares nas quais as camadas constituídas de oxianions são separadas por camadas de cátions hidratados. Nas camadas temos a folha central de sítios octaédricos (M(O,OH)₆ onde M é tipicamente Al, Mg, Fe, Na, Li, etc.) ladeada por duas folhas de sítios tetraédricos (SiO₄ ou, ocasionalmente, (Si,Al)O₄), o que diferencia as esmectitas de outras argilas como a

caulinita, onde a proporção entre folhas octaédricas e tetraédricas é de apenas 1:1. (PINNAVAIA, 1983) e (THOMAS, 1988).

Os membros do grupo das esmectitas (montmorilonita, nontronita, beidellita, saponita, hectorita e sauconita) podem ser distinguidos pelo tipo e localização dos cátions na estrutura. Em uma cela unitária formada por 20 oxigênios e 4 grupos hidroxila, há 8 sítios tetraédricos e 6 octaédricos. Quando dois terços dos sítios octaédricos são ocupados por cátions, o mineral é classificado como um filossilicato dioctaédrico 2:1. Um filossilicato trioctaédrico 2:1 teria todos os sítios octaédricos ocupados por cátions. A Tabela 2.1 exemplifica esta classificação (PINNAVAIA, 1983).

A substituição por cátions de baixa valência (p. ex. Mg^{2+} ou Li^+ nos sítios octaédricos e Al^{3+} ou Fe^{3+} nos sítios tetraédricos) confere cargas negativas à estrutura, que devem ser balanceadas por cátions interlaminares, geralmente Na^+ ou Ca^{2+} nas argilas naturais. No caso particular da montmorilonita (Figura 2.2) as cargas são originadas pela substituição de Al^{3+} octaédrico por Mg^{2+} .

Tabela 2.1: Fórmulas estruturais para alguns filossilicatos 2:1 dioctaédricos e trioctaédricos. Os cátions ocupando sítios octaédricos estão representados entre colchetes enquanto entre parênteses estão os cátions em sítios tetraédricos (PINNAVAIA, 1983).

Grupo mineral	Dioctaédricos	Trioctaédricos
Pirofilita - Talco	Pirofilita $[Al_4](Si_8)O_{20}(OH)_4$	Talco $[Mg_6](Si_8)O_{20}(OH)_4$
Esmectitas	Montmorilonita $M_{x/n}^{n+} [Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4 \cdot yH_2O$	Hectorita $M_{x/n}^{n+} [Mg_{6-x}Li_x](Si_8)O_{20}(OH,F)_4 \cdot yH_2O$
	Beidellita $M_{x/n}^{n+} [Al_4](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4 \cdot yH_2O$	Saponita $M_{x/n}^{n+} [Mg_6](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4 \cdot yH_2O$
	Nontronita $M_{x/n}^{n+} [Fe_4](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4 \cdot yH_2O$	Sauconita $Na_{0,3}Zn_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Micas	Muscovita $K_2[Al_4](Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$	Flogopita $K_2[Mg_6](Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$

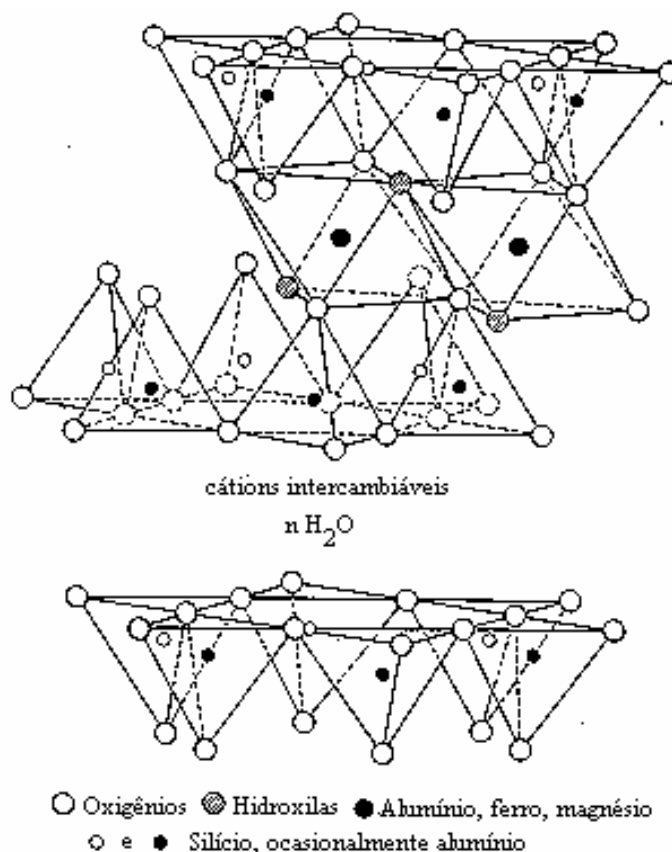


Figura 2.2: Diagrama da estrutura da montmorilonita (KRAUSKOPF, 1972).

Os cátions hidratados que compensam as cargas elétricas da estrutura podem ser facilmente trocados, conferindo às esmectitas um elevado poder de troca iônica. Além disso, o espaço interlamelar pode ser expandido por adsorção de solvente. As notáveis propriedades das esmectitas estão relacionadas à sua densidade de carga relativamente baixa, o que torna os cátions de compensação fracamente ligados à sua estrutura (SCHOONHEYDT, 1991). Uma vez que estes cátions “trocáveis” compensam cargas não balanceadas da estrutura na qual houve substituições isomórficas, a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) é uma medida do grau de substituição. Assim, se conhecemos a composição química e a CTC de uma amostra, é possível determinar se as substituições ocorreram nas folhas tetraédricas ou octaédricas. Para tanto, as seguintes considerações devem ser feitas: existem 20 átomos de oxigênio e 4 grupos hidroxila por cela unitária; todos os átomos de silício presentes estão localizados nas folhas tetraédricas; as posições tetraédricas restantes são ocupadas por átomos de alumínio (os átomos de alumínio restantes

ocupam posições octaédricas, assim como os demais metais que não são cátions de troca). Por exemplo, para uma montmorilonita com CTC de 70 meq por 100 gramas, a fórmula de cela unitária é:



Onde M representa cátions trocáveis monovalentes e os sobrescritos IV e VI referem-se às coordenações tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Esta representação difere daquela utilizada na Tabela 2.1, permitindo identificar as coordenações dos elementos que compõem a cela unitária.

Os cátions trocáveis situam-se tanto na superfície externa quanto na região interlaminar, o que causa um ligeiro aumento no espaçamento basal. Assim, uma montmorilonita pode apresentar valores de *c* superiores a 9,6 Å, enquanto na pirofilita temos aproximadamente 9,13 Å. Além disso, quando a montmorilonita entra em contato com água ou seu vapor, moléculas de água penetram entre as camadas, promovendo um “inchamento” (*swelling*) do material através do aumento de *c* para valores da ordem de 12,5 a 20 Å (CHRISTIDIS, 2006), (MONTES-H, 2005). Uma configuração estável é obtida nestas argilas hidratadas, correspondendo a presença de uma a quatro camadas monomoleculares de água entre as camadas da argila. Esta expansão não é observada em pirofilitas ou em talco, o que está relacionado ao fato de que a energia de hidratação dos cátions interlaminares nestes materiais é maior do que as forças de atração entre as camadas. Como nas pirofilitas e no talco não existem estes cátions, não há a possibilidade de expansão pelas moléculas de água. Por outro lado, o caso das ilitas não se enquadra nesta explicação.

Em semelhança às montmorilonitas, as ilitas também são argilas do tipo 2:1, nas quais as substituições isomórficas ocorrem em sua quase totalidade na folha tetraédrica. Os cátions de compensação de carga, normalmente potássio, somente são trocáveis quando presentes na superfície externa. A explicação para a impossibilidade tanto de expansão de suas camadas quanto de troca de cátions interlaminares está relacionada à força da interação entre as camadas da argila e os cátions. As cargas negativas na ilita estão presentes nas folhas tetraédricas e,

portanto, mais próximas dos cátions do que na montmorilonita. Isto aumenta a força de atração a ponto de evitar a entrada de moléculas de água ou a substituição destes cátions. Além disso, a interação dos cátions potássio com a superfície da illita é fortalecida por uma adequação entre o tamanho do cátion e a distribuição dos sítios carregados nas camadas do sólido, o que permite a manutenção do potássio dodecaordenado (VAN OLPHEN, 1977).

Portanto, a montmorilonita se apresenta como a mais adequada argila para os processos de pilarização descritos a seguir, tanto no que se refere à sua capacidade de troca catiônica quanto à possibilidade de expansão da região interlaminar.

2.3 Argilas Pilarizadas

As argilas podem ser utilizadas como catalisadores em processos industriais de craqueamento de petróleo, dentre outros. Entretanto, somente a superfície externa do material é ativa na catálise, uma vez que moléculas volumosas não podem penetrar entre as suas camadas. Além disso, o caráter hidrofílico das camadas não permite o acesso de moléculas apolares, mesmo com dimensões reduzidas (STEFANIS, 2006). Na tentativa de se obter materiais estáveis termicamente e com uma maior distância interlaminar, as argilas têm sido submetidas à intercalação de cátions que agem como pilares, mantendo as camadas de silicato separadas mesmo na ausência de solventes. Vários tipos de cátions podem ser utilizados na construção desses pilares, incluindo íons alquilamônio, aminas bicíclicas, quelatos metálicos e cátions hidroximetálicos polinucleares PINNAVAIA (1983).

O conceito de argilas pilarizadas foi demonstrado ainda na década de 1950 por BARRER e MACLEOD (1995) com a utilização de íons tetralquilamônio em montmorilonita, embora o material obtido tenha sido muito pouco estável termicamente (o íon orgânico se decompõe em temperaturas inferiores a 250°C). Por outro lado, espécies hidroximetálicas polinucleares podem dar origem a materiais estáveis mesmo em temperaturas superiores a 500°C. A estabilidade térmica,

associada à facilidade de acesso das moléculas reagentes aos sítios catalíticos interlaminares, faz com que o interesse na utilização de argilas pilarizadas como catalisadores seja cada vez maior. Tanto a distância interlaminar quanto a distância lateral ou densidade de pilares são responsáveis pela seletividade de forma do catalisador, uma vez que podem controlar a velocidade de difusão de reagentes e produtos ou a formação de intermediários de reação (KIKUCHI, 1988). De fato, diversos autores têm demonstrado que metais suportados em argilas pilarizadas conferem alterações significativas na atividade e na seletividade de vários tipos de reações, tais como hidrogenação (RUIZ, 2004), (LOULOU DI, 2003), (CAMPANATI, 2002), craqueamento (YANG, 2004), (BODMAN, 2002), hidrogenitrogenação e hidrodesulfurização (SALERMO, 2004), combustão (GIL, 2001) e isomerização (ISSAADI, 2001).

A formação de argilas pilarizadas pode ser visualizada na Figura 2.3. Os cátions de compensação da estrutura podem ser facilmente substituídos por espécies policatiônicas, que são incorporadas e imobilizadas no espaço interlaminar por calcinação, resultando na formação de um material altamente poroso e estável.

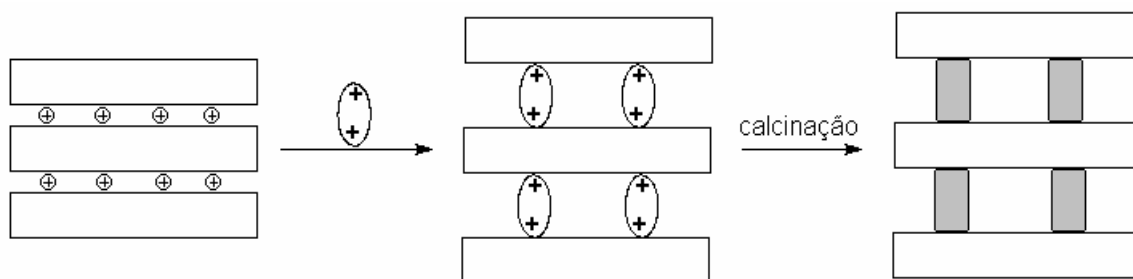


Figura 2.3: Representação esquemática da formação de uma argila pilarizada.

O processo pode ser visto de outro modo: a formação dos pilares entre as camadas da argila evita a agregação de clusters de óxidos metálicos, mantendo-os presos à estrutura sob a forma de pilares e produzindo uma fase metálica com elevada dispersão (VICENTE, 2004). Além disso, o processo de pilarização confere microporosidade ao sistema, alterando as suas propriedades físico-químicas e criando materiais contendo poros de dimensões na faixa de 7 a 20 Å,

complementares aos de zeólitas (encontradas na faixa de 3 a 11 Å) (STERTE, 1988), (KLOPROGGE, 2002).

O processo de pilarização consiste na troca iônica entre íons presentes nos espaços interlaminares (geralmente Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) de argilas do grupo das esmectitas, especialmente as dioctaédricas (montmorilonita, beidelita e nontronita) (MOORE, 1997), por poli-hidroxicações. As esmectitas possuem uma importante característica que é a possibilidade de expansão do espaçamento basal (d_{001}) ou espaço interlaminar. Este espaço se expande quando é introduzido um íon, podendo atingir até 40 Å em condições estáveis no caso das esmectitas. A Tabela 2.2 exemplifica alguns dos precursores que têm sido testados para intercalação em argilas.

Tabela 2.2: Cátions precursores usados em argilas pilarizadas e a resultante separação interlaminar (STEFANIS, 2006).

óxido	precursor	distância interlaminar* (Å)
Al_2O_3	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$	7-9
ZrO_2	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$	7-10
Fe_2O_3	$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$	7
Cr_2O_3	$[\text{Cr}_n(\text{OH})_m]^{(3n-m)+}$	7-11
Bi_2O_3	$[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$	6
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24-n}]\text{-}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_n^{7+}$	7-9
TiO_2	sol	14-17
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	sol	30-40

*calculada considerando a espessura das camadas igual a 10 Å.

A maior parte das estruturas apresentadas na Tabela 2.2 é termicamente estável, suportando temperaturas próximas a 500°C, e apresenta área superficial na faixa de 300 a 500 m^2/g (STEFANIS, 2006). A utilização de um sol como agente pilarizante fornece materiais com elevada distância interlaminar. Por exemplo, a utilização de tetraisopropóxido de titânio como precursor dos pilares em

montmorilonita forneceu materiais onde a distribuição de tamanho dos poros está entre 18 e 20 Å e, mesmo após calcinação a 500°C, não houve indicação da presença de fases cristalinas de TiO₂ (YONEYAMA, 1989). Alguns trabalhos têm demonstrado que é possível obter argilas pilarizadas com distância interlaminar de até 60 Å, em sistemas contendo Si/Ti-PILC (CHOY, 1998), Si/Cr-PILC (HAN, 1998) e Si/Fe-PILC (HAN, 1997). Entretanto, foi demonstrado que os pilares estão presentes como nanopartículas empilhadas na região interlaminar, o que confere aos sólidos uma área predominantemente microporosa, ao invés dos sistemas mesoporosos típicos de argilas não pilarizadas.

Em relação à estabilidade térmica das argilas pilarizadas, vários fatores devem ser considerados. Cada argila tem uma estabilidade máxima associada às mudanças estruturais de suas camadas. No caso da montmorilonita, o limite de estabilidade é identificado entre 500 e 700°C. A partir desta região temos uma progressiva desidroxilação do sólido até que, em torno de 1000°C ocorre uma mudança de fase para espinélio e em 1150°C, para mulita (BRINDLEY, 1987). Os pilares, por sua vez, são estáveis a temperaturas superiores a 500°C, o que depende da sua composição (BRADLEY, 1991). A estabilidade da união pilar-lâmina é dependente do modo de preparo e do tipo de argila, o que deve estar relacionado à quantidade e à força dos sítios de troca presentes. Neste sentido, materiais cuja densidade de pilares é maior, apresentam um aumento na estabilidade térmica (FIGUERAS, 1988).

Vários metais têm sido utilizados na preparação de argilas pilarizadas, dentre os quais Al, Fe, Zr, Cr, Ti e Ga (PERGHER, 1999). O mais comum é o íon de Keggin ([Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁺⁷), geralmente representado por Al₁₃ (Figura 2.4) (VAUGHAN, 1988).

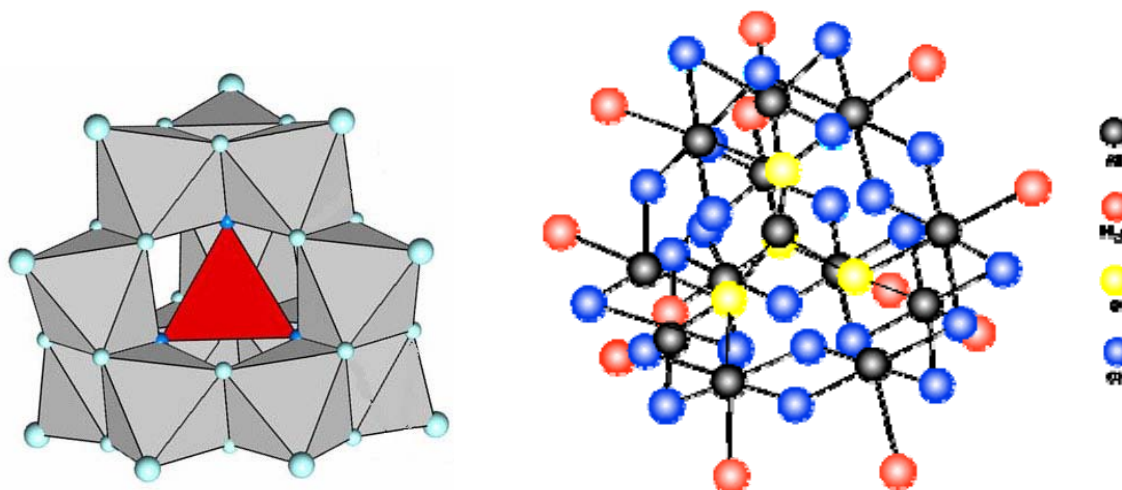


Figura 2.4: Representação do poliedro e da posição dos átomos no íon de Keggin.

Dois tipos de precursores podem ser utilizados na pilarização de argilas com alumínio (PINNAVAIA, 1986). O cloridrato de alumínio, ACH, é um produto comercial preparado pela reação de uma solução aquosa de AlCl_3 com alumínio metálico. A outra possibilidade é promover a hidrólise do alumínio em meio básico, a partir de soluções aquosas de AlCl_3 e de NaOH e relações molares OH/Al entre 1,0 e 2,5. É consenso na literatura de que a espécie química existente em maior quantidade nestes precursores é o íon de Keggin (PINNAVAIA, 1984) e (BOTTERO, 1980). Apenas quando as relações molares OH/Al são reduzidas ou quando é utilizado Na_2CO_3 para tornar o meio básico, temos um favorecimento na formação de espécies monoméricas e diméricas (STERTE, 1988).

No processo de pilarização, inicialmente é gerada uma argila intercalada, ou seja, a esmectita com o poli-hidroxicação na região interlaminar (Figura 2.5) (KLOPROGGE, 1998).

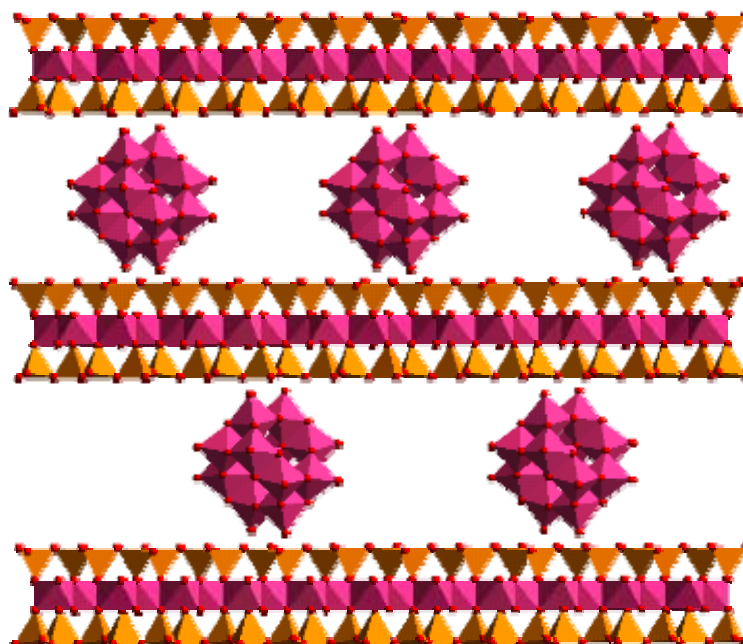
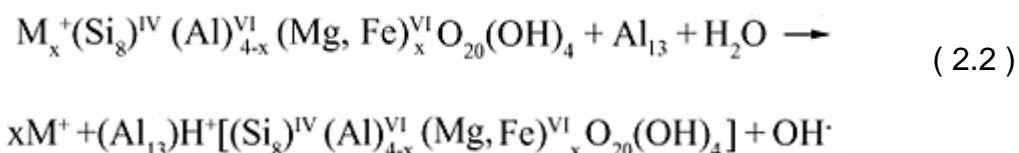


Figura 2.5: Estrutura da montmorilonita intercalada com íons de Keggin.

Nesta fase do processo temos um aumento na acidez de Brönsted em relação à argila original, como será discutido no item 2.4. A troca iônica entre os cátions interlaminares de uma esmectita dioctaédrica, como a montmorilonita, cuja capacidade de troca catiônica (CTC) situa-se entre 40 e 150 meq/100g de argila, e o poli-hidroxidação de alumínio é exemplificada pela Equação 2.2.



Em geral, os principais fatores que afetam a pilarização de esmectitas são as composições química e mineralógica, a CTC da argila original e as condições de preparo da solução pilarizante. A capacidade da solução pilarizante em separar definitivamente as lamelas da argila depende da concentração do íon metálico, do grau de hidrólise (relação $[OH^-]/[metal]$), da temperatura de preparação, do tempo e da temperatura de envelhecimento (VAUGHAN, 1988) e (LUNA, 1999).

Uma das grandes vantagens de se usar argilas pilarizadas provém da possibilidade de modificação de suas propriedades com a variação das condições de síntese. Por exemplo, variando a relação Al:argila na síntese de Al-PILC é possível obter materiais com diferentes acidez e porosidade. SALERMO e MENDIOROZ (2002) promoveram síntese com relações Al:argila de 5, 10 e 30. Em todos os casos houve a pilarização, mas o material obtido a partir da relação 5 apresentou considerável fração da argila na forma não pilarizada. De fato, a troca incompleta por policações de Al_{13} foi confirmada por medidas da capacidade de troca catiônica (CTC) nos materiais pilarizados. Somente 49% da CTC encontrada na argila original foram utilizados no processo de pilarização. Esta reduzida densidade de pilares no material causou uma drástica diminuição no volume microporoso e uma distribuição de macroporos semelhante à do material original.

Uma avaliação importante pode ser feita a partir das medidas de CTC, tanto da argila original quanto do material pilarizado. O processo de troca iônica que dá origem aos pilares pode ser limitado pelo pH da suspensão pilarizante e, especialmente, pela difusão dos oligômeros de alumínio para o espaço interlaminar. Considerando que a espécie Al_{13}^{7+} é o único cátion trocável (ion de Keggin), é possível calcular a quantidade de alumínio necessária para suprir a CTC da argila. O valor incorporado normalmente é maior. Portanto, uma fração do alumínio não está formando pilares, e deve estar localizada na superfície externa ou interlaminar do material original (SALERNO, 2002).

2.4 Acidez Superficial de argilas: Sítios de Brønsted e de Lewis

As argilas pilarizadas são materiais microporosos, obtidos pela inserção de óxidos metálicos que atuam como pilares. Estes óxidos são formados pela decomposição térmica de espécies (hidr)óxido que são inicialmente introduzidas, na forma catiônica, por processos de troca iônica com as argilas. A separação permanente fornece regiões interlaminares que podem ser consideradas como galerias, tornando esses materiais semelhantes a zeólitas, com uma estrutura organizada bidimensional (WANG, 1999b).

A intercalação de íons de metais redox em esmectitas, como a montmorillonita, pode levar à formação de “argilas pilarizadas redox” contendo espécies oxometálicas no espaço interlamilar, com diferentes atividades catalíticas e estabilidades. Entretanto, especial atenção deve ser dada à acidez desses materiais, pois a introdução dos pilares contribui para a acidez da estrutura, o que deve influenciar na composição dos produtos obtidos em reações catalíticas de compostos orgânicos.

As argilas em geral possuem acidez tanto do tipo de Brønsted (grupos doadores de prótons) quanto de Lewis (grupos aceptores de pares de elétrons). As camadas de argilas não pilarizadas têm somente um fraco caráter ácido. A acidez de Brønsted, essencialmente, resulta da dissociação das moléculas de água adsorvidas. Essa dissociação é induzida pelos cátions de troca, com os quais as moléculas de água estão associadas (TYAGI, 2006). Também contribuem para a acidez de Brønsted as hidroxilas estruturais expostas na superfície, nas extremidades das camadas ou em defeitos na estrutura cristalina. Por exemplo, temos a presença de grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) superficiais provenientes da ruptura de ligações $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ das folhas tetraédricas (LUNA, 1999). Cátions alumínio(III) ou magnésio(II) parcialmente coordenados na superfície das camadas e cátions de compensação de cargas com características ácidas conferem acidez de Lewis ao material.

Em argilas pilarizadas temos, além das camadas do suporte, a contribuição dos pilares de óxidos metálicos para com a acidez do material, levando a formação de estruturas que apresentam tanto acidez de Brønsted quanto de Lewis (FIGUERAS, 1988) e (OCCELLI, 1983), e esta é superior à das argilas originais.

A acidez de Brønsted está relacionada com os grupos hidroxila (SHELDON, 1994) e (PONCELET, 1986). Com o aumento da temperatura, tem lugar uma diminuição da acidez de Brønsted. Entre 300 e 500 °C ocorre praticamente o desaparecimento da mesma (TICHIT, 1985), isso pode ser devido a desidroxilação da superfície e/ou à perda total das moléculas de água.

Geralmente se admite que os pilares são a maior fonte de acidez de Lewis (BRADLEY, 1993b) e MING YUAN *et al.* (1988) observaram que a acidez de Lewis

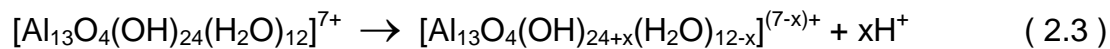
varia significativamente com o tipo de hidroxidação utilizado (BAGSHAW, 1993) e (AUER, 1993). Materiais pilarizados com diferentes hidróxidos mostraram a seguinte ordem decrescente de acidez de Lewis: Ti>Zr>Al>Fe, Ni. Além disso, o número de centros ácidos aumenta com a quantidade de pilares, mas decresce com o aumento da temperatura de calcinação.

Entretanto, BODOARDO *et al.* (1994) têm demonstrado que os pilares também podem contribuir significativamente com sítios ácidos de Brönsted. MING-YUAN *et al.* (1988) mostraram que a acidez das argilas pilarizadas é devida aos agentes pilarizantes introduzidos, existindo uma proporção direta entre a acidez e a densidade do agente pilarizante.

Esse aumento no caráter ácido das argilas foi atribuído a dois fatores: o crescimento na área específica em relação à argila não pilarizada e o surgimento de novos sítios ácidos nos pilares e nos sítios de ligação entre os pilares e as camadas da argila.

Já SALERNO e MENDIOROZ (2002) observaram que não há uma relação direta entre o número de sítios ácidos e a densidade de pilares, embora a acidez aumente com a quantidade de alumínio introduzido. Os autores justificaram este fato considerando que a acidez está fortemente relacionada ao grau de hidratação do material, pois moléculas de água coordenadas aos cátions presentes (tanto os originais quanto os de Keggin) são bastante ácidas. Além disso, no processo de desidratação e desidroxilação que leva à formação dos pilares, o íon de Keggin libera prótons, como demonstrado a seguir.

O polícatión de alumínio (Al_{13}) que dá origem aos pilares é um poliácido de Brönsted. Esta espécie contém 12 moléculas terminais de água que apresentam consideráveis propriedades ácidas de Brönsted. Assim, em solução aquosa, algumas das moléculas de água liberam íons H^+ , permanecendo como hidroxilas na estrutura do polícatión (Equação 2.3) (LAMBERT, 1997).



Após intercalação, os prótons liberados pelo policação de Al_{13} migram, sob temperaturas elevadas, para sítios localizados na folha octaédrica da argila, onde não estão acessíveis (TENNAKOON, 1986) e (TICHIT, 1988). MOKAYA *et al.* (1995) fizeram um estudo das modificações causadas pelo tratamento térmico no caráter ácido das argilas pilarizadas e mostraram que sítios de Brønsted são menos estáveis termicamente, isto é, vibrações na região do infravermelho atribuídas à presença de sítios de Brønsted perdem intensidade em temperaturas mais altas. Portanto, as amostras calcinadas possuem principalmente acidez de Lewis.

Embora muitos autores indiquem que o processo de calcinação resulta na transformação do Al_{13} em pilares de óxido de alumínio, esta simplificação é imprecisa. Primeiramente em termos estequiométricos, Al_2O_3 não pode ser obtido a partir do policação de Al_{13} sem que ocorresse uma condensação do pilar. Em segundo lugar, dados obtidos de ressonância magnética nuclear de Al indicam que o ambiente do Al^{3+} não é o mesmo das formas clássicas do Al_2O_3 (FRIPIAT, 1988).

As moléculas de água terminais presentes no policação de Al_{13} , parecem estar relacionadas a modificações importantes nas propriedades do material. Como já mencionado, algumas dessas moléculas podem perder um próton (que se aloja nas camadas da argila), deixando uma hidroxila terminal. A remoção dessas moléculas terminais também contribui para a formação de sítios ácidos de Lewis. A quantidade de sítios de Lewis que pode existir nas extremidades das camadas da argila não é suficiente para explicar a acidez de Lewis observada nos materiais pilarizados. Recentemente, a presença de alumínio pentacoordenado tem sido relacionada ao caráter ácido identificado em diversos materiais como zeólitas (COSTER, 1994) e argilas pilarizadas (BERGAOUI, 1995b). Alumínio pentacoordenado pode ser formado pela simples perda de uma molécula de água terminal presente no alumínio hexacoordenado dos pilares. Esses sítios ácidos podem ser facilmente neutralizados, pois a reação de desidratação é reversível na temperatura ambiente, sendo que os pilares são re-hidratados em poucos minutos (LAMBERT, 1997).

Diversos métodos podem ser utilizados para investigar as propriedades ácidas superficiais de argilas, dentre os quais temos a microcalorimetria (HART, 2004), a

espectroscopia na região do infravermelho com moléculas sonda (BROWN, 1997) e (JANKOVIC, 2003) e a dessorção térmica de bases como a butilamina, a cicloexilamina e a piridina (MORISHIGE, 1982). A técnica de dessorção à temperatura programada (TPD) de amônia (ABELLO, 1997) e (MATSUHASHI, 1994) e de piridina (BORADE, 1992) e (SHARMA, 1993) é bastante utilizada e permite obter informações tanto em relação à concentração quanto à força dos sítios ácidos presentes.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem sido utilizada com freqüência na caracterização da acidez superficial de argilas, uma vez que é possível observar diferentes bandas no espectro em função de interações de uma molécula sonda, geralmente amônia ou piridina, com os sítios ácidos (BODOARDO, 1998). O espectro vibracional dessas bases, quando adsorvidas numa superfície ácida, sofre modificações de acordo com o tipo de sítio ácido em que se encontra ligada. Através da mudança na freqüência de certas vibrações no espectro das bases adsorvidas a uma superfície ácida, é possível determinar a proporção entre os sítios ácidos de Brönsted e os de Lewis existentes (ZHEBG, 1992). Em particular para a piridina, na região de 1700 a 1400 cm^{-1} podem ser observadas as bandas de vibrações do anel aromático, correlacionando-as com a natureza do sítio ácido de Brönsted ou de Lewis do material, enquanto a força dos sítios pode ser relacionada com a capacidade de retenção da base em função do aumento da temperatura.

Os primeiros estudos de sítios ácidos foram conduzidos utilizando-se a adsorção de amônia. Partiu-se da premissa que a base interage com sítios de Brönsted formando NH_4^+ , originando bandas em 1450 e 3130 cm^{-1} , enquanto que com sítios de Lewis, mostrará bandas em 1630 e 3330 cm^{-1} . Entretanto, há evidências de que esta base pode adsorver dissociativamente para formar grupos NH_2 ou íons NH_2^- ($\text{NH}_3 + \text{O}^{2-} = \text{NH}_2^- + \text{OH}^-$) (MARTINS, 1995).

Amônia pode adsorver em uma variedade de sítios, não sendo, portanto, a molécula sonda ideal e seletiva para investigar sítios ácidos de superfície. O uso de amônia permite avaliar a força dos sítios, mas não distingui-los entre os de Brönsted e os de Lewis (AREBA, 1998). Também ocorre que, devido ao seu reduzido

tamanho, a amônia pode penetrar em poros que não estão acessíveis a outros reagentes e substratos. O uso de piridina como molécula sonda para estudar seletivamente os sítios ácidos de uma superfície tem-se tornado freqüente, embora sua molécula seja maior e menos básica do que a amônia (diâmetro cinético de 5,8 Å e 2,65 Å e pK_b de 8,75 e 4,77, respectivamente para piridina e amônia) (FLEGO, 1998). A nomenclatura utilizada nas atribuições das bandas originadas pela piridina é apresentada na Tabela 2.3 (TURKEVICH, 1943):

Tabela 2.3: Nomenclatura e atribuição das bandas da piridina, segundo TURKEVICH (1943).

Nomenclatura	Atribuição	Bandas
8a	Vibrações simétricas	1595 e 1612 cm ⁻¹
19a	Vibrações simétricas	1491 cm ⁻¹
8b	Vibrações assimétricas	1578 cm ⁻¹
19b	Vibrações assimétricas	1450 cm ⁻¹

Após a interação da molécula de piridina com os sítios ácidos de Brönsted e de Lewis na superfície do sólido, novas bandas são observadas no espectro. Tanto a acidez de Brönsted quanto de Lewis podem ser evidenciadas em argilas pilarizadas com o uso deste método. Entretanto, a primeira questão que deve ser avaliada é determinar se a acidez está associada às camadas da argila, aos pilares ou a ambos. A percepção atual é que a principal fonte de acidez de Lewis é encontrada nos pilares, uma vez que é dependente do tipo e da quantidade de espécies pilarizantes. Em relação à acidez de Brönsted a discussão é mais controversa.

Apesar do grande número de trabalhos publicados na área, não há um consenso na atribuição das bandas geradas por estas interações, principalmente devido a sobreposições de bandas e interações diferenciadas com a superfície do material. Podemos identificar pelo menos quatro tipos de interações da molécula de piridina com a superfície sólida: formação de íons piridônio a partir de sítios ácidos de Brönsted (H-P), a formação de ligações de hidrogênio sobre os sítios ácidos de Brönsted (B-P), a coordenação a um sítio ácido de Lewis (L-P) e a condensação na

superfície por adsorção física (P) (BAGSHAW, 1993). A Tabela 2.4 resume as prováveis atribuições.

A acidez de Brönsted pode ser analisada em função das hidroxilas presentes no material. Em argilas não pilarizadas, podem ser identificadas bandas no infravermelho correspondentes a hidroxilas estruturais. Uma banda centrada a 3650 cm^{-1} é relacionada a grupos Al_2OH (BODOARDO, 1994). A presença de cátions de compensação nas proximidades dessas hidroxilas pode alterar a posição desta banda (3700 a 3715 cm^{-1}) enquanto que a adsorção de piridina não afeta esta posição confirmando seu caráter ácido fraco (CHEVALIER, 1994). Outra banda próxima a 3740 cm^{-1} é atribuída a grupos silanol (Si-OH) presentes nas extremidades ou em sítios defeituosos das camadas da argila (TROMBETTA, 2000). Após a pilarização uma nova banda a 3660 cm^{-1} é observada e corresponde a grupos de Brönsted com elevada acidez, uma vez que desorvem piridina somente a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Essa banda é atribuída a grupos OH que permanecem nos pilares após a calcinação (BODOARDO, 1994).

Tabela 2.4: atribuições dos diversos tipos de interação da piridina com os sítios ácidos.

$\lambda(\text{cm}^{-1})$	Banda	Atribuição
1445	19b	H-P + L-P
1490	19a	L-P + B-P + H-P
1543	19b	H-P + B-P
1580	8b	P
1597	8a	B-P
1607	8a	L-P
1612	8a	L-P
1640	8b	H-P

Vários procedimentos têm sido utilizados para controlar a acidez de argilas pilarizadas, entre os quais temos alterações no tipo de suporte utilizado (MOLINA, 1994), no seu tratamento prévio e na composição dos pilares (PONCELET, 1986).

2.5 Argilas como Catalisadores

O uso de argilas como catalisadores tem merecido atenção nas áreas de química orgânica, incluindo-se a síntese orgânica, principalmente no que se relaciona à quimio e regioseletividade, ao baixo custo de materiais, às condições reacionais brandas, à sua fácil obtenção e possibilidade de sua reutilização (FERREIRA, 2005), (YADAV, 2001), (VODNÁR, 2001), (RIGO, 2000), (CHOUDARY, 2000), (SARTORI, 2000) e (CAMPANATI, 2000).

As argilas já vêm sendo empregadas com sucesso em muitas reações orgânicas. Concorre para isso o fato de sua estrutura apresentar poros maiores do que aqueles encontrados em zeólitas, o que representa uma vantagem em reações com moléculas volumosas. Além disso, a associação desta peculiar estrutura porosa com a acidez superficial determina, nestes catalisadores, os tipos de reação que podem ser conduzidas bem como a conversão e a seletividade dos processos. As argilas mais utilizadas correspondem às cauliniticas, haloisíticas, esmectíticas, vermiculíticas e paligorsquíticas. A estrutura cristalina original das argilas pode ser alterada de forma controlada, através de tratamentos com ácido e/ou com lavagens sucessivas, obtendo-se assim materiais mais apropriados para uso como catalisadores. Grande parte das argilas utilizadas no preparo de catalisadores é ativada por tratamento ácido. Os tratamentos de ativação por meio de ácidos inorgânicos substituem cátions alcalinos e/ou alcalino-terrosos (presentes na estrutura cristalina ou como cátions intercalados trocáveis) por cátions H^+ . Em contrapartida, há relatos na literatura de que a acidez superficial das argilas pode ser reduzida substancialmente pela introdução de sililpropilietilenodiamina (GIL, 2000). As argilas modificadas por meio dessa metodologia são fracamente básicas e podem ser empregadas em reações catalisadas por base.

A primeira grande aplicação de argilas como catalisadores foi no craqueamento catalítico de frações pesadas do petróleo, que se iniciou na década de 1930 com o objetivo de reduzir as temperaturas necessárias para o processo e permitir a obtenção de frações leves em maior quantidade. Neste processo temos a quebra de ligações carbono-carbono, termodinamicamente favorecida em altas

temperaturas (processo endotérmico). A formação de coque, e sua conseqüente deposição na superfície dos catalisadores, é o principal fator de desativação dos catalisadores. A regeneração, nem sempre eficiente, requer a queima do coque em temperaturas elevadas, o que onera o processo. Argilas esmectíticas, caulins e bentonitas são utilizadas, geralmente ativadas por tratamento ácido seguido ou não de tratamento térmico (COELHO, 2007). A necessidade de craqueamento de frações cada vez mais pesadas de petróleo tem incentivado o desenvolvimento de catalisadores baseados em argilas pilarizadas (GYFTOPOULOU, 2005).

Diversos outros tipos de reações químicas de compostos orgânicos podem ser catalisadas por argilas. Na Tabela 2.5 exemplificamos os principais tipos (DING, 2001), destacando que a acidez e a porosidade dos catalisadores constituem os parâmetros mais importantes para as propriedades observadas.

Tabela 2.5: Reações químicas catalisadas por argilas pilarizadas.

Reação	Substrato/ produto	Catalisador	Parâmetros importantes	Ref.
Desidratação	Glucose/ ácido fórmico	Al-PILC	Acidez de Brönsted, dimensão dos poros	LOURVANIJ (1997)
	2-propanol/ propeno	Cr-PILC	Acidez de Brönsted	MISHRA (1998b)
	Metanol/ hidrocarbonetos	Fe/Cr-PILC	Acidez de Brönsted	MISHRA (1998a)
	Butanol/ buteno	Ti-PILC	Acidez superficial	DEL CASTILLO (1993)
Hidroxilação	Fenol/catecol, hidroquinona	Ti-PILC	Acidez de Brönsted	DEL CASTILLO (1996)
	Fenol/catecol, hidroquinona	Fe-PILC	Acidez de Brönsted, sítios redox	LETAIEF (2003)
Isomerização	1-buteno/ isobutano(eno)	Al-PILC	Acidez de Brönsted	TROMBETA (2000)
Aromatização	C ₃ /benzeno, C ₄ /xileno	Zn/Al-PILC	Fraca acidez	LOULUDI (1998)
Desproporcio- -namento	Propeno/ eteno, 2-buteno, 1-buteno	Mo/Al-PILC	Acidez de Brönsted e de Lewis, sítios de Mo	GIL (1997) e (1995)
	Tolueno/ xileno, benzeno	(Cr- ou Al- ou Zr)-PILC	Forte acidez de Lewis, porosidade	AUER (1993)

Tabela 2.5: continuação.

Reação	Substrato/ produto	Catalisador	Parâmetros importantes	Ref.
Nitração de aromáticos	Clorobenzeno/ paranitrocloro-benzeno	(Fe- ou Cr- ou Mn)-PILC	Acidez de Brönsted, pilares	MISHRA (1997)
Esterificação	Ácido acético, 2-metoxietanol	Al-PILC	Acidez de Lewis	WANG (2000)
	Ácido succínico, isobutanol/ di-isobutylsuccinato	Fe/ ou Cr/Al-PILC	Acidez de Brönsted	REDDY (2007)
Alquilação	Bifenil, propeno/ isômeros de mono-, di-, tri- e tetralquil	Al-PILC	Acidez de Brönsted, tamanho das partículas, estrutura porosa	BUTRUILLE (1992)
	Tolueno, metanol/ xileno, trimetilbenzenos	Al-PILC, Ga/Al-PILC	Acidez de Brönsted	BENITO (1999) e SUZUKI (1990)
	Benzeno, propeno/ cumeno	Al-PILC, La/Al-PILC	Acidez de Brönsted e de Lewis	GEATTI (1997)
Síntese de Fischer-Tropsch	CO, H ₂ / hidrocarbonetos	Ru/Al-PILC	Acidez de Brönsted, sítios de Ru	PINNAVAIA (1989)
Catalisador de transferência de fase	Brometo de alquila, NaN ₃ / alquilazida	Brometo de tetrametilamônio-PILC	Presença de surfactante	VARMA (1998)
Reforma de metano	CH ₄ , CO ₂ / gás de síntese	Ni/La/Al-PILC	Basicidade, mesoporosidade	WANG (1998)
Hidrogenação	Benzeno, xileno, mesitileno/ cicloexano, ciclooctano	Pt (ou Pd)/ Al-PILC	Mesoporosidade, sítios bimetálicos	LIU (1999)
	Benzeno/ cicloexano	La/Ni/Al-PILC	Tamanho de poros, temperatura de calcinação	LOULOUDI (1998) e (2000)
Desidrogenação	Cicloexano/ benzeno	Cr-PILC	Elevada distância interplanar	TZOU (1988)
	Cumeno/ metilestireno	Cr-PILC	Acidez de Lewis	MISHRA (1998b)
Redução	NO, NH ₃ / N ₂	Fe-Cr/Ti-PILC	Acidez de Brönsted	CHENG (1996)

2.6 Reações de Hidrogenação e Seletividade de Forma em Argilas Pilarizadas

A atividade catalítica em sistemas que utilizam catalisadores sólidos, como as argilas pilarizadas, tem uma avaliação complexa. Além da dispersão do metal ativo na superfície do suporte, vários outros fatores influenciam na atividade do catalisador tais como o pré-tratamento e as condições da reação (BURCH, 1999) e (HWANG 1999), o tamanho das partículas (BURCH, 1994) e (BRIOT, 1990), e efeitos do procedimento de preparação e da presença de ânions cloreto sobre a dispersão, sinterização e envenenamento do metal ativo (ZHANG, 1999) e (BORGNA, 1999).

Propriedades de peneiras moleculares em argilas pilarizadas são mais facilmente observadas quando ocorre uma distribuição regular dos pilares e dos poros na região interlamilar. Embora a distribuição de cargas nas camadas da esmectita seja altamente irregular (podendo dobrar de uma camada para outra) (STUL, 1974) as espécies polinucleares que compõem os pilares aparentemente preenchem a região interlamilar com a mesma densidade populacional (PINNAVAIA, 1983). O espaçamento entre os pilares parece ser estabelecido pelo raio dos polications e suas respectivas cargas.

A importância da porosidade das argilas pilarizadas pode ser observada nos trabalhos de LIU *et al.* (1999), que estudaram a hidrogenação de benzeno, xileno e mesitileno com Pt/ ou Pd/Al-PILC e γ -alumina. Na hidrogenação do benzeno, atividades similares foram obtidas para Pt/Al-PILC e Pt/ γ -alumina. Entretanto, na hidrogenação do xileno e do mesitileno, moléculas mais volumosas do que o benzeno, atividades muito maiores foram observadas com Pt/ ou Pd/Al-PILC. Os resultados foram relacionados à elevada abertura de poros destes catalisadores, quando comparados àqueles suportados em γ -alumina. FETTER *et al.* (2000) observaram que, quando utilizadas como suporte para o catalisador, argilas pilarizadas permitiram a difusão do isopropanol pela sua estrutura, enquanto que catalisadores suportados em montmorilonita ou γ -alumina mostraram-se inativos na reação, por não apresentarem sítios ativos acessíveis para os reagentes.

SINGH *et al.* (2004a) propõem que, uma vez que os sítios ativos estão confinados no espaço interlamilar das argilas, em canais relativamente largos, tem-se um ambiente precisamente definido e de dimensões variáveis para catálise seletiva.

2.7 Hidrogenação de Ésteres

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 2.6-A), ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos são produzidos se a ligação R'-O for rompida (Figura 2.6-B) (TUREK, 1984).

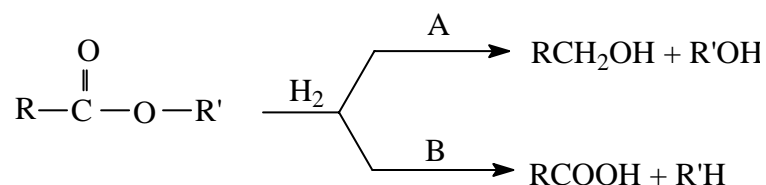


Figura 2.6: Esquema de hidrogenação de ésteres.

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, CuCr₂O₄. Este catalisador foi utilizado por ADKINS (1984) na hidrogenação de diésteres aos correspondentes dióis. O processo ocorre sob pressões que variam de 300 a 400 atm e temperaturas de 175°C a 200°C. Para garantir uma conversão adequada do substrato a dióis, uma elevada relação catalisador:substrato é utilizada,

sendo comum o uso de quantidades de catalisador que chegam a 5-10% da massa de substrato (AUGUSTINE, 1996).

Desde a década de 1970, rotas alternativas para a hidrogenólise de diésteres têm sido investigadas. As pesquisas envolvem a produção de etilenoglicol, 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. Contudo, a literatura da área é escassa 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 aos aspectos mecanísticos e à 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 α,β -insaturados, por também apresentarem a função C=O em suas estruturas.

2.7.1 Catalisadores Monometálicos

CARNAHAN *et al.*(1955) demonstraram que catalisadores à base de Ru podem ser usados para hidrogenação direta de ácidos carboxílicos aos correspondentes álcoois com bons resultados. Os autores testaram a hidrogenação de ácidos mono e dicarboxílicos e de um hidroxiácido. De acordo com os resultados obtidos, tanto o RuO₂ 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. A melhor temperatura situou-se ao redor de 150°C, contudo os melhores resultados obtidos a partir da hidrogenação dos ácidos carboxílicos só ocorreram em pressões superiores a 500 atm.

BROADBENT *et al.* (1959) 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 150 e 250°C, mas a pressões bastante elevadas (da ordem de 200 atm).

2.7.2 Efeito do Aditivo

BURCH (1981) 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 H₂. O conteúdo de Pt foi de 0,3% em peso para todas as amostras, e o de Sn variou entre 0,3 e 5%. O autor concluiu que a Pt catalisa a redução do Sn, embora o estado médio de oxidação do Sn, mesmo após redução a 423°C, tenha sido Sn²⁺, 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 Sn²⁺, 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 (1981) concluiu que as particularidades observadas no sistema se devem a mudanças nas propriedades eletrônicas das partículas de Pt como causa da interação de íons Sn²⁺ com o suporte, ou pela formação de uma solução sólida de Pt contendo um pequeno percentual de Sn metálico.

Outro estudo enfocando o estado de oxidação médio do Sn e suas interações com a Pt pode ser encontrado em LIESKE e VOLTER (1984). Os catalisadores impregnados Pt-Sn/Al₂O₃, previamente calcinados a 500°C, foram caracterizados por Redução à Temperatura Programada (TPR) e quimissorção de O₂. 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/Al₂O₃ exibiu dois picos de redução a aproximadamente 290 e 550°C, indicando que o Sn se fixou na alumina como duas espécies diferentes, Sn²⁺ e Sn⁴⁺, com predominância da espécie Sn²⁺, estabilizada pela formação do complexo Sn-Al₂O₃ na superfície. Entretanto, o perfil de TPR da amostra 12% Sn/Al₂O₃ apresentou redução em temperaturas superiores a 550°C, o que foi atribuído 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 Sn²⁺, sendo que o perfil de TPR da amostra constituída de 0,5% Pt-1, 2% Sn/Al₂O₃ ilustra um decréscimo na temperatura de redução ao redor de 200°C com relação ao catalisador monometálico 1,2% Sn/Al₂O₃, sugerindo que a Pt catalisa a redução do Sn⁴⁺.

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

DESHPANDE *et al.* (1990a) caracterizaram o sistema Ru-Sn-B/Al₂O₃ 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, Sn²⁺ e Sn⁴⁺, além de uma pequena quantidade de Sn metálico;
2. O Ru estaria presente formando dois tipos de sítios: Ru⁰ interagindo com Sn²⁺ ou Sn⁴⁺ via o átomo de oxigênio (Sn=O), ou uma liga do tipo Ru₃Sn₇, em pequenas concentrações na superfície;

3. O aumento da dispersão observado em presença do promotor foi atribuído ao Sn na forma óxido atuando como um espaçador dos sítios de Ru⁰.

Dando continuidade às investigações, os autores utilizaram esse sistema catalítico na hidrogenação de ésteres de ácidos graxos e cinamaldeído (DESHPANDE, 1990b). Os resultados das reações catalíticas mostraram que o catalisador ataca preferencialmente a ligação carbonila do aldeído cinâmico e que os ésteres de ácidos graxos são hidrogenados a álcoois insaturados com alta seletividade. A influência de outros promotores como o Ge e o Pb sobre o Ru também foi avaliada, constatando-se que 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, Sn²⁺ ou Sn⁴⁺, via o oxigênio (Sn=O), os quais atacam preferencialmente a ligação C=O do éster, facilitando a transferência de hidrogênio do sítio Ru-H adjacente.

COQ *et al.* (1991) 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/Al₂O₃, sob atmosfera de H₂. Os sólidos foram reduzidos a 400°C. No caso da adição de Sn, as medidas de quimissorção de H₂ decresceram em comparação ao sólido Rh/Al₂O₃, 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, quinas 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.* (1998) publicaram um estudo de caracterização da estrutura e da atividade catalítica de Pt-Sn suportados em Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 , 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 500°C , um após a impregnação da Pt e o outro após a impregnação do Sn. Os catalisadores foram em seguida reduzidos sob H_2 a 400°C por duas horas. Os pesquisadores usaram a reação de desidrogenação do cicloexano para a caracterização das amostras, e observaram que com o uso de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a conversão total decresce rapidamente com o tempo, e para $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a atividade permaneceu praticamente constante. Contudo, para os sistemas suportados em SiO_2 ou TiO_2 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 (VÁZQUEZ-ZAVALA *et al.*, 1998).

KLUSOŇ e CERVENÝ (1995) publicaram uma revisão abordando o sistema Ru-Sn para a hidrogenação seletiva da carbonila em compostos α,β -insaturados, e concluíram, basicamente, que a formação de álcoois insaturados, beneficiada em presença de Sn, pode ser atribuída:

- 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 (KLUSOŇ, 1995).

CHEAH *et al.* (1992) 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 (250°C 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 500°C. 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.* (1994) também estudaram o papel do método de preparação na seletividade do ácido oléico (25°C e 56 atm) em presença do sistema catalítico Ru-Sn/Al₂O₃, cuja razão atômica de Ru:Sn foi de 1:2. Os catalisadores utilizados foram reduzidos a 400°C em atmosfera de H₂. Os autores sugerem que tanto a seqüência de impregnação do metal quanto o método de preparação exercem acentuadas 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.* (1996) pesquisaram o efeito dos precursores e do método de preparação do catalisador Ru-Sn/Al₂O₃ sobre a hidrogenação seletiva do etilfenilacetato, a 240°C e 80 atm. Os catalisadores em questão foram reduzidos a 400°C. De um modo geral, o catalisador monometálico 2%Ru/Al₂O₃ 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, 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 homoganeamente dispersos no sólido.

TAHARA *et al.* (1997) empregando catalisadores impregnados de Ru e Sn suportados em alumina, estudaram a hidrogenação de ácidos carboxílicos a 260°C 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/Al₂O₃ foram calcinados em diferentes temperaturas, 300°C, 700°C e 900°C, e depois reduzidos em 300°C, 450°C e 600°C. 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 300°C, 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.* (1998) também estudaram o sistema Ru-Sn/Al₂O₃ na hidrogenação do oleato de metila (270°C e 80 atm), obtido via impregnação, pré-reduzido com borohidreto de sódio. A redução em fluxo de H₂ foi na temperatura de 400°C. As técnicas de caracterização empregadas foram TPR, XPS e quimissorção

de H₂ ou CO. Conforme os resultados de quimissorção pôde-se constatar que o Sn inibiu totalmente a adsorção tanto de H₂ como de CO. A caracterização por TPR e XPS do sistema catalítico Ru-Sn-B/Al₂O₃ 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_x e SnO_y), as quais variam com o conteúdo de Sn;
- as espécies SnO_x (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 2.7.

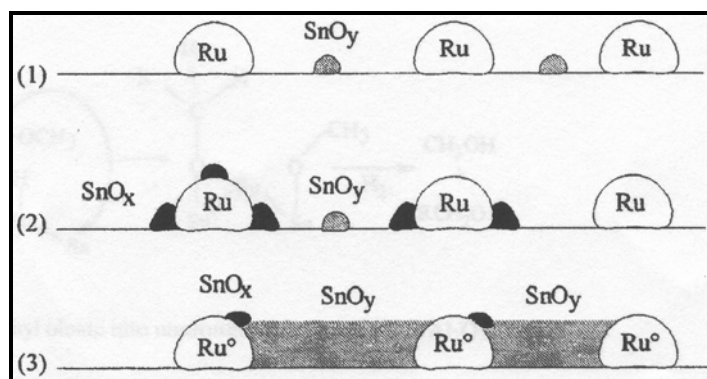


Figura 2.7: Modelos representativos da superfície RuSnB com diferentes conteúdos de Sn: (1) Sn/Ru < 4; (2) 4 < Sn/Ru < 5,5 e (3) Sn/Ru > 5,5.

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 "decoração" 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 "decoração" 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_x.

COSTA *et al.* (1999) apresentaram uma pesquisa relacionando o desempenho do sistema Ru-Sn/Al₂O₃, preparado via sol-gel (calcinados e reduzidos a 400°C), na hidrogenação seletiva do ácido oléico a álcool oléico, 250°C e 50 atm. Os resultados mostraram que a atividade do catalisador Ru-Sn/Al₂O₃ foi consideravelmente menor do que a do catalisador monometálico Ru/Al₂O₃. 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/Al₂O₃ 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.* (1999) estudaram a hidrogenação de vários ácidos carboxílicos e seus ésteres, a 250°C e 56 ou 80 atm, sobre o sistema Ru-Sn/Al₂O₃, reduzido em fluxo de H₂ a 400°C. 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/Al₂O₃ 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.* (2001) estudaram a hidrogenação do ácido oléico, em fase líquida a 250°C e 50 atm, em presença dos catalisadores Ru-Sn/Al₂O₃ (sol-gel) e Ru-Sn/TiO₂ (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 450°C ou a 800°C, enquanto os suportados em titânia foram calcinados a 400°C. A redução foi realizada a 400°C 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 TiO₂ 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 está englobada pelo suporte.

Em trabalhos anteriores, avaliamos a influência do suporte, do metal ativo e da presença de promotores, na hidrogenação do adipato de dimetila utilizando os sistemas catalíticos Pt ou Pd/Al₂O₃, Pt ou Pd/C e Pt ou Pd/TiO₂ contendo ou não Sn como aditivo (FIGUEIREDO, 2005b). 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. 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. 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/TiO₂ atingiu uma seletividade de 41,8% para o 1,6-hexanodiol. Diante das evidências colhidas no decorrer destes trabalhos, foi proposto um esquema reacional para a formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila, apresentado na Figura 2.8. Neste esquema, devido à ausência de padrão comercial de éster monometílico na época de realização do trabalho, não foi possível estabelecer a partir de qual espécie (adipato ou éster monometílico) os produtos estavam se formando.

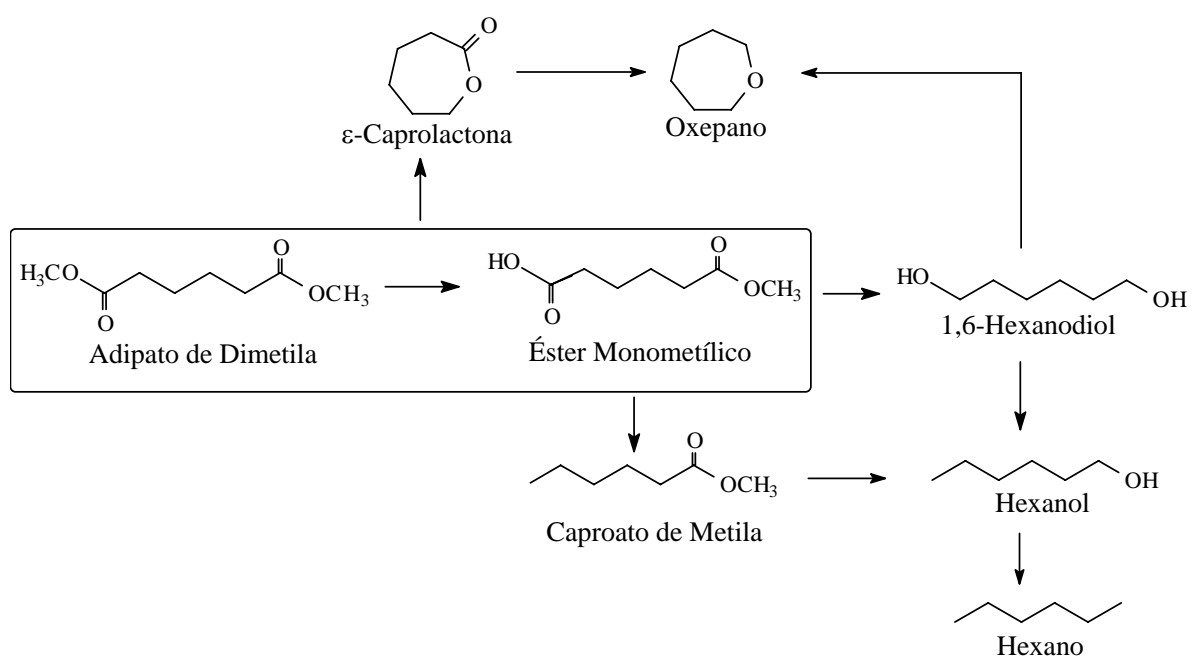


Figura 2.8: Esquema reacional para a formação dos produtos de hidrogenação.

3. Metodologia

Os suportes utilizados para a preparação dos catalisadores foram a argila comercial pilarizada com alumínio Al-PILC (Fluka, CAS 139264-88-3) e a argila natural brasileira NT25 pilarizada com alumínio e com estanho. A argila comercial foi utilizada como fornecida pelo fabricante. Os procedimentos de pilarização da NT25 são apresentados a seguir.

Todos os reagentes utilizados nos procedimentos descritos neste trabalho possuem pureza de grau analítico (p.a.) ou superior.

3.1. Pilarização da Argila

As argilas pilarizadas com Al e com Sn foram preparadas a partir de uma bentonita brasileira, identificada como NT25, proveniente de Boa Vista, Paraíba. A composição química desta argila foi obtida pela combinação dos resultados fornecidos por duas técnicas: fluorescência de raios X (FRX) e espectrofotometria de absorção atômica (EAA). A quantificação foi feita em um espectrômetro Philips, modelo PW2404, e em espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo AA12/1475. O procedimento de quantificação é apresentado na Figura 3.1.

Inicialmente, a argila foi submetida a um procedimento de purificação (SOUZA, 1998) para remoção das seguintes impurezas:

- **Matéria orgânica:** em béquer de 1000 mL, foram adicionados 70,0 g de argila NT25 e 240 mL de solução tampão de acetato de sódio pH 5,0. A mistura foi aquecida em banho-maria a 70°C, sob agitação magnética, e foram adicionados 140 mL de peróxido de hidrogênio a 30%. O aquecimento e a agitação foram mantidos por 72 h. Ao final deste período, a suspensão foi centrifugada e lavada repetidas vezes com água destilada.
- **Óxidos de ferro:** a amostra do item anterior foi tratada com 1,75 L de solução 0,1 mol/L de HCl. A suspensão foi mantida sob agitação magnética, a 40°C, por 1 h. Foram adicionados 3,5 g de NaCl e o sólido foi, então, separado por centrifugação. O procedimento foi repetido, substituindo-se a solução de HCl

por uma solução de ácido cítrico 100 g/L e, logo a seguir, novamente com a solução de HCl. Ao final dos procedimentos, a argila foi lavada com água destilada e centrifugada, até teste negativo da presença de cloreto.

- Quartzo e outras impurezas: a maior parte das impurezas presentes possui densidade maior do que a própria argila. Assim, ao centrifugar uma suspensão das argilas, estas impurezas tendem a se depositar no fundo do tubo, o que permite a sua separação e remoção. Como os procedimentos anteriores incluem diversas etapas de lavagem e centrifugação, não houve a necessidade de efetuar um procedimento específico para esta eliminação.

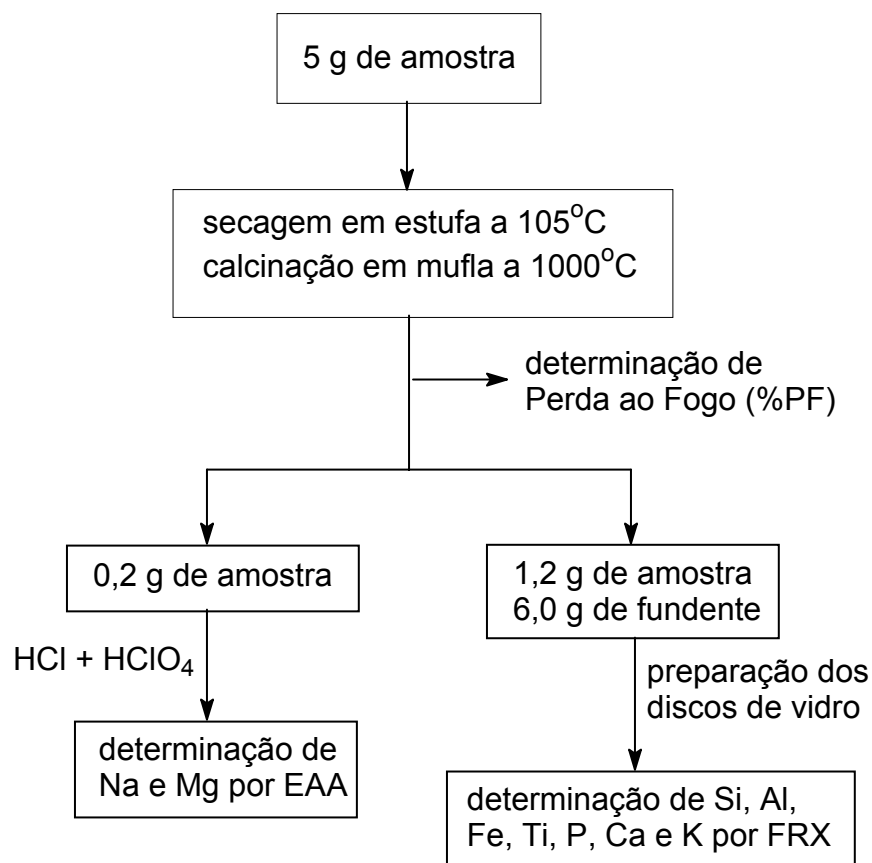


Figura 3.1: Esquema analítico para análise da composição química das amostras por EAA e FRX.

A seguir, foi feita a conversão da argila na forma sódica (Na-mont) por tratamento com solução de cloreto de sódio 1 mol/L à temperatura ambiente, sob agitação por 72 h. O sólido foi então separado por filtração a vácuo e lavado até pH

neutro. Neste ponto, foi feito um teste com $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ para confirmar a ausência de cloretos em solução. O material foi mantido em suspensão aquosa até o momento do uso.

3.1.1 Pilarização com Alumínio

Quatro procedimentos de pilarização com alumínio foram testados:

- Conforme LAHAV *et al.* (1978): A solução de Al_{13} foi preparada por titulação lenta de uma solução aquosa de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 mol/L com uma solução de NaOH 0,4 mol/L sob agitação vigorosa, até uma razão molar $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ igual a 2,2. Foi obtida uma solução turva que, após 3 h sob agitação, apresentava-se límpida. Após envelhecimento por 24 h a temperatura ambiente, esta solução foi adicionada a uma suspensão aquosa contendo 2% m/m de argila até se atingir uma relação Al/argila de 5 mmol/g. A suspensão foi mantida a temperatura ambiente por 24 h sob agitação mecânica lenta, sendo o material sólido separado por centrifugação e lavado pelo processo centrifugação, decantação, adição de água deionizada e redispersão do sólido por agitação vigorosa, até ausência de cloretos (teste com $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$). A secagem foi feita a 60°C por 24 h. O sólido intercalado foi pulverizado em almofariz de ágata e, então, submetido a um tratamento térmico até 200°C (taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$), sob fluxo de nitrogênio (50 mL/min), e de 200°C a 400°C com ar sintético (mantendo a mesma rampa de aquecimento e fluxo), com manutenção da temperatura final por 3 h. Este procedimento foi denominado como “tradicional” e forneceu o material identificado como A ℓ -PILC 02. Alternativamente, foi utilizada uma suspensão aquosa concentrada de argila, contendo 40% m/m, e substituindo o procedimento de centrifugação por diálise (A ℓ -PILC 03), conforme discutido por MOLINA *et al.* (1992).
- Conforme SALERNO e MENDIOROZ (2002): este procedimento é análogo ao “tradicional”, com a substituição da solução de Al_{13} produzida a partir da mistura de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com NaOH , pela solução aquosa de cloridrato de

alumínio 50% m/m (Chlorydrol[®]). Após lavagem, secagem e calcinação do sólido, obtivemos o material identificado como Al-PILC 04.

- Conforme AOUAD *et al.* (2005): o procedimento de pilarização com Chlorydrol[®] foi repetido, substituindo a etapa de envelhecimento pela incidência de MW. A suspensão foi transferida para tubos de Teflon hermeticamente fechados e, então, tratados em um forno de microondas (Microwave Digestion System, modelo MDS-2000) operando na frequência de 2,4 GHz. A amostra foi irradiada a 100 W (95°C) por 6 min. Após lavagem, secagem e calcinação do sólido, obtivemos o material identificado como Al-PILC 05.

3.1.2 Pilarização com Estanho

Três procedimentos de pilarização com estanho foram testados:

- Conforme CHOUDARY *et al.* (1990): 2,32 g de cloreto de trifenilestanho (C_6H_5)₃SnCl (Aldrich) foram dissolvidos em 80 mL de álcool etílico (Merck). A esta solução foram adicionados 5 g de argila, vagorosamente e sob agitação. O sistema foi mantido em atmosfera de nitrogênio e sob refluxo por 6 h. O material sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado com álcool etílico. O material assim obtido, identificado como Sn-PILC 02, foi seco a 110°C por 6 h.
- Conforme PÁLINKÓ *et al.* (1995): 3,67 g de hexafluoroestanoato(IV) de amônio foram dissolvidos em 100 mL de água e adicionados a uma suspensão aquosa da argila (8 g em 300 mL), vagorosamente e sob agitação. O sistema foi mantido sob agitação à temperatura ambiente por 3 h e, então, submetido a refluxo por 24 h. O material sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado até ausência de cloretos. O material assim obtido, identificado como Sn-PILC 03, foi seco a 110°C por 6 h.
- Conforme ASHCROFT *et al.* (1991): o procedimento de pilarização com hexafluoroestanoato(IV) de amônio foi repetido, substituindo a etapa de envelhecimento pela incidência de MW. A suspensão contendo 0,46 g de

hexafluoroestanho(IV) de amônio em 12,5 mL de água + 1 g da argila em 37,5 mL de água foi transferida para tubos de Teflon hermeticamente fechados e, então, tratados em um forno de microondas (Microwave Digestion System, modelo MDS-2000) operando na frequência de 2,4 GHz. A amostra foi irradiada a 100 W (95°C) por 6 min. O material sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado até ausência de cloretos. O material assim obtido, identificado como Sn-PILC 01, foi seco a 110°C por 6 h.

3.2 Preparação dos Catalisadores

3.2.1 Catalisadores Suportados em Al-PILC

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação em solução aquosa, que consiste na suspensão do suporte em uma solução do sal precursor contendo o metal de interesse, na quantidade que se deseja depositar. Os catalisadores apresentaram um teor nominal de 2% em peso de Pt, Pd ou Ru. O suporte utilizado foi a argila pilarizada com alumínio Al-PILC (Fluka, CAS 139264-88-3). Os sais precursores empregados foram $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 0,68\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%), PdCl_2 (Aldrich, 99,99%) e $\text{RuCl}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (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 60°C e vácuo durante 5 h. A seguir, foi realizada uma secagem em estufa por um período de 12 h, à temperatura de 120°C, que forneceu os sólidos identificados como Pt/Al-PILC 01, Pd/Al-PILC 01 e Ru/Al-PILC 01. Após a conclusão dos procedimentos de pilarização, a argila identificada como Al-PILC 05 também foi utilizada com suporte para a preparação de catalisadores, em semelhança ao indicada para a Al-PILC comercial.

Os catalisadores foram, então, submetidos aos tratamentos térmicos de calcinação, conforme procedimento descrito a seguir.

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), obtida a partir de SnCl₂ (Aldrich, 98%), em quantidade suficiente para atender a razão metal:estanho de 1:2.

3.2.2 Catalisadores Suportados em Sn-PILC

O rutênio foi suportado na argila pilarizada com estanho utilizando o mesmo procedimento descrito em 3.2.1, para as argilas pilarizadas com alumínio.

3.2.3 Modificação dos Catalisadores

Os catalisadores obtidos em 3.2.1 foram submetidos a um procedimento de impregnação com bário, visando reduzir a acidez superficial dos sólidos. Para 2 g de cada catalisador foram adicionados 200 mL de uma solução 0,1 mol/L de Ba(NO₃)₂. O sistema foi mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente por 2 h. O material sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado com água deionizada até ausência de cátions bário (teste com Na₂SO_{4(aq)}). Após secagem a 110°C por 6 h foram obtidos os materiais identificados como Pt/Al-PILC 01Ba, Pd/Al-PILC 01Ba e Ru/Al-PILC 01Ba.

De maneira semelhante, o suporte Al-PILC foi modificado com lítio, antes de ocorrer a impregnação do rutênio e do estanho. Para cada 2 g de suporte, foram adicionados 200 mL de uma solução 0,1 mol/L de LiCl. Após 2 h sob agitação magnética, o sólido foi separado por filtração e lavado com água deionizada até teste negativo para cloretos (solução de AgNO₃). O material foi seco em estufa a 110°C, transferido para um reator de vidro e aquecido (10°C/min) sob atmosfera de N₂ até 250°C. Esta temperatura foi mantida por 15 h, sendo obtido o material identificado como Ru-Sn/Al-PILC 01Li.

3.2.4 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 à 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 3.2 ilustra o equipamento. O gás foi admitido pela parte inferior da célula a uma vazão de 50 mL/min. Os catalisadores foram calcinados a 400°C por 4 h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.



Figura 3.2: Equipamento usado para tratamento térmico.

3.1.4 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 H₂ puro com uma vazão de 40 mL/min, a 400°C durante 2 h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O sistema utilizado foi o mesmo descrito no item anterior, trocando apenas a linha de gás de alimentação.

3.2. 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.

3.2.1. 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 adsorvivo) 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 (FIGUEIREDO, 1987):

$$\frac{1}{V((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{(C-1)P}{C.V_m.P_0} \quad (3.1)$$

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 $\frac{1}{V((P_0/P)-1)}$ 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:

$$S_g = s_m \cdot N_m \quad (3.2)$$

onde: S_g = área superficial específica

s_m = área ocupada por uma molécula de gás na monocamada (N_2) = 0,162 nm².

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 (Figura 3.3), no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP. A técnica consiste em adicionar N_2 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 s.

Sabe-se que no tubo padrão não ocorre nenhum fenômeno de adsorção, enquanto que a amostra adsorve N_2 . As medidas de adsorção física de nitrogênio foram realizadas a uma temperatura de -196°C , com pressões absolutas na faixa de 10 a 925 mmHg, e a dessorção foi realizada à temperatura ambiente.

A superfície específica total foi calculada segundo o método BET. O volume total de poros foi calculado a uma pressão parcial $P/P_0 = 0,98$. O volume de microporos foi calculados pelo método *t-plot*. O volume de mesoporos foi calculado pelo método BJH. A superfície específica externa foi obtida pela diferença entre as superfícies BET e de microporos, e compreende a contribuição de meso e macroporos.



Figura 3.3: Equipamento usado para análise de área superficial específica e quimissorção.

A determinação da área superficial e do volume poroso em argilas pilarizadas é controverso. Como a distância interlaminar é da ordem de apenas alguns diâmetros moleculares, a formação da monocamada de nitrogênio sobre a superfície das lâminas sólidas ocorre segundo o mesmo mecanismo responsável pela deposição em sólidos não porosos. Assim, o uso da equação de Langmuir apresenta-se como razoável para representar a área superficial. OCCELLI *et al.* (2000) avaliaram diversos métodos de cálculo para a área superficial de argilas pilarizadas. Como esperado, a área estabelecida pelo método BJH, que é válido apenas para poros com diâmetro superior a 18 Å (mesoporos), subestima grosseiramente a área dos materiais pilarizados. O método DFT (*density functional theory*) (OLIVIER, 1995) pode ser aplicado a poros com diversas geometrias, dentre as quais os poros tipo fenda (nos quais a relação largura/profundidade $\ll 1$) e tipo cilíndricos. Quando aplicado para poros tipo fenda, a área superficial obtida correspondeu a apenas metade do valor encontrado com a equação BET, o que pode ser justificado pelas dimensões destes poros em argilas pilarizadas (relação largura/profundidade ≤ 2) (SING, 1985). Por outro lado, o valor calculado considerando poros cilíndricos apresenta boa concordância com a área BET. Segundo os autores, estes resultados indicaram que a deposição de monocamadas fora do microespaço das argilas pilarizadas é desprezível, e que a equação de BET pode ser utilizada adequadamente para estimar a área superficial nestes materiais.

3.2.2. 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 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.* (1994) citam a quimissorção de O_2 e CO ; a quimissorção de H_2 , evitando a formação de β -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 α -hidreto ou possível fisissorção. O último não possui boa exatidão, por ser uma técnica em fluxo, nem possibilita a determinação do hidrogênio fracamente adsorvido. 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 3.4. (REYES, 2001). 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.

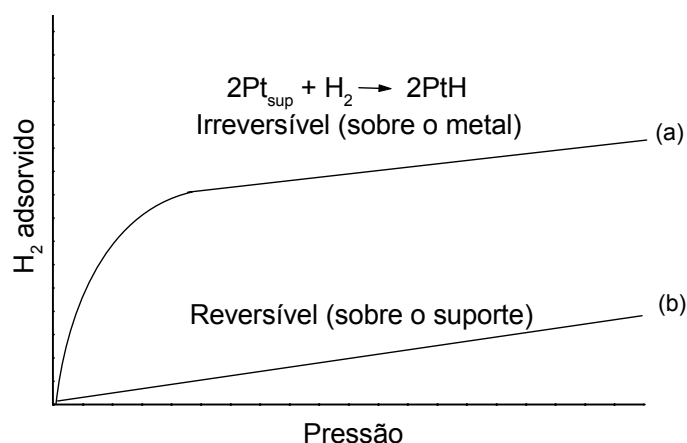


Figura 3.4: Tipos de isotermas de adsorção (RAGAINI, 1994).

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.* (1997).

$$A(m^2 g^{-1}) = \frac{V_m}{22414} N_A n \frac{1}{m} a_m \frac{100}{C_m} \quad (3.3)$$

$$D(\%) = \frac{\left(\frac{V_m \cdot n}{22414 \cdot m} \right)}{\left(\frac{C_m}{100 \cdot M} \right)} \quad (3.4)$$

sendo,

V_m = o volume de H₂ na monocamada quimissorvida, (cm³);

n = a estequiometria de quimissorção (átomos de metal:moléculas 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, (m²);

M = a massa atômica do metal;

22414 = Volume Molar de um gás a 1 atm e 273,15 K (mL/mol)

Neste estudo empregou-se a quimissorção de H₂ com o objetivo de determinar a área metálica. Estas análises foram realizadas em um aparelho de adsorção da Micromeritics, modelo ASAP 2010 Chem. (Figura 3.3), no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) 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 120°C. Em seguida, os catalisadores foram reduzidos “*in situ*” a 400°C por 2 h sob fluxo de H₂ e novamente o sistema foi evacuado sob fluxo de H₂ por 1 h até atingir a temperatura de adsorção.

As medidas de quimissorção de H₂ dos catalisadores de Pt e Pd analisados foram obtidas, respectivamente, a uma temperatura de 35°C e 100°C, 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 H₂ formam hidretos. De acordo com REYES (2001), o Pd forma hidretos à pressão atmosférica e a temperaturas de até 27°C. Para evitar que a quantidade de H₂ absorvida seja maior do que a real, as análises de quimissorção de H₂ devem ser realizadas a pressões baixas e a temperaturas da ordem de 70°C.

A estequiometria de absorção metal:H usada para os cálculos foi de 1:1, segundo a reação de quimissorção (Equação 3.5) embora a estequimometria pode ser superior a 1 para os metais altamente dispersos, devido a uma adsorção não dissociativa do H₂ sobre os sítios.



3.2.3. 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 10^5 vezes, com excelente profundidade de foco.

A MEV foi realizada em microscópio Leica-Zeiss LEO 440i, no qual está acoplado um analisador dispersivo de energia de Si(Li) com janela de Be, Oxford 7060 (Figura 3.5). Foram realizadas análises de EDS (“Energy-Dispersive electron probe X-ray analysis”) com mapeamento elementar, no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) 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.



Figura 3.5: Equipamento usado para análise de microscopia.

3.2.4. 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_2 .

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, cujo esquema é apresentado na Figura 3.6, 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_2 - 98% N_2 , e um cilindro de gás inerte de referência, N_2 .

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_2 até uma temperatura de $150^\circ C$ por 30 min, a fim de remover qualquer umidade existente na superfície dos sólidos, evitando interferências no sinal elétrico ao longo da análise. Os catalisadores contendo paládio foram resfriados até a temperatura de $-60^\circ C$, empregando-se um banho de gelo seco. Após a estabilidade da linha de base, o reator foi retirado lentamente do banho, deixando atingir 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 até $800^\circ C$, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$.

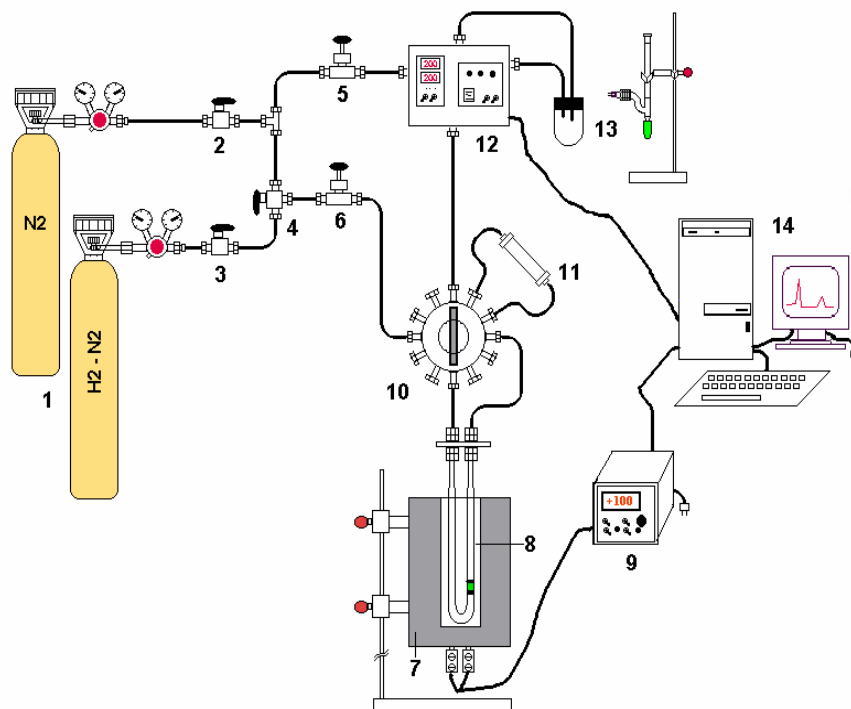


Figura 3.6: Sistema para redução à temperatura programada -RTP.

1- Cilindros de gases para alimentação, 2-Válvula globo para controle do fluxo de nitrogênio, 3 - Válvula globo para controle do fluxo da mistura hidrogênio-nitrogênio, 4 – Válvula seletora de gás, 5 – Válvula agulha para regular vazão do gás de referência (N_2), 6 - Válvula agulha para regular vazão do gás de redução (H_2-N_2), 7- Forno, 8 – Reator com amostra, 9 – Controlador de temperatura, 10 – Válvula de 6 vias, 11 –Trapping com zeólita, 12 – Detector de condutividade térmica –TCD, 13 – Sistema de purga e medida de vazão de gases, 14 – Microcomputador para aquisição e tratamento de dados de redução.

3.2.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X - XPS

A espectroscopia é a ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Diversas técnicas podem ser utilizadas na caracterização de sólidos inorgânicos com o objetivo de obter informações estruturais, morfológicas e texturais. Por exemplo, para o estudo envolvendo o interior das amostras podemos citar a espectroscopia no infravermelho. Para a caracterização da superfície dos sólidos inorgânicos, vários métodos espectroscópicos e microscópicos são utilizados, uma vez que o estudo das

propriedades superficial tem grande importância para diversas áreas, tais como a catálise heterogênea, a atividade de superfícies metálica e as propriedades ácidas de óxidos mistos, dentre outros. Dentre as várias técnicas espectroscópicas disponíveis, podemos destacar a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), que permite a investigação da superfície dos mais diferentes materiais. Também conhecida por Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de catalisadores no estado sólido, pois pode fornecer dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação elementar, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximos a superfície da amostra (NIEMANTSVERDIET, 1995).

O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico. A energia transportada por um fóton de raios X é absorvida pelo átomo alvo, tornando-o excitado. No processo de relaxamento ocorre a emissão de um fotoelétron proveniente das camadas eletrônicas mais internas do átomo. A energia cinética E_c do fotoelétron que deixa o átomo alvo depende da energia do fóton incidente, $h\nu$, e é expressa pela lei fotoelétrica de Einstein:

$$E_c = h\nu - E_1 - \phi \quad (3.6)$$

onde E_1 é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e ϕ é a função-trabalho do espectrômetro, que é um fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido (CEZAR, 1998). Em XPS mede-se a intensidade de fotoelétrons $N(E)$ como função de suas energias cinéticas (E_c). Porém, os espectros de XPS são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual $N(E)$ é uma função de E_1 .

De acordo com o modelo de Bohr, todos os elétrons do átomo de um dado elemento obedecem a orbitais bem definidos de energia, característicos deste elemento. Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Isso se dá pelo fato de que os níveis de energia do processo de fotoemissão são

quantizados, sendo assim os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética de picos discretos relativos às camadas eletrônicas do átomo foto-ionizado. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado (NASCENTE, 1998). Os picos dos fotoelétrons são rotulados segundo os números quânticos do nível do qual o elétron se origina. Um elétron com momento angular orbital L (s, p, d, f, etc) e momento angular de spin S tem um momento angular orbital total $J = L + S$. Cada nível com $J \geq 1$ tem dois sub-níveis, pois $S = \pm \frac{1}{2}$, com uma separação de energia conhecida por separação spin-órbita. Por exemplo, o elétron do nível 2p do cobre origina dois picos de fotoemissão, $2p_{3/2}$ (com $L = 1$, $J = 1 + \frac{1}{2}$) e $2p_{1/2}$ (com $L = 1$, $J = 1 - \frac{1}{2}$) (ERTL, 1997).

Os espectros de XPS dos catalisadores utilizados neste trabalho foram obtidos em um analisador hemisférico HA100 VSW (Figura 3.7), do Instituto de Física da UNICAMP, operando em modo de transmissão fixo (energia de passagem 44 eV), o qual fornece uma largura da linha de 1,6 eV de Au $4f_{7/2}$. A radiação $K\alpha$ do alumínio (1486,6 eV) foi utilizada para a excitação. A pressão foi mantida em valores inferiores a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar durante toda a análise. Os resultados permitiram identificar elementos e fases presentes na superfície dos sólidos.

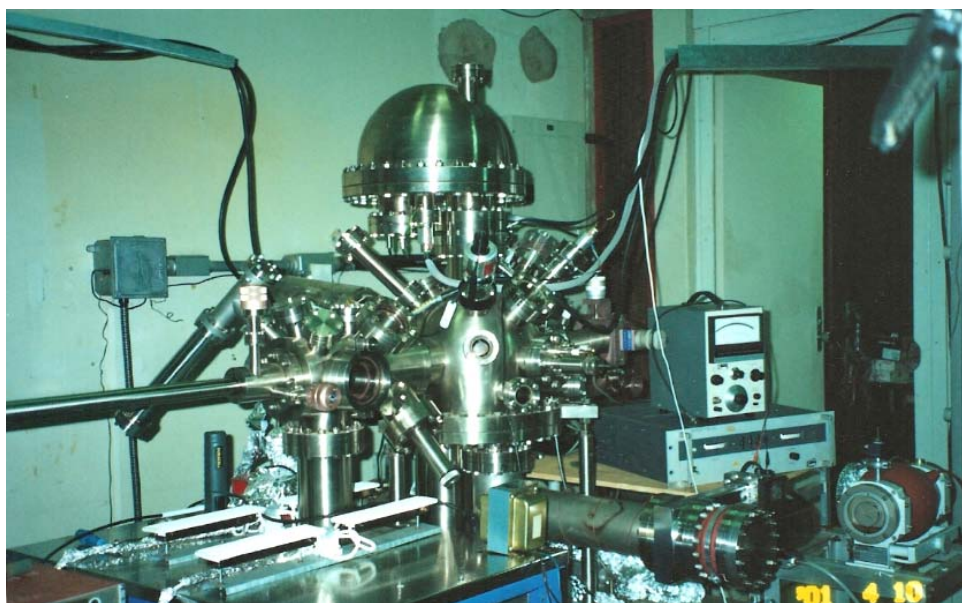


Figura 3.7: Equipamento usado para análise de XPS.

3.2.6. Difração de Raios X - DRX

Dentre as várias técnicas de caracterização de sólidos, a difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em argilominerais. Isto é possível porque nestes materiais os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 3.7), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3.7)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados. A análise química, portanto, não poderia ser utilizada para identificar fases polimórficas. A semelhança do comportamento térmico dos argilominerais também descarta a utilização isolada das técnicas termo-diferenciais. Por outro lado, na caracterização de argilas, o elevado teor de quartzo da amostra e sua facilidade de orientar-se resultam em picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina, prejudicando muitas vezes a identificação e caracterização das demais fases.

O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips X'Pert PW3373 (Figura 3.8) equipado com monocromador de grafite, janelas automáticas com superfície total de varredura constante de 14 mm, porta-amostra giratório, temperatura ambiente e detector proporcional. Utilizou-se a radiação $K\alpha$ do Cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e uma potência de excitação de 2 kW (40 kV e 50 mA). A velocidade angular do goniômetro foi de $0,02^\circ 2\theta$ e tempo de 0,4s, e o intervalo usual de varredura foi de $2\theta = 2$ a 35° .

Uma análise complementar de caracterização da argila NT25 *in natura* foi realizada no Laboratório de Raios X, do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Foi utilizando um difratômetro Philips PW 3710, equipado com ânodo de cobre ($\lambda_{CuK\alpha_1} = 1,54060 \text{ \AA}$), com monocromador de grafite, steps de $0,02^\circ 2\theta$ e tempo de 0,4s, gerador de tensão e corrente ajustados para 45 kV e 40 mA, respectivamente (potência de 1,8 kW). As varreduras foram realizadas em diferentes intervalos 2θ , de acordo com o objetivo da análise, que serão descritos no capítulo 3. A aquisição e o tratamento dos dados foram realizados de modo digital, com softwares do próprio equipamento (APD) e busca no banco de dados do PDF-ICDD (*Powder Diffraction File – International Centre for Diffraction Data*).

As amostras já se encontravam pulverizadas em granulometria compatível para a análise. Três tipos de preparação foram realizados (MOORE, 1997):

1) Varredura Total, para obter a composição mineralógica global – no intervalo de 5° a $65^\circ 2\theta$, fenda divergente e fenda de espalhamento de 1° e fenda de recepção de 0,2 mm. A amostra foi montada em lâmina de vidro ou em porta-amostra comum, de alumínio, vazado, com preenchimento de modo a não obter orientação preferencial;

2) Preparação especial para argilominerais – no intervalo de exposição de 3° a $30^\circ 2\theta$. A fração argila da amostra foi separada por centrifugação, montada em lâmina de vidro e submetida a três varreduras, na seguinte seqüência: (a) amostra orientada; (b) amostra glicolada; e (c) amostra aquecida a 550° C .

3) Preparação especial para análise da Reflexão (060) – Análise feita em um intervalo restrito de 2θ (55 a 65°), com aquisição mais lenta, a fim determinar o pico/reflexão (060), que permite separar os argilominerais 2:1 dioctaédricos dos trioctaédricos.



Figura 3.8: Equipamento usado para análise de DRX.

3.2.7. Análise Térmica – TGA e DSC

De acordo com a International Confederation of Thermal Analysis (ICTA), uma análise térmica corresponde a “um grupo de técnicas no qual uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura”. Dentre as técnicas mais comuns relacionadas à análise térmica, destacam-se na análise de argilas a termogravimetria (TG) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados de TG geralmente são apresentados na forma derivativa (DTG). Neste ponto, deve-se chamar a atenção para a diferença entre derivativa e diferencial. A primeira corresponde ao processo matemático de

aplicação de derivadas, enquanto a segunda está relacionada a subtração entre dados. Assim, na técnica análise térmica diferencial (DTA) a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida IUPAC (1980).

Embora DTA seja a técnica mais utilizada na mineralogia de argilas, a discussão de dados de TG e DTG é cada vez mais freqüente, principalmente após o uso de equipamentos e a incorporação de softwares que permitem a coleta e conversão dos dados necessários às técnicas, de maneira simultânea. A principal aplicação da termogravimetria (TG e DTG) tem sido na avaliação dos processos que dão origem a picos na DTG, o que permite verificar a faixa de temperatura na qual um dado processo ocorre, bem como quantificar a variação de massa a ele relacionada. Em diversas situações, a análise dos resultados da DTG revela picos que correspondem a ocorrência de reações múltiplas que não ficam evidentes nas curvas de TG (MIFSUD, 1978). O uso da termogravimetria no estudo cinético de reações tem como vantagens: determinações mais rápidas do que as investigações isotérmicas; em métodos isotérmicos algumas reações podem ocorrer antes que a temperatura de interesse seja atingida; a faixa integral de temperatura desejada é coberta sem qualquer exclusão. A grande restrição está relacionada à avaliação adequada da quantidade de amostra a ser utilizada na análise, de modo a minimizar a ocorrência de gradientes de temperatura na amostra.

O uso de DSC está relacionado à avaliação de variações de entalpia que ocorrem durante uma dada reação. Em argilas, esta análise demonstra a perda de água e mudanças de fase que podem ocorrer com o aquecimento. As temperaturas nas quais estes processos ocorrem são típicas para vários tipos de argilas, enquanto que a absorção e a liberação de calor associadas estabelecem o caráter endo- ou exotérmico destes processos (VAN OLPHEN, 1977).

As análises de TG foram realizadas em um aparelho Netzsch Thermogravimetric Analysis TG209, na Faculdade de Química da PUC-Campinas, no intervalo de temperaturas de 25 a 900°C, sob uma taxa de aquecimento de 20°C/min e fluxo constante de ar sintético (100 mL/min), dispendo-se a amostra

(aproximadamente 8 mg) em panela de alumina. As análises de DSC (Figura 3.9) foram feitas em um aparelho Netzsch Differential Scanning Calorimeter DSC200, no intervalo de 0 a 500°C, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo constante de ar sintético (100 mL/min), utilizando-se amostras (aproximadamente 7 mg) mantidas em porta-amostra de alumínio hermeticamente fechado.



Figura 3.9: Equipamento usado para análises térmicas.

3.2.8. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) de piridina adsorvida

A espectroscopia no infravermelho é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. Esta técnica se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Quando interage com moléculas, esta radiação produz alteração no comportamento vibracional e rotacional das mesmas e com esta perturbação poderemos obter alguma informação sobre a geometria molecular. A maior utilidade da espectroscopia

no infravermelho encontra-se na identificação de moléculas orgânicas e organometálicas. A alta seletividade do método torna possível a estimativa de um analito em uma matriz complexa. Este método implica a análise dos movimentos de rotação e de vibração dos átomos em uma molécula. A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise que permite coletar o espectro infravermelho com mais rapidez. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, o feixe contendo todos os comprimentos de onda selecionados do infravermelho é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra, o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal temos um espectro idêntico ao da espectroscopia convencional, dita dispersiva.

No caso de amostras sólidas, como neste trabalho, é necessário misturar uma certa quantidade da amostra com um sal altamente purificado (geralmente brometo de potássio). Essa mistura é triturada e prensada a fim de se formar uma pastilha pela qual a luz pode passar. Essa pastilha precisa ser prensada a altas pressões a fim de garantir de que ela seja translúcida.

Pastilhas contendo 10 mg das argilas pilarizadas foram preparadas sob pressão de 10 t/cm por 15 min. As pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico a 400°C, por 2 h, sob vácuo. Após serem resfriadas à temperatura ambiente, foram submetidas a um fluxo de nitrogênio (50 mL/min) saturado com vapores de piridina durante 2 h. O excesso de piridina que permeou as pastilhas foi removido sob vácuo por 1 h. As pastilhas foram submetidas a subseqüentes tratamentos térmicos de 1 h a 100, 200, 300, 400, 500 e 600°C, sob vácuo. Após cada etapa do tratamento, os espectros foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrômetro Nicolet modelo Protégé 460 (Figura 3.10), na Faculdade de Química da PUC-Campinas.



Figura 3.10: Equipamento usado para análise de FTIR.

3.2.9. Dessorção de Piridina a Temperatura Programada - TPD

Diversas técnicas são utilizadas para identificar e quantificar a força de sítios ácidos. A técnica de dessorção a temperatura programada (TPD) de moléculas padrão é a mais utilizada. Esta análise foi realizada mediante acompanhamento da perda de massa das mesmas amostras submetidas ao FTIR, em análise de TG (Netzsch Thermogravimetric Analysis TG209), conforme descrito em 3.2.7. Dos resultados de perda de massa de cada amostra contendo piridina, foi subtraída a perda de massa de uma amostra que não foi submetida ao procedimento de adsorção da piridina, de modo que o resultado traduza apenas o teor de base que está incorporada na amostra em função da temperatura.

3.2.10. Ponto de Carga Zero - PZC

O ponto de carga zero para um dado sólido é o pH no qual a sua densidade de carga superficial é zero IUPAC (1997). O exemplo de uma isoterma de carga superficial é apresentado na Figura 3.11.

A importância desta determinação reside no fato de que, em função do pH do meio, a superfície de um sólido poderá assumir carga positiva (se o pH da solução for inferior ao PZC) ou negativa (se o pH da solução for superior ao PZC). No primeiro caso, temos uma superfície na qual ânions podem ser adsorvidos, enquanto a segunda situação corresponde a adsorção de cátions. Assim, no caso de se utilizar um sólido para a deposição de metais ativos, as propriedades de adsorção em função do pH são fundamentais.

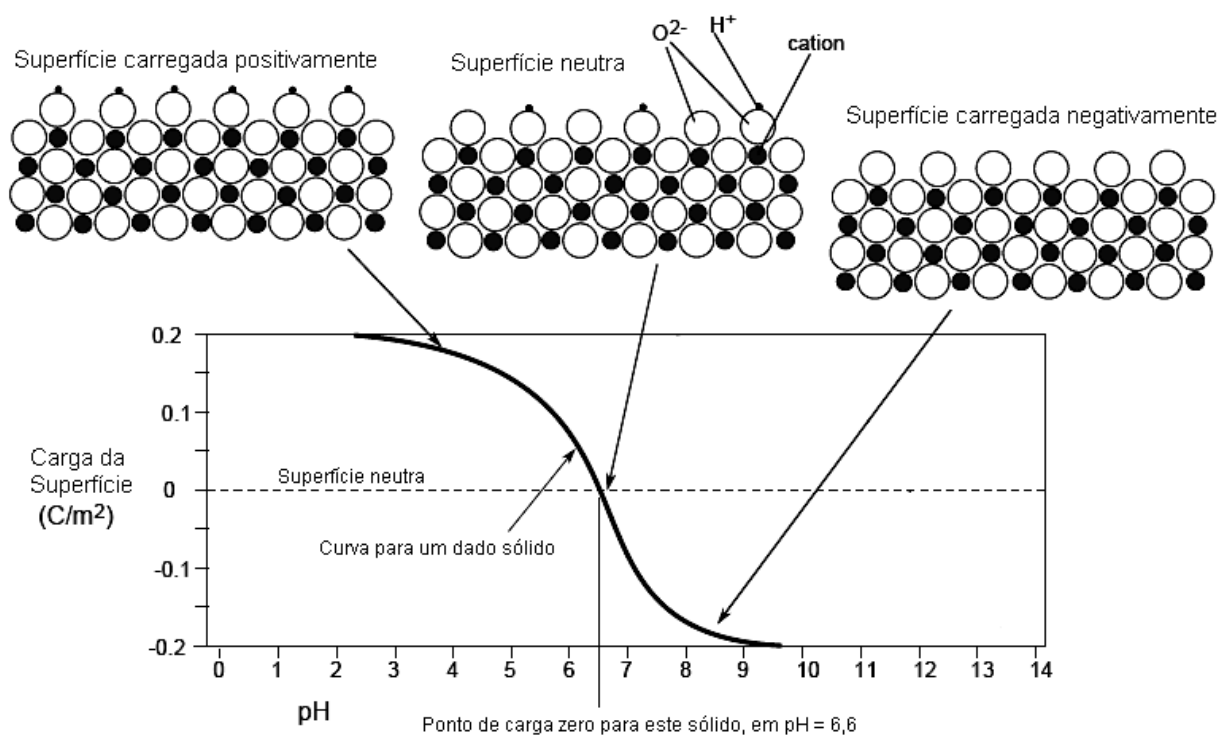


Figura 3.11: Isotherma de carga superficial de um sólido.

Neste trabalho, a determinação de PZC foi feita de acordo com método proposto por MRAD *et al.* (1997). Se uma amostra com pH inicial igual a 9,0,

ajustado pela adição de NaOH 0,1 mol/L, for titulado com uma solução de HCl 0,1 mol/L, a carga superficial Q (em mol de cargas por grama) do sólido pode ser calculada como uma função do pH, de acordo com a Equação 3.8.

$$Q = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} \quad (3.8)$$

Onde C_A é a concentração do ácido adicionado, C_B é a concentração da base forte antes da titulação, $[OH^-]$ e $[H^+]$ são, respectivamente, a concentração de hidroxilas e prótons livres (obtidos de acordo com as medidas de pH) e a é a concentração da fase sólida em suspensão (g/L). O procedimento foi realizado em meio de $NaNO_3$ 0,1 mol/L, utilizado para manter a força iônica elevada e constante, facilitando a obtenção de valores de pH reproduzíveis. O sal foi escolhido por apresentar íons monovalentes (Na^+ e NO_3^-) que não são especificamente adsorvidos (NOH, 1989).

3.2.11. Capacidade de troca catiônica - CTC

Os métodos para determinação da CTC são baseados na troca completa dos cátions naturalmente presentes na argila por espécies iônicas como amônio, potássio, sódio, azul de metileno, bário e complexos de cobalto com amônio, prata com tiouréia e cobre com etilenodiamina (MEIER, 1999). Entretanto, o valor de CTC é dependente do tipo de cátion utilizado. De modo a promover a troca total e rápida, o cátion escolhido deve estar em elevada concentração ou apresentar elevada afinidade pela argila. A primeira possibilidade não é adequada, uma vez que a suspensão da argila deve ser lavada até eliminação total do excesso de cátions presente, o que nem sempre ocorre a contento. Dentre os procedimentos normalmente utilizados, a troca com acetato de amônio é o método mais bem estabelecido (MACKENZIE, 1951), embora seja demorado.

Métodos mais recentes utilizam complexos metálicos com elevada afinidade à argila, dentre os quais o complexo bis-etilenodiaminacobre(II) (BERGAYA, 1997). Estes íons permitem a determinação da CTC em função da redução na concentração

de cobre(II) em solução, determinada por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Como a CTC é relacionada tanto às cargas negativas permanentes quanto às dependentes do pH, GRIM (1968) propôs que a determinação seja feita em pH = 7, de modo que somente os cátions de troca das cargas estruturais permanentes participem do processo. Assim, a escolha do complexo metálico a ser utilizado na determinação deve considerar este fato. O complexo bis-etilenodiaminacobre(II) apresenta composição inalterada em soluções aquosas com valores de pH entre 6 e 8 (STADLER, 1994) e é fortemente estabilizado em argilas (MAES, 1978). Além disso, apresenta uma área estimada de 40 \AA^2 , o que permite a sua utilização mesmo em argilas com elevada densidade de carga superficial (BURBA, 1977).

Portanto, a avaliação da CTC das argilas neste trabalho foi realizada por dois métodos: a troca usual com acetato de amônio e determinação do nitrogênio retido pelo método de Kjeldahl (WAJIMA, 2006), e a troca com o complexo bis-etilenodiaminacobre(II) e quantificação do cobre em solução por EAA.

A determinação da CTC com acetato de amônio foi realizada de acordo com o método de Schöerrenberg, adaptado por WAJIMA *et al.* (2006). Os cátions trocáveis das argilas (*in natura* e pilarizadas) foram substituídos por NH_4^+ usando uma solução 1 mol/L de acetato de amônio (pH 7). Este processo, que teve a duração de 20 min, foi repetido três vezes, totalizando 1 h de troca. As amostras foram então lavadas com solução de etanol 80% para remover o excesso de sal. O teor de nitrogênio retido nas amostras foi determinado pelo método de Kjeldahl (Figura 3.12).

Para a determinação da CTC com o complexo de cobre, 2,5 mL de bis-etilenodiaminacobre(II) 0,05 mol/L, $\text{Cu}(\text{en})_2$, foram diluídos a 25 mL e adicionados a 0,3 g da argila a ser testada. O sistema foi mantido em agitação magnética constante durante 30 min. Após este período, a mistura foi filtrada e o cobre foi quantificado na fase líquida por espectrofotometria de absorção atômica. O teor de umidade da amostra de argila utilizada no teste foi determinado por análise termogravimétrica (MACKENZIE, 1951).



Figura 3.12: Equipamento usado para análise de nitrogênio pelo método Kjeldahl.

3.3. Testes Catalíticos

As condições reacionais para a hidrogenação do adipato de dimetila foram estabelecidas de acordo com os estudos realizados por FIGUEIREDO *et al.* (2005b). Na Tabela 3.1 são apresentadas as condições reacionais utilizadas.

Tabela 3.1: Condições empregadas nos testes catalíticos.

Pressão de H ₂	50 atm
Temperatura da Reação	255°C
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 (99,5%) – Merck, Hidrogênio 5.0 analítico (99,999%) - White Martins e Nitrogênio 5.0 analítico (99,999%) - White Martins.

3.3.1. Descrição do Equipamento Experimental

O equipamento mostrado na Figura 3.13, usado na avaliação do desempenho dos catalisadores, é constituído basicamente de um reator Parr de alta pressão e um sistema de alimentação gasosa.



Figura 3.13: Equipamento empregado nos testes catalíticos.

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 1 a 50 atm e o limite de temperatura é de 260°C.

O sistema de alimentação de gases é composto de um reservatório de alta pressão com capacidade máxima de armazenamento gasoso de 126 atm, 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.

3.3.2. 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 N₂, para eliminar o ar, e em seguida o processo de purga foi repetido com H₂, ambos por quatro vezes. Para ativação “in situ” do catalisador, o reator foi pressurizado a 50 atm e aquecido a 255°C, sob agitação constante de 1500 rpm. Nestas condições deu-se início ao processo de ativação do catalisador, com a duração de 1 h. Após o período de ativação, manteve-se a temperatura em 255°C e a pressão de H₂ em 50 atm. Então, interrompeu-se momentaneamente a alimentação de H₂, 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 H₂, o frasco de reagentes foi isolado do processo e, simultaneamente, o sistema de aquisição de

dados foi acionado, dando-se início à reação de hidrogenação do 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.

3.4. 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 separação cromatográfica adequada em relação ao demais compostos presentes no meio reacional. O aparelho utilizado foi um Cromatógrafo HP 6890, equipado com uma coluna capilar (100% polyethylene glycol) de 30 m de comprimento por 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme. O detector usado foi por ionização em chama e o gás de arraste, He. As condições empregadas na análise cromatográfica foram: 45°C isotérmico por 3 min, aquecimento de 7°C/min até 120°C, 6°C/min até 250°C e isotérmico a 250°C por 10 min. A identificação dos produtos foi previamente feita em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu CGMS-QP2010. A Figura 3.14 mostra um cromatograma típico dos principais produtos obtidos na hidrogenação do adipato de dimetila.

Para os produtos metanol, hexano, 1-hexanol, ϵ -caprolactona, 1,6-hexanodiol, ácido capróico e o éster monometílico do ácido adípico foram construídas curvas analíticas a partir de padrões com elevada pureza, para determinação de sua concentração durante a reação. As equações das retas obtidas são apresentadas na Tabela 3.2.

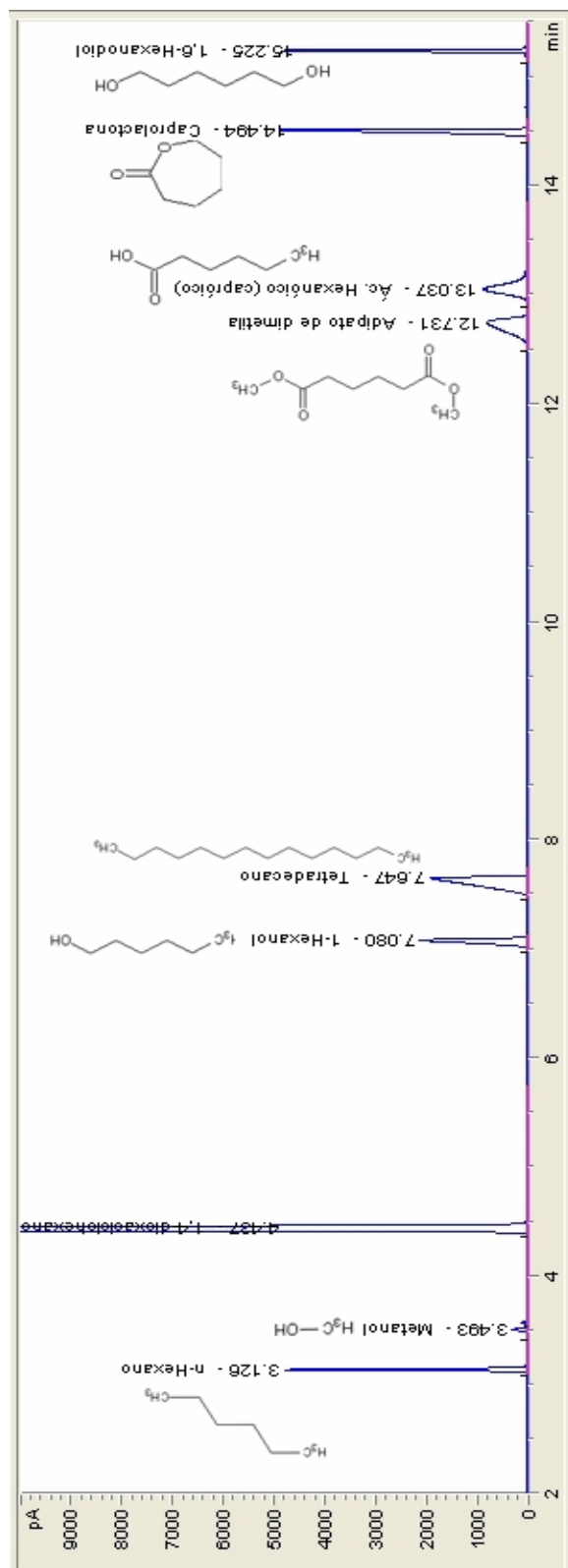


Figura 3.14: Cromatograma típico dos produtos da hidrogenação do adipato de dimetila.

Tabela 3.2: Equações das retas e coeficientes de correlação das curvas analíticas.

Produto	Equação da reta*	Correlação
Metanol	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,0483 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,0014$	0,9962
Hexano	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,3559 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,0093$	0,9980
1-Hexanol	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,3643 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,0115$	0,9977
ϵ -Caprolactona	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,3888 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} - 0,0147$	0,9959
1,6-Hexanodiol	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,3657 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,0067$	0,9957
Ácido Capróico	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,3613 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,0095$	0,9984
Adipato de Dimetila	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,3974 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,0091$	0,9985
Éster Monometílico do Ácido Adípico	$\frac{A_{prod}}{A_{pi}} = 0,3962 \frac{m_{prod}}{m_{pi}} + 0,0069$	0,9966

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

3.5. 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 com expressões semelhantes a 3.9, utilizada para o cálculo do 1,6-hexanodiol.

$$Seletividade(\%) = \frac{(C_{diol})_t}{\sum_i^n (C_{produtos})_t} * 100 \quad (3.9)$$

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:

$$X_{ADM} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (3.10)$$

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 4



4. Caracterização dos Catalisadores

4.1 Montmorilonita NT25

A montmorilonita NT25 utilizada neste trabalho é identificada pelo fornecedor (Bentonit União Nordeste S.A.) como uma bentonita cálcica contendo até 6% de quartzo, com as características apresentadas na Tabela 4.1. (FAVRE, 2005). Nesta tabela também foram incluídos os resultados de composição química obtidos conforme indicado na parte experimental. Por se tratar de material natural, pequenas variações na composição química foram encontradas.

Tabela 4.1: Propriedades indicadas pelo fornecedor e obtidas para a NT25.

PROPRIEDADES TÍPICAS				
Aspecto			Pó fino	
Umidade	%		8 a 12	
Granulometria	%		0 (40 mesh)	
			Máx. 15 (200 mesh)	
Inchamento	mL		Mín. 30	
Adsorção de Azul de Metileno	mL/0,5 g		Mín. 50 (Original)	
			Mín. 30 (550° C)	
pH (suspensão aquosa 2%)			8 a 9	
COMPOSIÇÃO QUÍMICA		indicada	obtida*	
			antes	após
SiO ₂	%	63,4	62,9	57,9
Al ₂ O ₃	%	15,7	14,0	16,7
Fe ₂ O ₃	%	6,4	8,5	8,8
MgO	%	2,6	2,0	2,7
CaO	%	< 1	0,7	1,1
Na ₂ O	%	1,8	0,8	0,7
TiO ₂	%	< 1	0,9	1,2
K ₂ O	%	< 1	0,4	0,4
Perda ao Fogo	%	8 a 10	9,9	10,1

*antes e após o tratamento para remoção de impurezas (item 3.1)

Identificamos que o procedimento para purificação da amostra reduziu as quantidades de SiO_2 , de Na_2O e de óxidos de ferro presentes no material *in natura*. Estes elementos provavelmente estavam presentes na forma de espécies distintas da estrutura da argila, como constituintes do solo original. O valor praticamente constante da porcentagem de perda ao fogo indica que a amostra original não apresenta teor significativo de matéria orgânica, embora esta perda possa também ser atribuída a água intercalada e a hidróxidos presentes no sólido. Após o procedimento para conversão da argila na forma sódica, reavaliamos a presença dos cátions potássio e cálcio no sólido, por espectrometria de absorção atômica. O potássio foi praticamente todo trocado, tendo a sua porcentagem inicial (0,4%) reduzida para um valor inferior a 0,1%. Por outro lado, a remoção do cálcio foi menos eficiente, reduzindo a sua porcentagem de 1,1% para 0,6%, demonstrando a dificuldade em se remover este cátion dos sítios de troca.

A partir da composição mássica da amostra, a respectiva fórmula estrutural pode ser obtida por meio de cálculos demonstrados por RAMOS (1975). A estrutura dos argilominerais é baseada nas fórmulas estruturais da pirofilita, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, e do talco, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, isto é, minerais contendo camadas octaédricas de Al^{3+} ou Mg^{2+} , com OH e O^{2-} entre camadas tetraédricas de Si^{4+} e O^{2-} . Entretanto, no grupo das montmorilonitas, as camadas não são eletricamente neutras por causa das substituições isomórficas no reticulado cristalino; assim é que o Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} ; por outro lado, na camada tetraédrica, o Si^{4+} pode ser substituído pelo Al^{3+} . Isso causa um excesso de cargas negativas ou deficiência de cargas positivas, o que confere às montmorilonitas a propriedade de adsorver cátions, que podem ser facilmente trocáveis.

Chamando de proporção atômica o quociente entre a porcentagem ponderal de um óxido e sua massa molar, foi adotada a seguinte simbologia, admitindo haver apenas Al^{3+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} na estrutura do argilomineral montmorilonítico em questão, sendo:

A= proporção atômica de Al^{3+}

B= proporção atômica de Fe^{3+}

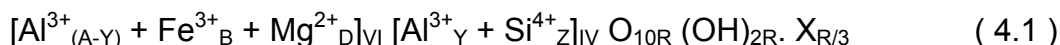
D= proporção atômica de Mg^{2+} (todos em posições octaédricas)

Z= proporção de Si^{4+} (em posição tetraédrica)

Y= proporção atômica de Al^{3+} na posição tetraédrica

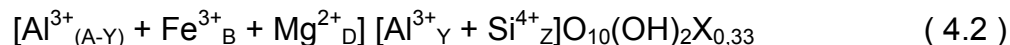
R= proporção atômica de O^{2-} na posição tetraédrica

Tem-se então a seguinte fórmula centesimal, calculada a partir da análise química:



sendo que X um cátion monovalente.

Multiplicando a fórmula centesimal por uma constante K, tem-se a fórmula estrutural indicada em 4.2.



Das equações acima tem-se a seguinte relação:

$$K (3A + 3B + 2D + 4Z) + X = 22,00 \quad (4.3)$$

$$K = \frac{22,00 - X}{3A + 3B + 2D + 4Z} \quad (4.4)$$

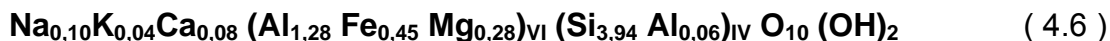
Esta equação representa o balanceamento das cargas elétricas na fórmula estrutural e expressa a condição em que a soma das cargas dos íons positivos mais os cátions trocáveis é 22,00 e é igual à dos ânions, excluindo os hidrogênios das hidroxilas. O valor de X corresponde à somatória dos cátions potássio, cálcio e sódio. Os fatores 3, 3, 2 e 4 são as valências de Al, Fe, Mg e Si, respectivamente.

Para a montmorilonita NT25 temos $K = 4,087$. Ainda, tem-se a equação:

$$(Z + Y)K = 4,00 \quad (4.5)$$

o que significa que a soma dos átomos de Si e Al em coordenação tetraédrica é 4,00. Desta equação temos o valor de Y para a montmorilonita NT25, igual a 0,0159.

A partir dos valores de K e de Y, os índices da fórmula estrutural podem ser calculados. Baseado nestes valores e na fórmula estrutural genérica da montmorilonita, $M^{x+y}[Al_{2-y}(MgFe)_y](Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$, a fórmula de meia célula unitária da montmorilonita NT25 purificada é:



O difratograma da argila NT25 é apresentado na Figura 4.1.

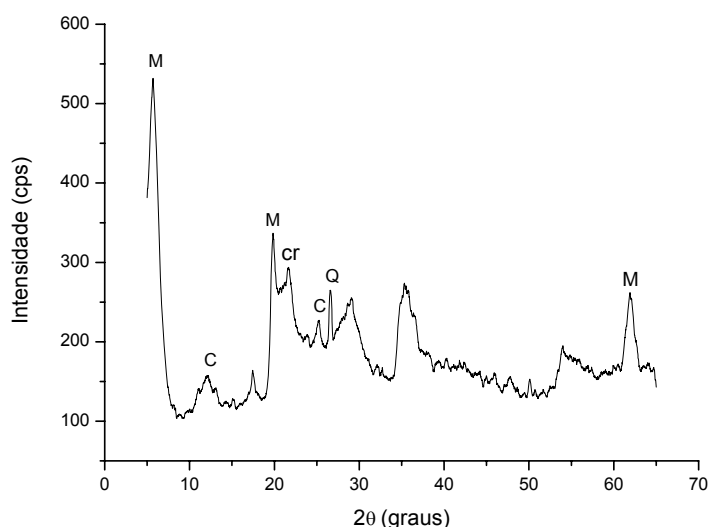


Figura 4.1: Difração de raios X de NT25. M = montmorilonita, Q = quartzo, C = caulinita, cr = cristobalita.

O difratograma de raios X da NT25 apresentou principalmente o padrão correspondente à esmectita. Apresenta ainda reflexões com menor intensidade que podem ser atribuídas a quartzo, cristobalita e caulinita. Uma avaliação qualitativa do difratograma indica que a esmectita é a fase amplamente predominante no sólido. Por tratar-se de material natural não purificado, o difratograma da amostra de NT25 apresenta picos com baixa definição (as bandas são alargadas). Este comportamento é semelhante ao de outras esmectitas naturais, cuja análise estrutural normalmente leva em consideração apenas as reflexões basais (BRINDLEY, 1980). O pico 001 está deslocado para uma

angulação baixa ($2\theta = 5,64^\circ$), o que significa um espaçamento entre as camadas do material ($d=15,7 \text{ \AA}$) maior do que o esperado para materiais não intercalados. Reflexões basais como esta são sensíveis ao estado do mineral; assim, esta diferença pode estar relacionada ao grau de hidratação ou ao tipo de cátion presente na sua estrutura (SCHOONHEYDT, 1991). De fato, quando este material é submetido a um tratamento térmico prévio, a reflexão basal (001) passa a representar apenas a espessura das lâminas do material, conforme demonstrado a seguir.

Após preparação da amostra para análise da fração argila, os difratogramas das amostras orientadas, glicoladas e aquecidas mostraram os seguintes padrões, apresentados na Figura 4.2.

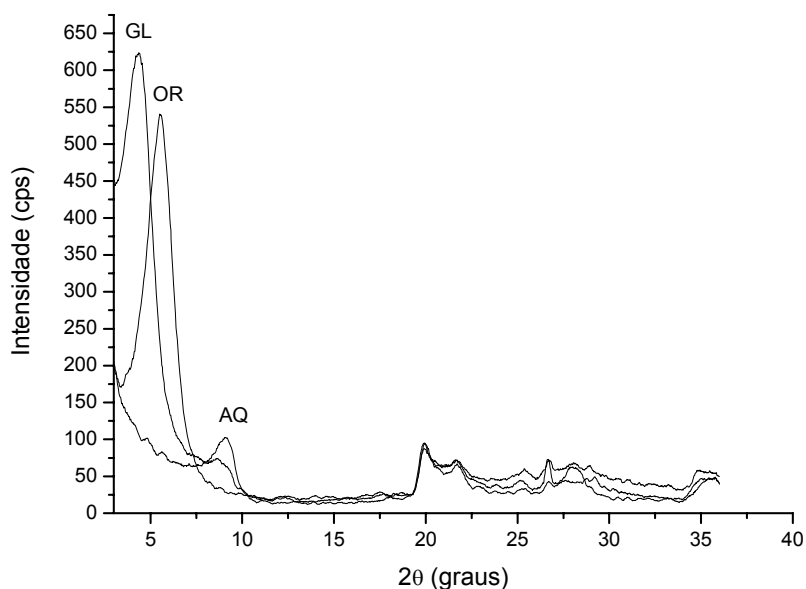


Figura 4.2: Difratogramas de NT25 obtidos a partir de lâminas orientada (OR), glicolada (GL) e aquecida (AQ).

O comportamento observado na Figura 4.2 mostra um padrão típico de esmectitas, cujo difratograma da lâmina orientada apresenta a reflexão basal (001) em $16,0 \text{ \AA}$. Após glicolagem, a amostra expande e este pico se desloca para a esquerda, alcançando um valor de $d = 20,3 \text{ \AA}$. Com o aquecimento ocorre a perda de água interlamilar, com redução da distância basal para cerca de $9,7 \text{ \AA}$.

Mesmo após separação granulométrica, a amostra ainda apresenta uma pequena quantidade de quartzo, que se encontrava na fração argila. Esta impureza não pode ser completamente removida da argila natural, uma vez que suas partículas são tão finas quanto às da argila, e não podem ser dissolvidas por tratamento químico sem que ocorra a dissolução da argila (TOURNASSAT, 2004). É importante destacar que na interpretação dos difratogramas da varredura total feita anteriormente, foi sugerida a presença da caulinita, em função da banda em torno de $2\theta = 12^\circ$. Porém, os resultados apresentados na Figura 4.2 não confirmam a presença deste mineral.

Finalmente, para confirmar o tipo de esmectita presente, foi realizada a preparação especial para determinação da reflexão (060) (Figura 4.3). O valor obtido de $d_{(060)} = 61,92^\circ$ (1,50 Å) confirma a presença da montmorilonita. A figura mostra ainda a localização dos picos atribuídos ao quartzo (traços verticais) nesta faixa de angulação, apenas com uma pequena reflexão a $2\theta = 60,05^\circ$.

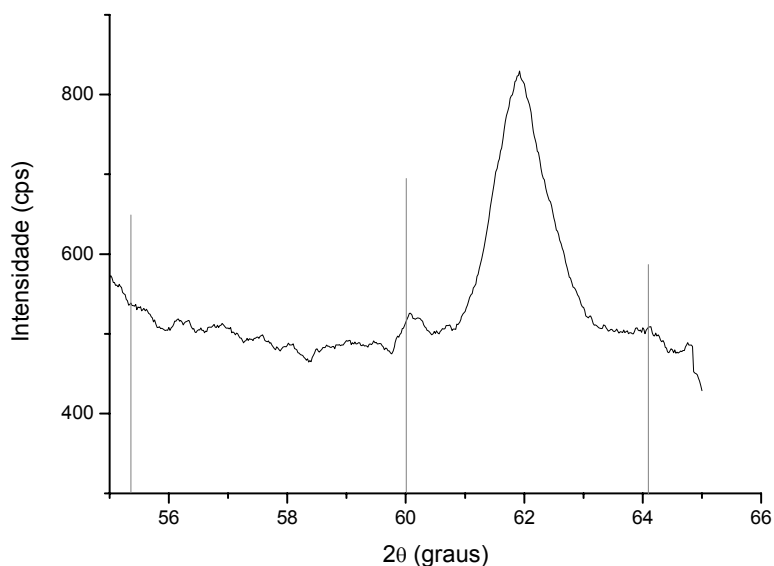


Figura 4.3: Difratograma de NT25 na região da reflexão (060).

4.2 Argilas pilarizadas

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.

4.2.1 Difração de Raios X

A obtenção dos catalisadores utilizados neste trabalho considerou, inicialmente, o uso de argilas pilarizadas com alumínio como suporte. Para este fim, dois sólidos foram utilizados: a argila comercial pilarizada com alumínio Al-PILC 01 (Fluka) e uma argila natural brasileira (NT25) submetida a procedimentos de pilarização com alumínio.

O produto comercial da Fluka, de acordo com o fabricante, apresenta 12 a 19% de perda ao fogo, 4 a 8% de umidade e área superficial de 250 m²/g. O seu difratograma é apresentado na Figura 4.4. O pico 001 está deslocado para uma angulação baixa ($2\theta = 4,92^\circ$), o que corresponde um espaçamento entre as camadas do material de $d=18,0 \text{ \AA}$.

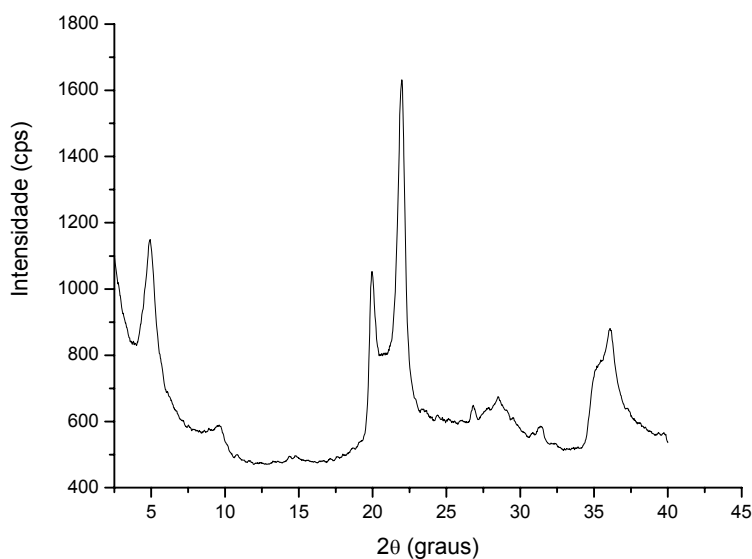


Figura 4.4: Difratograma de Al-PILC 01 (Fluka).

A argila NT25 foi pilarizada de acordo com os métodos descritos na Parte Experimental: testamos o método tradicionalmente utilizado em laboratórios (A λ -PILC 01 02), o uso de alta concentração de argila e diálise (A λ -PILC 03), o método com Chlorydrol (A λ -PILC 04) e a síntese com o auxílio de microondas (A λ -PILC 05).

O método tradicional está baseado essencialmente na mistura de uma suspensão diluída da argila com uma solução diluída do agente pilarizante. O difratograma da argila NT25 pilarizada pelo método convencional (A λ -PILC 02) é apresentado na Figura 4.5. O pico 001 é observado em $2\theta = 3,86^\circ$, o que corresponde um espaçamento entre as camadas do material de $d=22,9 \text{ \AA}$. Também é possível observar um sinal em torno de $2\theta = 7^\circ$, que a indica a presença de estruturas pilarizadas com espécies de alumínio menores do que o íon de Keggin, e um sinal próximo a $2\theta = 10^\circ$, indicativo de regiões não intercaladas.

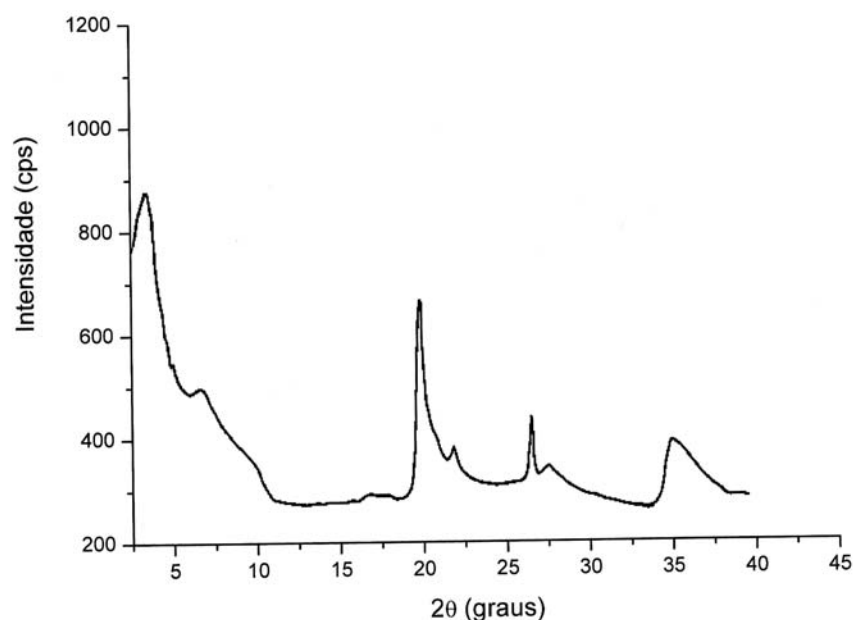


Figura 4.5: Difração de raios X de A λ -PILC 02.

Um valor de espaçamento basal semelhante ao identificado na argila comercial A λ -PILC 01 é observado para a argila NT25 pilarizada. Este resultado indicou que a intercalação com os íons Al_{13} ocorreu com sucesso, já que o valor

de $d_{(001)}$ encontrado, além de ser semelhante ao da argila pilarizada comercial, é coerente com aqueles relatados pela literatura (PESQUERA, 1990) e (PLEE, 1987).

O procedimento tradicional é trabalhoso e demorado, uma vez que envolve as seguintes etapas:

- a) dispersão da argila (1 a 2%) em água
- b) preparação da solução pilarizante diluída
- c) adição lenta da solução pilarizante à argila em suspensão
- d) lavagem por repetidos processos de dispersão e centrifugação
- e) secagem da pasta contendo a argila intercalada, obtida após centrifugação
- f) tratamento térmico para obtenção da argila pilarizada.

Um procedimento que considere a possibilidade de produção em larga escala deve ser mais simplificado. Em particular, o volume de todos os reagentes utilizados precisa ser substancialmente reduzido. Neste sentido, diversos autores têm tentado adequar as condições da pilarização, dentre os quais citamos trabalhos que empregaram uma suspensão concentrada (10 a 40% m/m) da argila e que contaram com o uso de membranas de diálise para recuperar o material pilarizado (MOLINA, 1992) e (DEL REIGO 1994).

Testamos um método com a utilização da diálise para separação do material pilarizado, identificado como A λ -PILC 03 (Figura 4.6).

Foi possível recuperar o sólido a partir de suspensões de argila mais concentradas do que as usuais, com pico 001 em $2\theta = 4,22^\circ$ e $d=20,9 \text{ \AA}$. Entretanto, o tempo necessário para o procedimento de lavagem foi muito longo (tipicamente superior a 48 h), uma vez que os equilíbrios foram alcançados vagarosamente. Além disso, a solução pilarizante utilizada ainda era diluída.

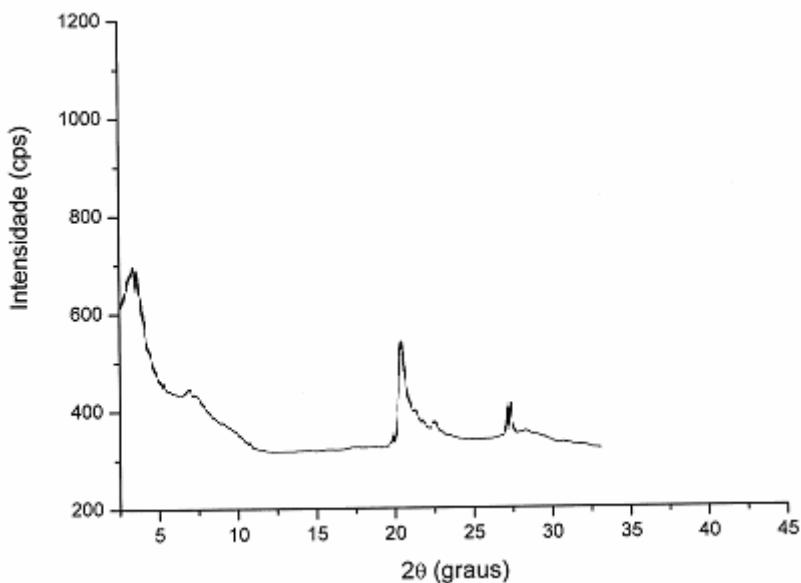


Figura 4.6: Difração de raios X de Al-PILC 03.

Uma alternativa para o aumento na concentração da solução pilarizante é o uso de soluções comerciais contendo alumínio hidrolisado em elevadas concentrações. É o caso do Chlorydrol[®] (ou Locron[®]), uma solução aquosa de cloridrato de alumínio 50% m/m, fornecido pela Reheis (STORARO, 1996) e (SALERNO, 2002). Outros autores têm utilizado também a incidência de radiação na faixa de microondas (MW) para promover o processo de pilarização (AOUAD, 2005). A principal vantagem no uso de MW está na economia de tempo e de energia necessários para a estruturação dos pilares. Enquanto os métodos convencionais promovem a pilarização após horas de contato entre as fases, apenas alguns minutos são necessários com o uso de MW.

Os difratogramas da argila NT25 pilarizada a partir do Chlorydrol[®] sem e com o auxílio de MW (respectivamente Al-PILC 04 e Al-PILC 05) são apresentados na Figura 4.7 e na Figura 4.8.

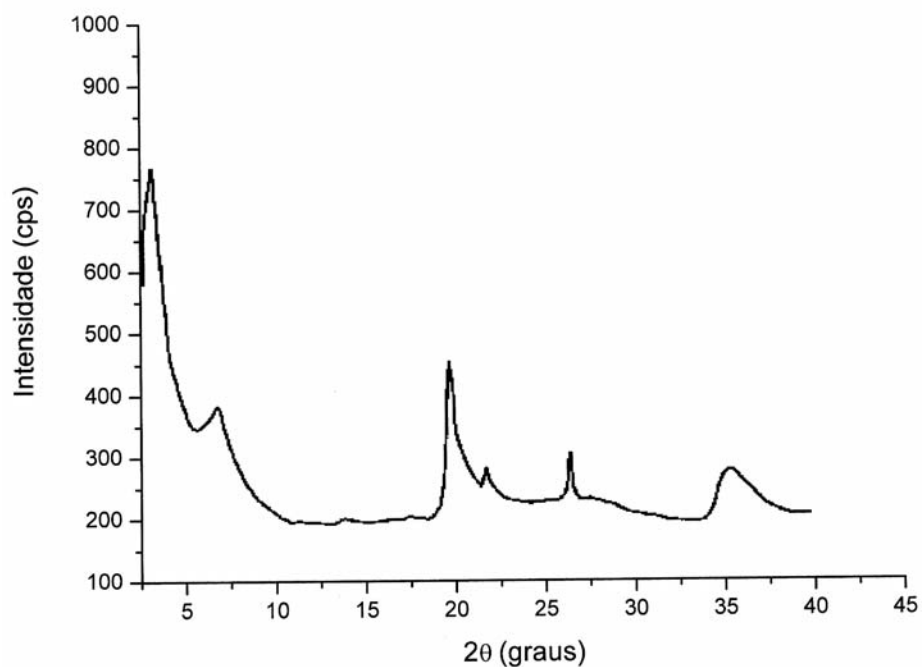


Figura 4.7: Difração de raios X de Al-PILC 04.

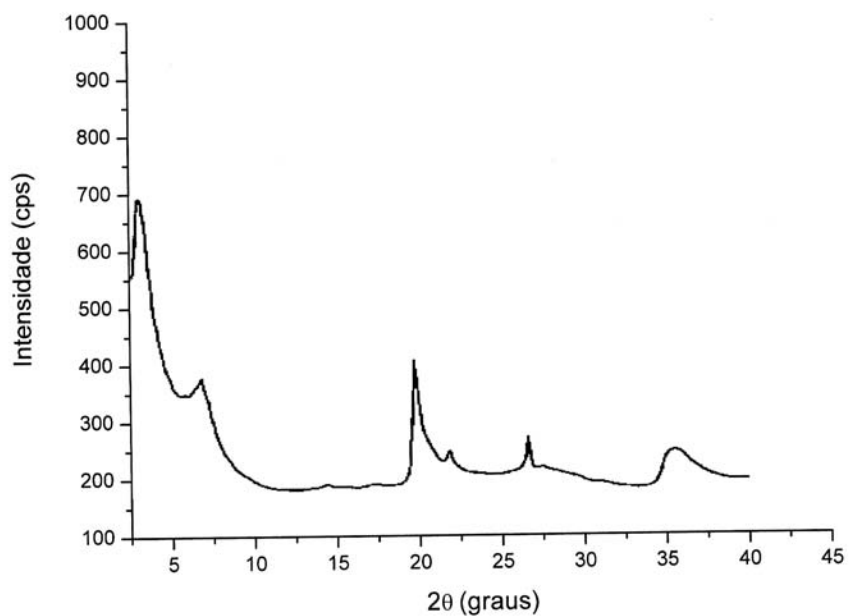


Figura 4.8: Difração de raios X de Al-PILC 05.

Os métodos mostraram-se bastante adequados sob o ponto de vista prático, principalmente com o uso de MW. Em ambos os casos, a argila foi pilarizada, com os sólidos recuperados apresentando o pico 001 em $2\theta = 3,64^\circ$

(Al-PILC 04) e em $2\theta = 3,70^\circ$ (Al-PILC 05), o que corresponde um espaçamento entre as camadas do material de $d = 24,3 \text{ \AA}$ (Al-PILC 04) e $d = 23,9 \text{ \AA}$ (Al-PILC 05). O sinal em torno de $2\theta = 8^\circ$, presente nos demais materiais pilarizados, não é observado nas amostras pilarizadas a partir do Chlorydrol[®], indicando que esta fonte de alumínio é mais eficiente no fornecimento do íon de Keggin.

Diante dos resultados obtidos, decidimos trabalhar com duas amostras: a argila comercial Fluka, identificada como Al-PILC 01, e a argila NT25 pilarizada com o auxílio de MW (Al-PILC 05). Assim, pode-se fazer uma comparação entre o material comercial e aquele sintetizado no laboratório. A escolha pelo material sintetizado mediante irradiação com MW deve-se ao fato de que este procedimento reduz o tempo e a energia gastos para o processo de pilarização (minutos de irradiação correspondem a horas no método padrão). Além disso, o uso de suspensões concentradas facilita a aplicação deste procedimento de síntese em escala industrial. Vale ressaltar que as propriedades físico-químicas deste material, bastante semelhantes às aquelas identificadas no método tradicional, têm sido aferidas por diversos pesquisadores AOUAD (2005), ANDRÉS (1999), FETTER (2003) e LETAIEF (2003).

A calcinação das argilas pilarizadas leva a uma redução no valor de $d_{(001)}$ de $18,0 \text{ \AA}$ para $17,8 \text{ \AA}$ e de $23,9 \text{ \AA}$ para $18,1 \text{ \AA}$, respectivamente para Al-PILC 01 e Al-PILC 05. O material Al-PILC 01 já é comercializado na sua forma final, pilarizado após tratamento térmico, o que justifica a pequena variação observada no espaçamento. Ressaltamos que não foi possível obter informações do fabricante sobre a temperatura utilizada na calcinação. Por outro lado, o material Al-PILC 05 foi intercalado, mas os pilares na sua forma final (após a perda de água e a desidroxilação do íon de Keggin) são formados somente após a calcinação, com a respectiva redução no espaçamento. Considerando que as camadas da argila têm $9,7 \text{ \AA}$, os pilares ficam com $8,1 \text{ \AA}$ (Al-PILC 01) e $8,4 \text{ \AA}$ (Al-PILC 05).

A desidroxilação forma clusters de alumina, água e prótons, que migram para as folhas octaédricas de modo a compensar as cargas geradas pela presença de íons divalentes em sítios octaédricos. Além disso, a perda de água de

coordenação forma espécies de alumínio pentacoordenado, caracterizando a presença de sítios ácidos de Lewis no sólido.

A deposição dos metais na superfície da argila pilarizada não causou mudanças significativas na distância interlamilar, tanto antes quanto após o procedimento de calcinação. Os valores de $d_{(001)}$ para as amostras não calcinadas (e para as calcinadas, entre parênteses) foram: Pt/Al-PILC 01 17,5 Å (17,5 Å), Pd/Al-PILC 01 17,0 Å (17,4 Å), Ru/Al-PILC 01 17,5 Å (17,0 Å). Os resultados demonstram que a estrutura da argila pilarizada se mantém estável tanto em relação à deposição de metais quanto ao tratamento térmico de calcinação.

Em relação à pilarização da argila com estanho, todos os testes realizados resultaram materiais não pilarizados. Os materiais obtidos a partir de hexacloroestano, sob refluxo (Sn-PILC 01) ou mediante o uso de microondas (Sn-PILC 03) forneceram os difratogramas apresentados na Figura 4.9. Embora o sinal seja elevada em angulações baixas, não é possível identificar a presença do pico característico de material pilarizado em nenhuma das amostras.

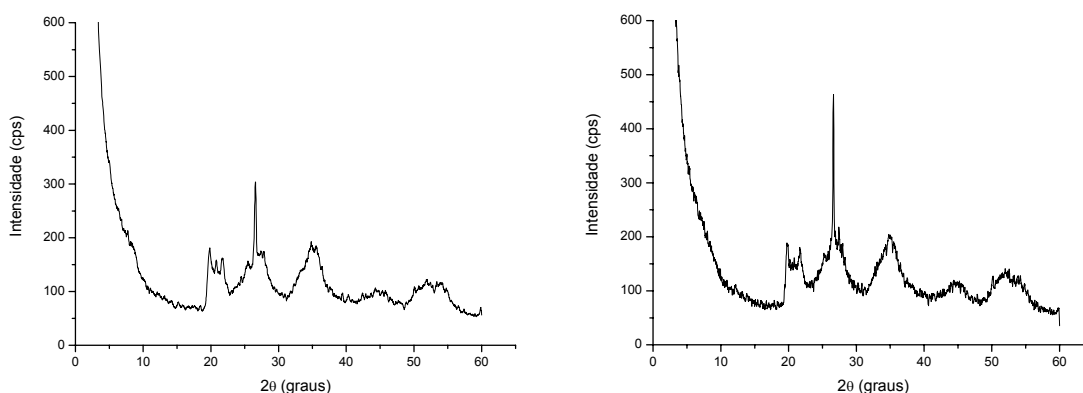
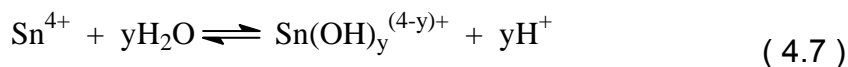


Figura 4.9: Difração de raios X de Sn-PILC 01 (esquerda) e Sn-PILC 03 (direita).

Não são identificados na literatura muitos trabalhos que relatam a hidrólise do Sn(IV). BAES e MESMER (1976) indicaram que a hidrólise deste cátion ocorre segundo a equação:



sendo que apenas espécies monoméricas foram observadas. Por outro lado, PETRIDIS *et al.* (1989) relataram a obtenção de espécies triméricas. Para os compostos alquilestanho houve a obtenção de espécies poliméricas do tipo $[R_2Sn]_4(OH)_6^{2+}$, em que R representa um radical orgânico (STORARO, 1996) e (SALERNO, 2002) (neste trabalho corresponde aos grupos fenil). Em todos os casos estas espécies estão parcialmente hidratadas e estabilizadas no espaço interlaminar por interações de van der Waals e ligações de hidrogênio. Devido a um processo de desidratação, estas ligações são enfraquecidas e não há estabilidade suficiente para a manutenção das estruturas intercaladas, ocorrendo o seu deslocamento para a superfície externa.

HEROD *et al.* (2003) testaram a pilarização de montmorilonitas e laponitas. Os autores afirmaram que houve o processo de pilarização com estanho na laponita, uma argila sintética, mas não houve identificação de aumento no espaçamento basal por DRX (apenas a confirmação da presença de SnO_2 por XPS), o que nos parece um tanto quanto inconclusivo. PÁLINKÓ *et al.* (1995) indicaram a intercalação de estanho em montmorilonita, mas também não houve a confirmação de qualquer aumento permanente no espaçamento basal da argila, além de ter sido identificado um deslocamento das espécies SnO_2 para a superfície externa mediante aquecimento.

4.2.2 Capacidade de Troca Catiônica

Uma das vantagens de se usar argilas pilarizadas como suporte é a possibilidade de modificar as suas propriedades, dentre as quais acidez e porosidade, variando as condições de síntese. Estas propriedades estão diretamente relacionadas com o processo de pilarização e, assim, é importante verificar a capacidade de troca catiônica (CTC) da argila antes e após o processo de pilarização. Uma redução na CTC ocorre na medida em que os pilares são incorporados ao material, uma vez que os oligômeros de alumínio são policátions que substituem os cátions originais da argila. A troca pode ser limitada pela difusão dos oligômeros de alumínio para o espaço interlaminar e pelo pH da

suspensão pilarizante. A difusão é facilitada pela total separação das camadas da argila, o que ocorre durante o processo de suspensão em água, e também pelo rápido e uniforme aquecimento promovido pela incidência de MW (SINGH, 2004b).

O pH apresenta efeito tanto na formação do oligômero quanto na superfície da argila. Em relação ao oligômero, a máxima distância interlamilar pode ser obtida quando o íon de Keggin está majoritariamente presente na solução pilarizante (HUTSON, 1999). Quando a relação OH^-/Al é reduzida (por exemplo, 0,5) a quantidade de espécies monoméricas de Al é grande. Aumentando-se a relação o íon de Keggin é formado, sendo que os melhores resultados de pilarização podem ser obtidos com a relação OH^-/Al igual a 2,2, valor utilizado neste trabalho. Em relações superiores, oligômeros maiores são formados e, como as suas cargas são mais elevadas, menos pilares são incorporados ao material e a área diminui.

O efeito na superfície da argila está relacionado ao processo de (des)protonação dos sítios de troca. Dependendo do pH da suspensão pilarizante (abaixo ou acima do ponto de carga zero – PZC) podemos ter um comportamento de trocador catiônico ou aniônico. Para a argila NT25 obtivemos a curva de afinidade de prótons e a respectiva isoterma de carga superficial (Figura 4.10).

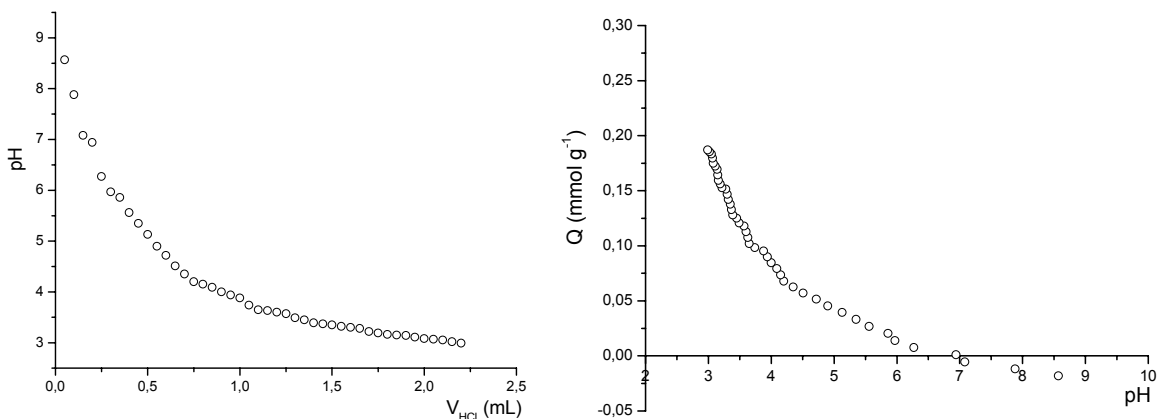


Figura 4.10: Curva de afinidade de prótons (esquerda) e isoterma de carga superficial (direita) de NT25.

Valores positivos nessa isoterma indicam retenção de prótons (os grupos funcionais de superfície estão protonados). Valores negativos significam a

liberação de prótons ou a ligação de íons hidroxila (grupos de superfície desprotonados). As cargas de superfície originam-se de substituições de átomos centrais que ocorrem tanto nas folhas octaédricas quanto tetraédricas. Estas são chamadas de “carga permanente” e são menores do que a “carga total” do mineral, que inclui a “carga variável”, originada em ligações quebradas nas extremidades da partícula sólida (LAGALY, 1994).

Os procedimentos de pilarização utilizados neste trabalho foram realizados em valores de pH superiores a 7,0 e, portanto, acima do PZC e na região na qual os grupos funcionais estão desprotonados. Esta condição deve favorecer o processo de pilarização, já que os grupos protonados poderiam dificultar a aproximação e distribuição regular dos policátions de alumínio ao longo da estrutura da argila.

De modo semelhante, a argila pilarizada apresenta CTC sensível ao pH. Durante a calcinação o íon de Keggin intercalado na argila sofre desidratação e desidroxilação para formar os pilares de alumina. Sendo esta espécie sensível à reidratação em soluções aquosas (AHENACH, 1998), elas podem originar grupos aluminol (Al-OH) e silanol (Si-OH) na superfície, que agem de modo anfótero (Figura 4.11).

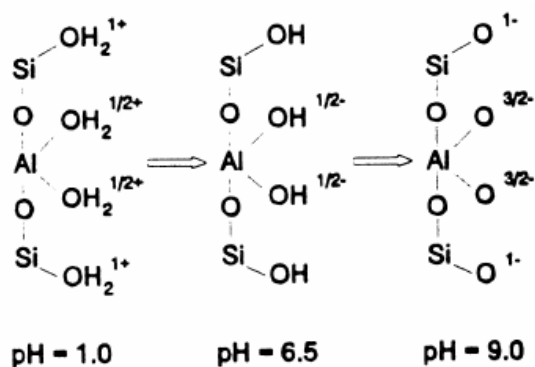


Figura 4.11: Carga nos grupos silanol e aluminol em função do pH (LAGALY, 1994).

Os grupos protonados em meio ácido atuam como trocadores de ânions e, em meio básico, na sua forma desprotonada, atuam como trocadores de cátions.

De fato, repetindo a construção da curva de afinidade de prótons para a argila NT25 pilarizada com alumínio, temos o comportamento observado na Figura 4.12.

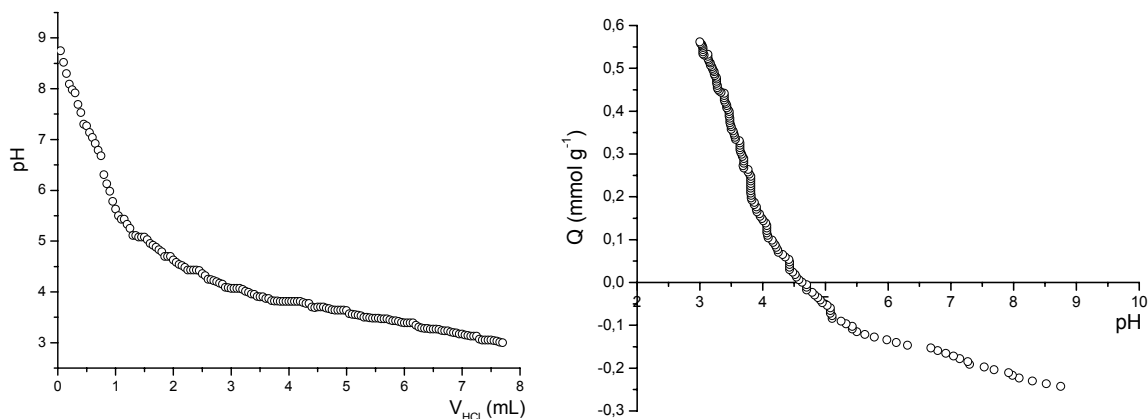


Figura 4.12: Curva de afinidade de prótons (esquerda) e isoterma de carga superficial (direita) de NT25 pilarizada com alumínio, A ℓ -PILC 05.

Percebemos claramente que a argila pilarizada mantém suas propriedades anfóteras, uma vez que Q é positivo em baixos valores de pH e passa a negativo com o aumento do pH. O PZC ocorre em $\text{pH} = 4,7$. Os valores de Q são bastante superiores aos observados para a argila não pilarizada, o que indica que a carga superficial é fortemente influenciada pelo material presente nos pilares (neste caso, alumina, que é um óxido de características anfóteras). Os valores obtidos para a argila pilarizada NT25 são semelhantes aos encontrados para a argila comercial A ℓ -PILC 01, na qual PZC ocorre em $\text{pH} = 5,0$ (Figura 4.13).

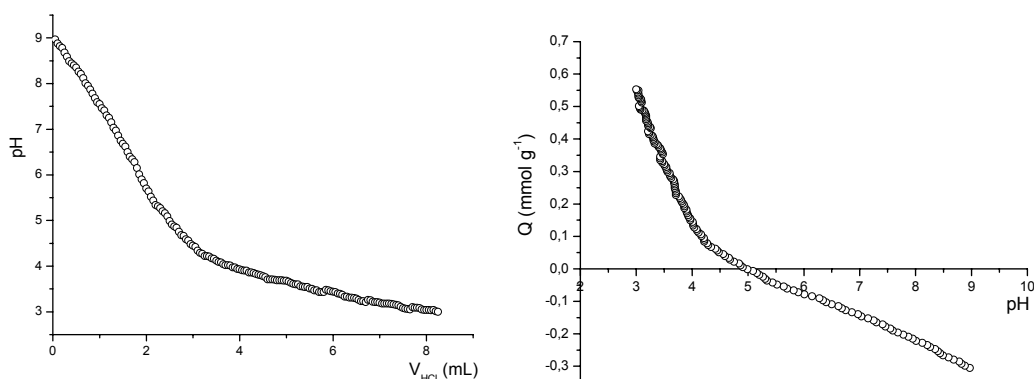
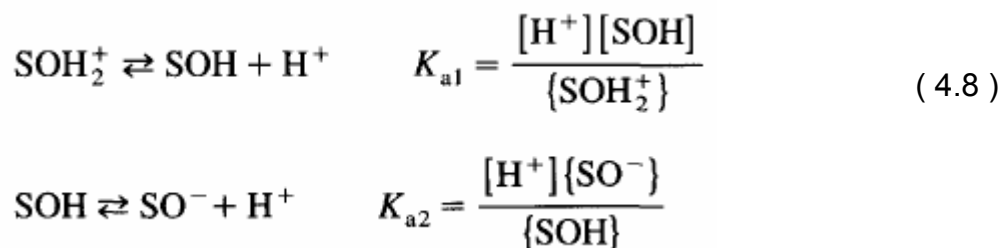


Figura 4.13: Curva de afinidade de prótons (esquerda) e isoterma de carga superficial (direita) de A ℓ -PILC 01 (Fluka).

Portanto, para as argilas pilarizadas o pH no qual a CTC é determinada deve ser controlado, de modo a minimizar a contribuição dos grupos silanol e aluminol. Valores de CTC de argilas pilarizadas obtidos sem o devido controle de pH variam substancialmente e não trazem informações conclusivas (LABERT, 1997). Para uma argila pilarizada com alumínio cuja curva de afinidade de prótons e valor de PZC são bastante semelhantes aos encontrados na Al-PILC 01 sintetizada neste trabalho, BERGAOUI *et al.* (1995b) determinaram as constantes de desprotonação dos sítios anfóteros de superfície considerando as reações indicadas na Equação 4.8.



Os valores encontrados foram $\text{pK}_{a1} = 4,3 \pm 0,2$ e $\text{pK}_{a2} = 8,0 \pm 0,2$. Os autores indicaram, em concordância com estudos feitos por MRAD *et al.* (1997), que as determinações de CTC para estes materiais não deve ser feita fora deste intervalo de valores de pH, de modo que a contribuição dos sítios anfóteros seja reduzida.

Conforme descrito no item 3.2.9, a determinação da CTC das argilas foi feita por dois métodos: a troca usual com acetato de amônio e determinação do nitrogênio retido pelo método de Kjeldahl, e a troca com o complexo bis-etilenodiaminacobre(II) e quantificação do cobre em solução por EAA. Os resultados de CTC em meq/100g são apresentados na Tabela 4.2.

Os resultados são bastante concordantes entre os dois métodos e indicam que existe uma CTC residual nas argilas após pilarização, o que está relacionado a uma fração da carga superficial que não é compensada pelas espécies catiônicas pilarizantes. Um fator importante a ser considerado, como descrito acima, é que os pilares podem estar protonados ou desprotonados de acordo com

o pH, alterando a CTC. Para efeito de comparação, foram incluídos na Tabela 4.2 os resultados de CTC da argila intercalada, que corresponde ao material não submetido ao processo de calcinação para a efetiva formação dos pilares. Como esperado, o valor de CTC é elevado, já que a estrutura não calcinada apresenta diversos sítios de troca localizados nas cadeias dos oligômeros que darão origem aos pilares.

Tabela 4.2: Capacidade de troca catiônica das argilas de acordo com o método de Kjeldahl (a) e pelo complexo de cobre (b).

Material	(a) Kjeldahl	(b) complexo de cobre
Ał-PILC 01	20,9	20,1
NT25	73,5	74,5
Ał-PILC 05*	101,0	99,2
Ał-PILC 05	26,1	25,2

*material intercalado, antes de ser submetido ao processo de calcinação.

Em ambos os métodos, a determinação da CTC foi feita em $6,5 < \text{pH} < 7,0$, valor no qual a contribuição relacionada aos grupos anfóteros é limitada e ainda ocorre a floculação das partículas de argila. Portanto, podemos assumir que a CTC residual apresenta valores comparáveis entre as amostras analisadas e que a grande maioria dos cátions de troca (cátions amônio ou bis-etilenodiaminacobre(II)) ocupam sítios de troca permanentes na superfície do sólido.

De acordo com os dados da Tabela 4.2 observamos que a argila pilarizada a partir da NT25 apresenta uma CTC residual que corresponde a 35,5%. MORENO *et al.* (1999) obtiveram para argilas pilarizadas com alumínio e/ou zircônio valores de CTC residual da ordem de 30%. Valores semelhantes na faixa de 30% a 40% de CTC residual também foram obtidos por ISSAADI *et al.* (2006). A permanência desta CTC residual é importante para a posterior deposição do precursor metálico na preparação dos catalisadores. Os precursores catiônicos,

como os utilizados neste trabalho, tenderão a se fixar nestes sítios, facilitando a sua dispersão ao longo da superfície do sólido.

Considerando que o íon de Keggin (Al_{13}^{7+}) seja o único cátion trocável nas condições de síntese, é possível calcular a quantidade de alumínio suficiente para totalizar a capacidade de troca da argila. Por exemplo, para o processo de pilarização por MW, obtivemos um material com CTC = 26,1 meq/100g, enquanto que a CTC da argila original é de 73,5 meq/100g. Portanto, os pilares ocupam 47,4 meq/100g, o que corresponde a 6,77 mmol/100g, ou seja, um acréscimo de 2,37% no teor de alumínio no sólido (4,85% como Al_2O_3). Os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Propriedades físico-químicas das argilas *in natura* e pilarizadas com alumínio.

Material	Al_2O_3 (%) - real	CTC (meq/100 g)	Al_2O_3 (%) - teórico
NT25	16,7	73,5	-
Ał-PILC 05	28,4	26,1	21,55

Podemos observar que a quantidade de alumínio incorporado é sempre superior ao calculado (teórico). Estes resultados estão de acordo com a literatura (SALERNO, 2002) e indicam que uma fração do alumínio não está formando os pilares, e deve estar localizada na superfície (externa ou interlaminar) do material. Esta deposição de alumínio extrapilares compete para reduzir tanto o volume microporoso quanto a área superficial das argilas pilarizadas. Outra suposição é a de que existem estruturas diferentes do íon de Keggin sendo intercaladas, cuja possibilidade já foi indicada na discussão das Figuras 4.5 e 4.6. Para a argila comercial Ał-PILC 01 não é possível fazer este cálculo, já que não dispomos de informações sobre a argila que deu origem a este material.

4.2.3. Adsorção de Nitrogênio

As propriedades texturais das argilas pilarizadas utilizadas como suportes, bem como dos respectivos catalisadores foram feitas pela avaliação das isotermas de adsorção de nitrogênio obtidos a -196°C . A partir das isotermas de adsorção foram determinados a área superficial total (método BET), a presença de microporos (gráfico t) e o volume e distribuição de tamanho de poros (método BJH). Assim, pretendeu-se avaliar a morfologia original dos sólidos e as alterações que poderiam ser ocasionadas pela impregnação dos metais e pelos tratamentos térmicos. Esta avaliação envolveu os catalisadores contendo Pt, Pd ou Ru suportados em Al-PILC 01 (Fluka). Previamente, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo (da ordem de 10^{-6} torr) a 350°C .

As isotermas de adsorção de nitrogênio para os sólidos contendo platina (Pt/Al-PILC 01) são apresentadas na Figura 4.14.

Todas as curvas de adsorção apresentam características do Tipo IV, de acordo com a classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (GREGG, 1991), indicando a presença de mesoporos. As curvas de dessorção seguem um caminho diferente até que um valor crítico de P/P_0 seja alcançado. As isotermas das argilas pilarizadas apresentam um ciclo de histerese do Tipo H4, de acordo com a classificação da IUPAC, sem qualquer indicação de patamares em valores de P/P_0 elevados. Como indicado por SING *et al.* (1985), este comportamento pode ser obtido com partículas laminares agregadas, e corresponde a adsorção em poros do tipo fenda (*slit-shape pores*) formados entre partículas com o formato de lâminas. Neste tipo de poro, temos a formação de multicamadas durante o processo de adsorção, enquanto que a dessorção ocorre por evaporação capilar.

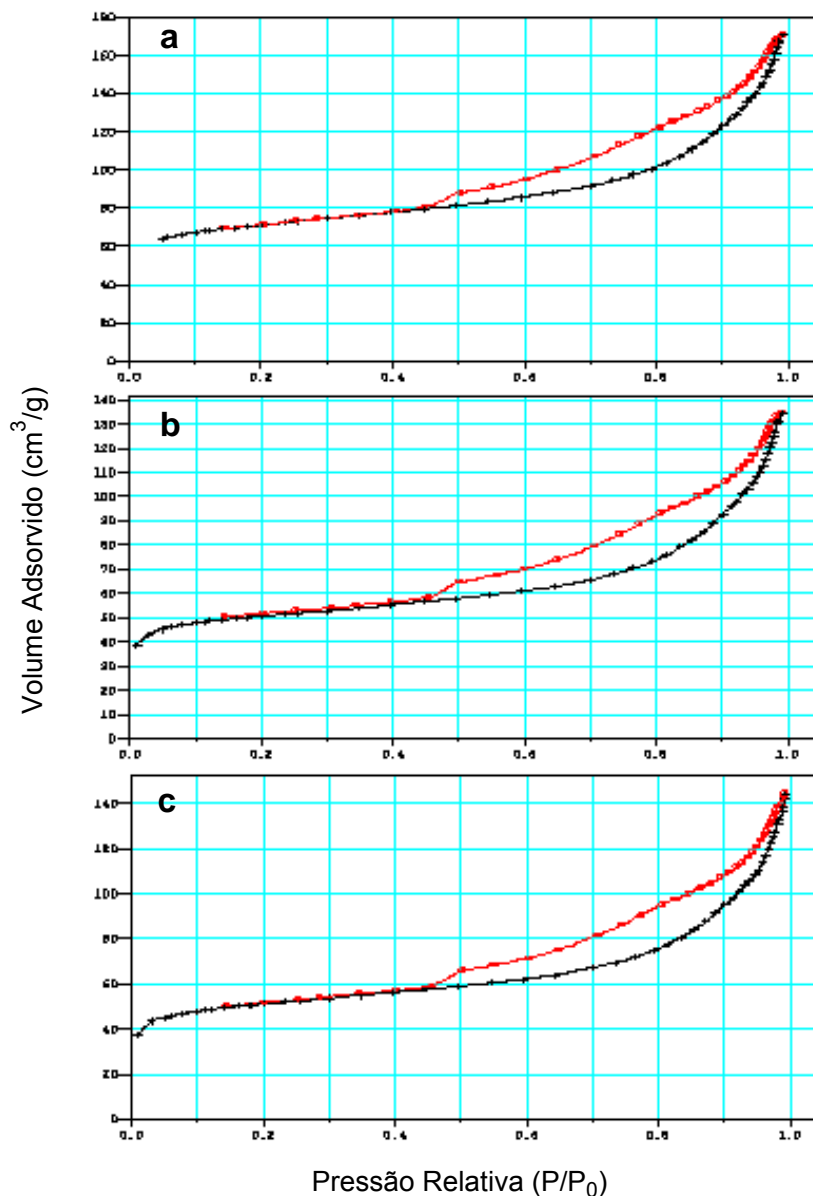


Figura 4.14: Isotermas de adsorção (+) e dessorção (o) de N₂ para Al-PILC 01 (a), Pt/Al-PILC 01 (b) e Pt/Al-PILC 01C (c).

Conforme indicado na Tabela 4.4, a incorporação do metal causa uma pequena redução no volume de nitrogênio adsorvido em toda a faixa de valores de P/P_0 , similar ao observado por CAMPANATI *et al.* (2002). Este efeito deve estar relacionado à deposição de partículas metálicas na superfície do suporte, provavelmente bloqueando o acesso de alguns poros. Por outro lado, a calcinação não causa alteração significativa nos volumes adsorvidos.

Tabela 4.4: Área e volume de poros dos materiais pilarizados.

Catalisador	Área (m ² /g)		Volume (mL/g)	
	Microporos	Total	Microporos	Total
A λ -PILC 01	131,5	225,2	0,0697	0,2536
Pt/A λ -PILC 01	95,5	160,5	0,0500	0,2019
Pt/A λ -PILC 01C	134,2	190,5	0,0618	0,1961
Pd/A λ -PILC 01	21,3	63,3	0,0116	0,1155
Pd/A λ -PILC 01C	129,3	163,7	0,0592	0,1628
Ru/A λ -PILC 01	94,1	158,2	0,0502	0,1751
Ru/A λ -PILC 01C	135,8	181,5	0,0635	0,1829
RuSn/A λ -PILC	94,9	164,9	0,0587	0,1858
Sn-PILC 01	65,5	204,5	0,0314	0,1999
Sn-PILC 02	70,1	185,4	0,0357	0,1703
NT-25	50,3	105,5	0,0220	0,1267

Para todos os materiais o ciclo de histerese encontra-se no intervalo de $0,45 < P/P_0 < 1$. Isto indica que não ocorre alteração considerável no tamanho dos macro e mesoporos entre estas amostras, ou seja, a morfologia do sólido está sendo preservada. Se considerarmos que o volume de mesoporos pode ser estimado pela diferença entre o volume microporoso e o volume total de poros (GIL, 2001), é possível avaliar que as partículas de platina metálica afetam predominantemente os microporos (redução de 28,3%), enquanto que a redução no volume de macro e mesoporos é de apenas 17,4%. Após a calcinação, os microporos são reduzidos (em relação a A λ -PILC 01) em apenas 16,9%, enquanto a redução nos macro e mesoporos é maior (24,9%). Isto sugere que o diâmetro médio dos cristalitos de platina, antes da calcinação, é pequeno o suficiente para ocupar os microporos originalmente presentes no sólido. Após a calcinação, tanto a formação de óxidos metálicos quanto a tendência de aglomeração das partículas metálicas sugerem que as espécies metálicas passam a ocupar poros de tamanho maiores. Resultados semelhantes são observados para os catalisadores com paládio: antes da calcinação, redução de 83,4% nos microporos e de 43,5% nos macro e mesoporos; após a calcinação, redução de apenas 33,7% nos microporos

e de 36,6% nos macro e mesoporos. Para o rutênio: antes da calcinação, redução de 28,0% nos microporos e de 32,1% nos macro e mesoporos; após a calcinação, redução de 22,2% nos microporos e de 30,0% nos macro e mesoporos. O rutênio foi o metal que apresentou a menor diferença de comportamento antes e após a calcinação. Este resultado está de acordo com os dados a serem apresentados no item 4.2.6 (Quimissorção), que indicam que o catalisador de rutênio é aquele no qual ocorreu a menor dispersão metálica. Assim, com menor dispersão, houve um menor deslocamento do metal entre os poros durante o processo de calcinação.

Os sólidos Sn-PILC 01 e Sn-PILC 02 apresentaram reduzidos valores de área e volume dos microporos (estes são gerados principalmente durante o processo de pilarização). Por outro lado, a área total é elevada, o que poderia ser um indicativo da intercalação de espécies de estanho de tamanho reduzido.

Para se determinar a presença de microporos nos sólidos utilizou-se o gráfico t. As Figuras 4.15 a 4.17 mostram os gráficos t e as isotermas de adsorção das argilas Al-PILC 01, Pd/Al-PILC 01 e Pd/Al-PILC 01C. No gráfico t, a intersecção da reta com o eixo vertical está relacionada ao volume de microporos. Assim, quando a reta passa pela origem, indica que os materiais não contêm microporos. Para efeito de cálculo do volume de microporos, deve-se transformar o volume de gás nas CNTP em volume de líquido. As curvas apresentadas são representativas de todos os materiais sintetizados e mostram a existência de microporosidade nos sólidos. A exceção no comportamento dos materiais contendo o metal ativo é o catalisador com paládio. Neste caso, a microporosidade é bastante reduzida após a deposição de paládio no material, sendo que após a calcinação o volume pé praticamente restabelecido. Para os demais metais, o volume microporoso é mantido, mesmo antes da calcinação. Os gráficos t também permitem verificar os efeitos de condensação capilar em mesoporos (GREGG, 1991). Não se observa este fenômeno dentro da faixa de pressões estudada.

Na Figura 4.18 são apresentadas as distribuições cumulativas de mesoporos dos materiais (método BJH).

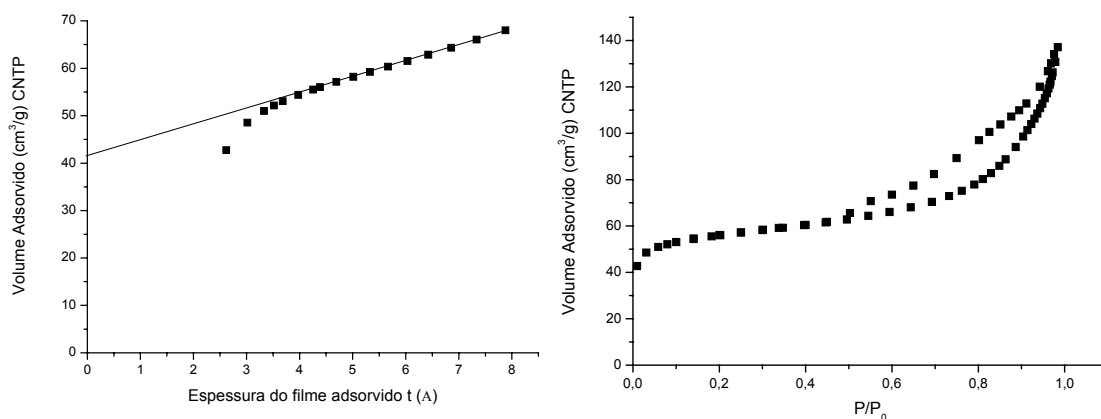


Figura 4.15: Gráfico t e isoterma de adsorção da amostra Al-PILC 01.

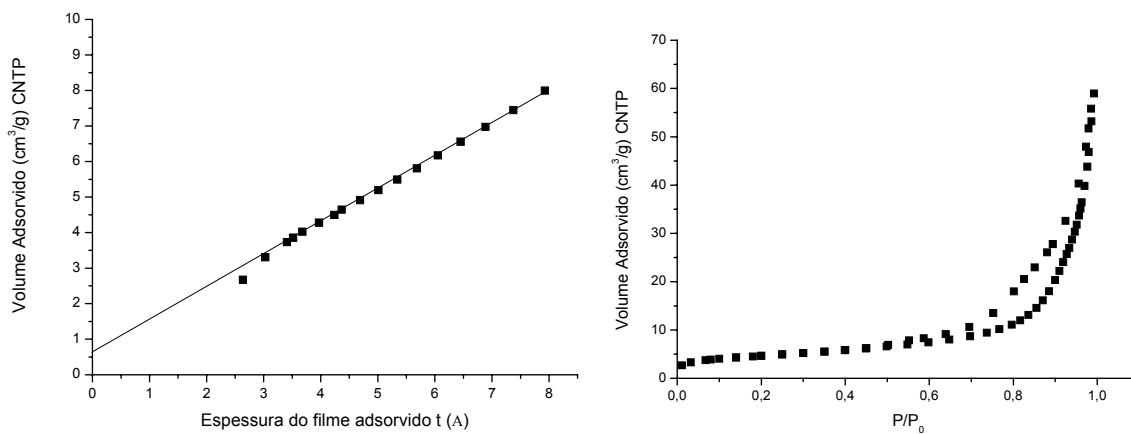


Figura 4.16: Gráfico t e isoterma de adsorção da amostra Pd/Al-PILC 01.

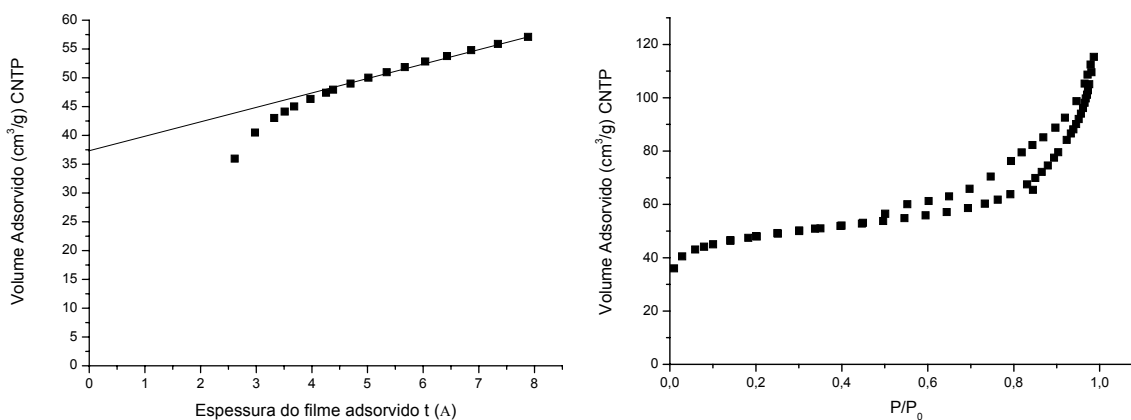


Figura 4.17: Gráfico t e isoterma de adsorção da amostra Pd/Al-PILC 01C.

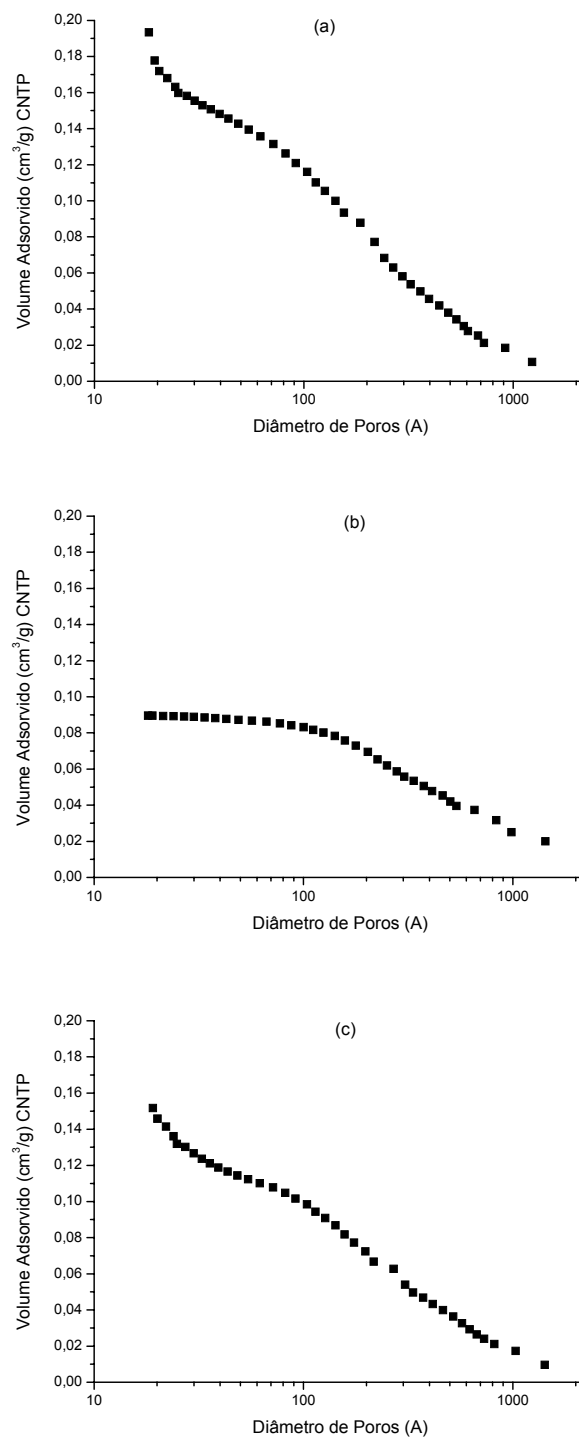


Figura 4.18: Distribuição cumulativa de mesoporos das amostras Al-PILC 01 (a), Pd/Al-PILC 01 (b) e Pd/Al-PILC 01C (c).

Por meio do método BJH foi possível calcular a distribuição do tamanho de mesoporos dos materiais, utilizando-se para isso a curva de dessorção das

isotermas. Nota-se que a incorporação de paládio leva a uma redução do volume total de poros, impedindo o acesso a poros cujo diâmetro é inferior a 100 Å. Estes materiais possuem mesoporos com diâmetros entre 100 e 500 Å, que se referem aos vazios identificados no espaço interlaminar. Com a calcinação esses poros são preservados sugerindo que a morfologia não é alterada durante o tratamento térmico. Além disso, os poros com diâmetros menores do que 100 Å voltam a ser acessíveis.

As análises de adsorção de nitrogênio permitiram ainda, confirmar que as argilas submetidas a procedimentos de pilarização com estanho não foram pilarizadas. As isotermas de adsorção de nitrogênio para a argila Sn-PILC 01 e para a argila original NT-25 são apresentadas na Figura 4.19.

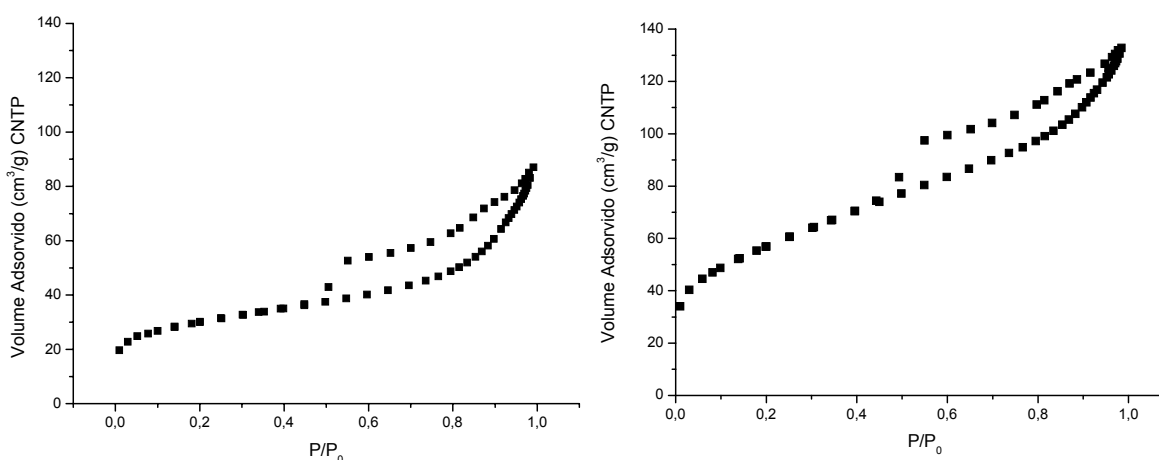


Figura 4.19: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para NT-25 (esquerda) e Sn-PILC 01 (direita).

Observamos o mesmo tipo de comportamento já apresentado anteriormente, que corresponde a um ciclo de histerese do Tipo H4 sem patamar em valores de P/P_0 elevados, típico de partículas laminares agregadas. A única diferença foca por conta do volume adsorvido, que é bem maior no caso da Sn-PILC 01. Quando analisamos os gráficos t (Figura 4.20) e a distribuição cumulativa de mesoporos das amostras não pilarizadas (Figura 4.21), as diferenças também são significativas.

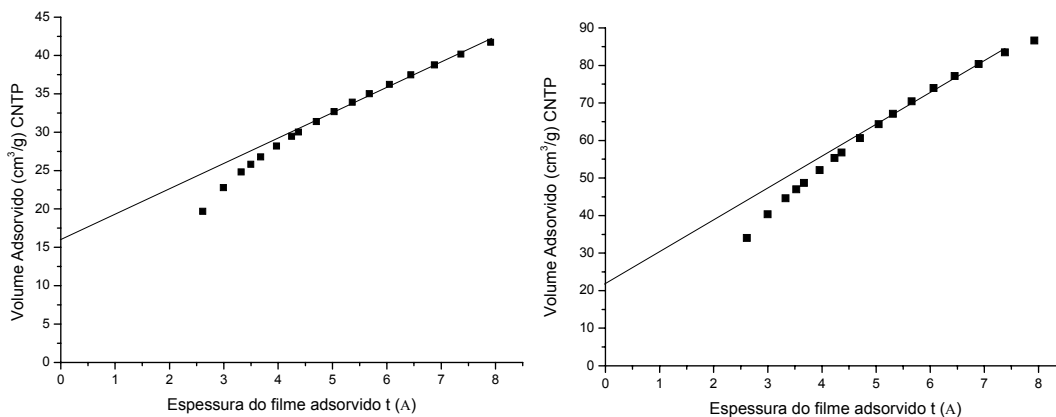


Figura 4.20: Gráfico t das amostras NT-25 (esquerda) e Sn-PILC 01 (direita).

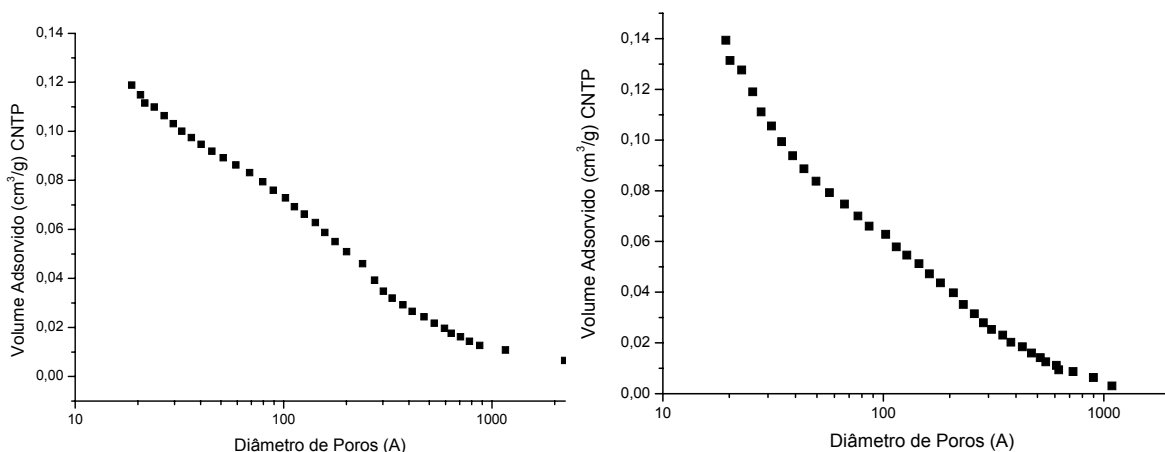


Figura 4.21: Distribuição cumulativa de mesoporos das amostras NT-25 (esquerda) e Sn-PILC 01 (direita).

No gráfico t da Sn-PILC 01 temos a indicação de um volume microporoso um pouco superior ao observado na NT-25, mas ainda muito aquém daqueles observados nos materiais pilarizados (Figuras 4.15 a 4.17). A área de microporos das argilas com estanho também é superior ao valor obtido com a NT-25, enquanto a área total é semelhante à dos materiais pilarizados. Duas suposições podem ser sugeridas. A primeira é de que houve uma deposição de espécies de estanho na superfície externa das camadas de argila, o que não permitiu o processo de pilarização (confirmado pelo DRX) mas aumentou a área total. A segunda corresponde à possibilidade de intercalação de espécies pouco

hidrolisadas de estanho que teriam contribuído para aumentar o volume microporoso destes materiais.

4.2.4. Análise Termogravimétrica – TGA e DSC

As curvas de TGA e DSC foram obtidas em atmosfera de ar sintético. Para a argila natural NT25, as curvas são apresentadas na Figura 4.22. Os resultados indicam a remoção de água adsorvida fisicamente em temperaturas até pouco superiores a 150°C, com uma perda de massa correspondente a 12,5%. Uma perda gradual de massa ainda é observada em temperaturas mais elevadas, em função da desidroxilação gradual das camadas do material (HAN, 1997), correspondendo a 2,9%, já desconsiderada a perda de massa relativa a água. Também é possível observar um pico endotérmico na curva de DSC (limitada a 500°C, devido ao equipamento utilizado).

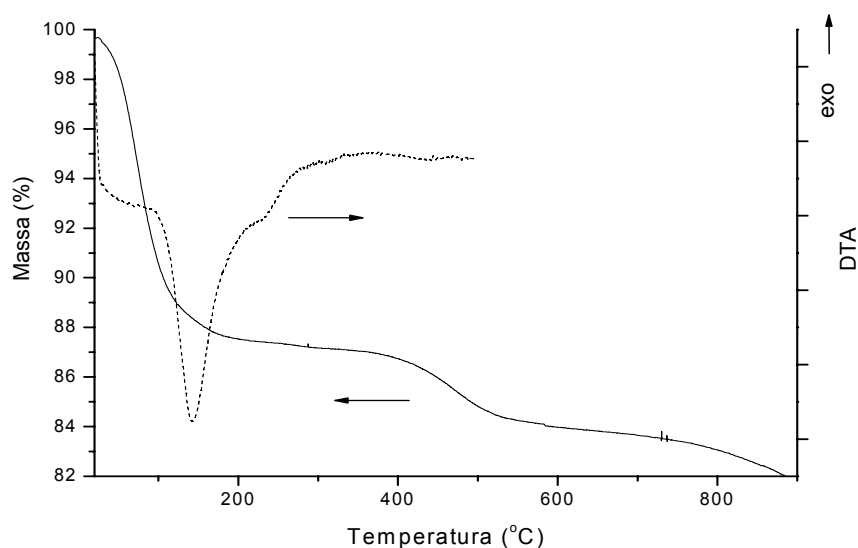


Figura 4.22: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada), obtidas sob fluxo de ar sintético, da amostra de NT25.

Na Figura 4.23 temos a análise termogravimétrica da argila comercial Ał-PILC 01 e na Figura 4.24, da argila natural pilarizada Ał-PILC 05 não calcinada.

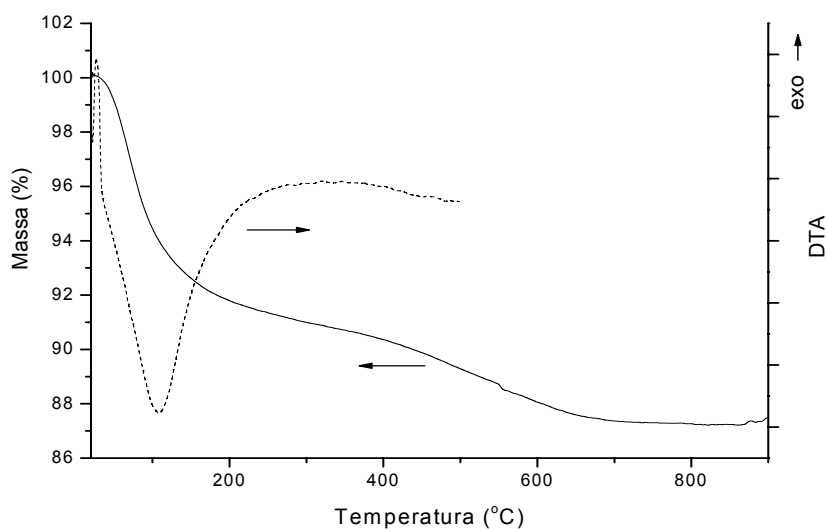


Figura 4.23: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada), obtidas sob fluxo de ar sintético, da amostra de Ał-PILC 01.

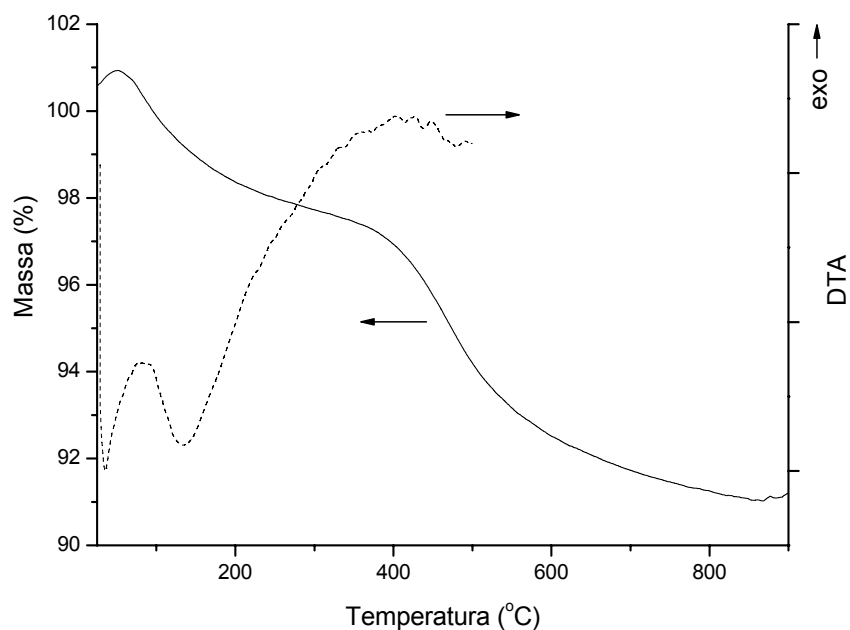


Figura 4.24: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada), obtidas sob fluxo de ar sintético (direita), da amostra de Ał-PILC 05.

As curvas mostram uma perda de massa com máximo em torno de 120°C, correspondente à remoção de água fisissorvida no sólido. Nesta região é identificado um pico endotérmico intenso no DSC. Acima de 400°C uma nova perda de massa indica a remoção de água proveniente da desidroxilação da

estrutura da argila, bastante semelhante à perda observada na argila original. Isto sugere que os pilares mantêm-se estáveis nesta faixa de temperatura. A maior perda nesta faixa de temperatura foi observada na argila Al-PILC 05, material originalmente não calcinado no qual o íon de Keggin intercalado sofre desidratação e desidroxilação para formar os pilares de alumina. Este processo provavelmente está relacionado à redução do espaço interlaminar do material pilarizado calcinado, como indicado pela difração de Raios X.

A Tabela 4.5 resume os valores de perda de massa nestes materiais.

Tabela 4.5: Perdas de massa e massas residuais das argilas *in natura* e modificadas (valores em %).

Amostra	Água fisissorvida	Desidroxilação	Residual
NT25	12,51	2,89	81,76
Al-PILC 01	8,54	1,49	87,43
Al-PILC 05	2,41	5,15	91,14

A avaliação do comportamento de amostras contendo os metais Pt, Pd ou Ru suportados foi feita nos materiais obtidos a partir de Al-PILC. A Figura 4.25 traz a análise termogravimétrica dos precursores metálicos puros.

Para os metais, podemos observar claramente a ocorrência dos processos de oxidação, correspondentes a fenômenos de natureza exotérmica. No paládio, o processo ocorre a 481°C. Já a platina oxida-se a 333°C e o rutênio, a 384°C. Além disso, para a platina e o paládio temos um sinal endotérmico (em torno de 310°C e 415°C, respectivamente) que corresponde à redução ao estado metálico de uma pequena fração do precursor metálico. Este comportamento será detalhado no estudo de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X, item 4.2.5, a seguir. Para o rutênio também é observado um pico endotérmico intenso a 160°C, mas, neste caso, o sinal é atribuído a remoção de água presente no precursor ($\text{RuCl}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).

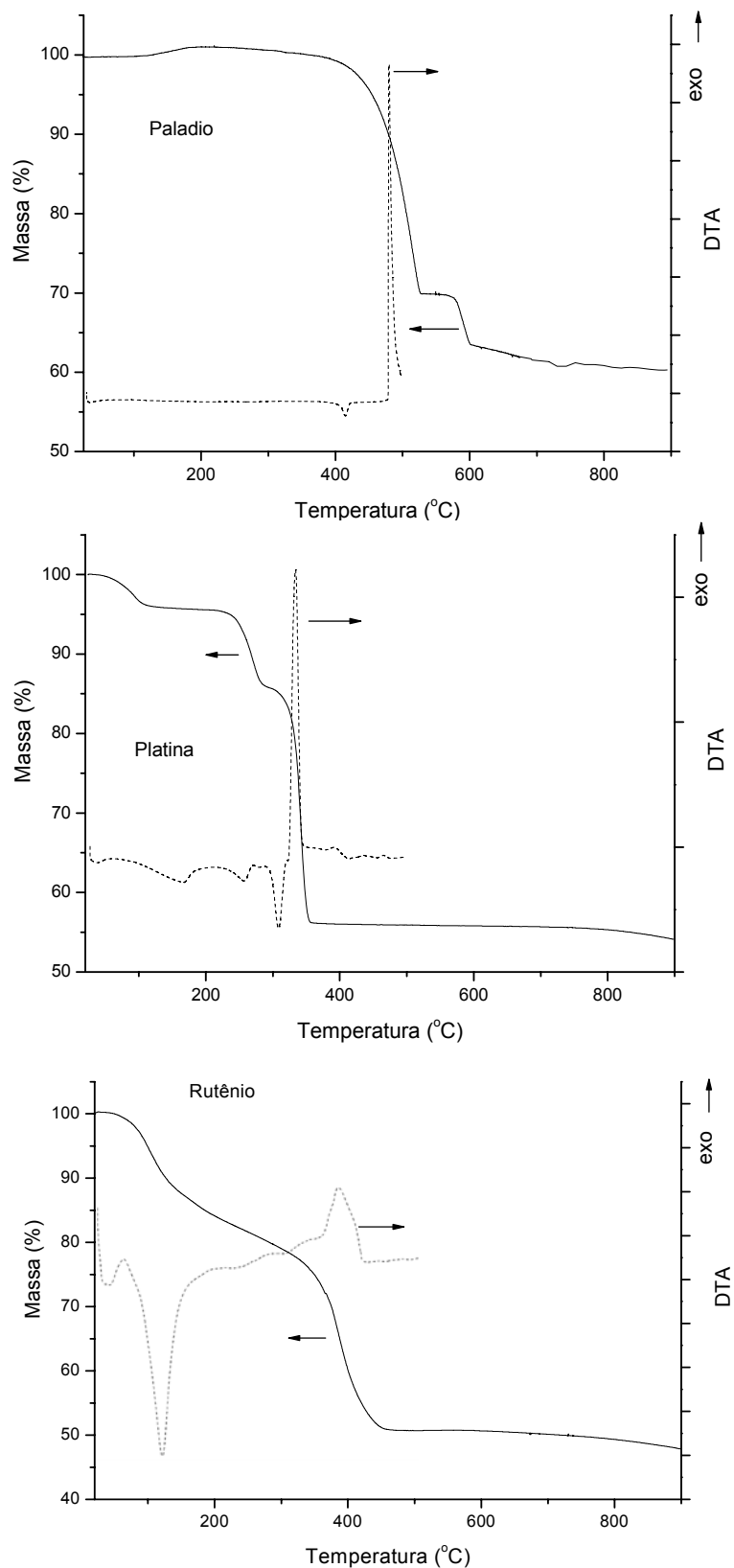


Figura 4.25: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada), obtidas sob fluxo de ar sintético, dos precursores metálicos puros.

As temperaturas observadas para a oxidação dos metais não se mantêm após o processo de impregnação na argila pilarizada, conforme podemos observar nas Figuras 4.26 a 4.28, respectivamente para Pt/, Pd/ e Ru/Al-PILC 01.

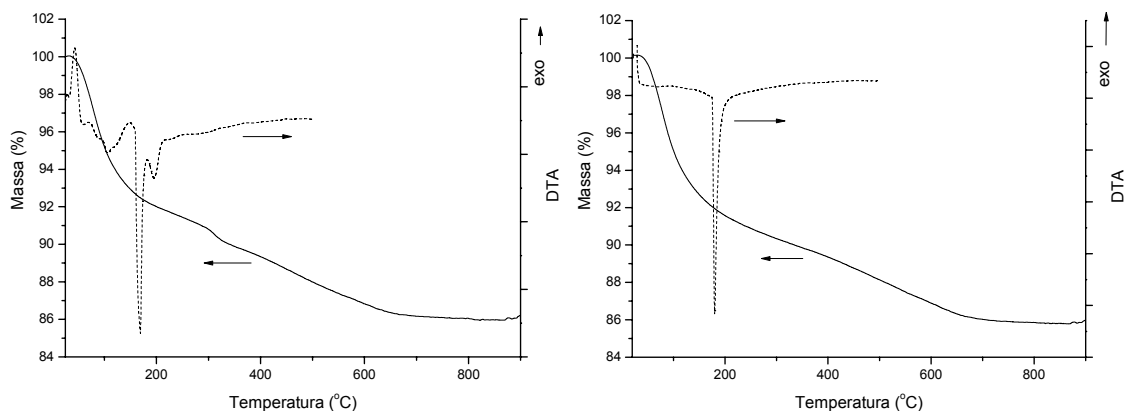


Figura 4.26: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada) obtidas sob fluxo de ar sintético, de Pt/Al-PILC 01 (esquerda) e Pt/Al-PILC 01C (direita).

Para a amostra Pt/Al-PILC 01, a curva de DSC apresenta dois sinais adicionais, em relação ao comportamento do suporte. O primeiro, em torno de 195°C, corresponde ao processo de oxidação da platina, que está ocorrendo na mesma faixa de temperatura do processo endotérmico que também foi observado no suporte. O segundo, em 146°C, corresponde a um fenômeno exotérmico que pode ser relacionado à decomposição térmica do complexo de platina ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$), em semelhança ao observado por BARBIÉRI *et al.* (1995) na decomposição de complexos de platina e por MISHRA *et al.* (1996) na decomposição de complexos de ferro suportados em argilas. De fato, estes sinais não aparecem na curva de DSC do material previamente calcinado (Pt/Al-PILC 01C), no qual espera-se encontrar o metal na forma de óxido.

De modo semelhante, temos para a amostra com paládio um pico exotérmico a 152°C, não observado na amostra calcinada, correspondente a oxidação do metal.

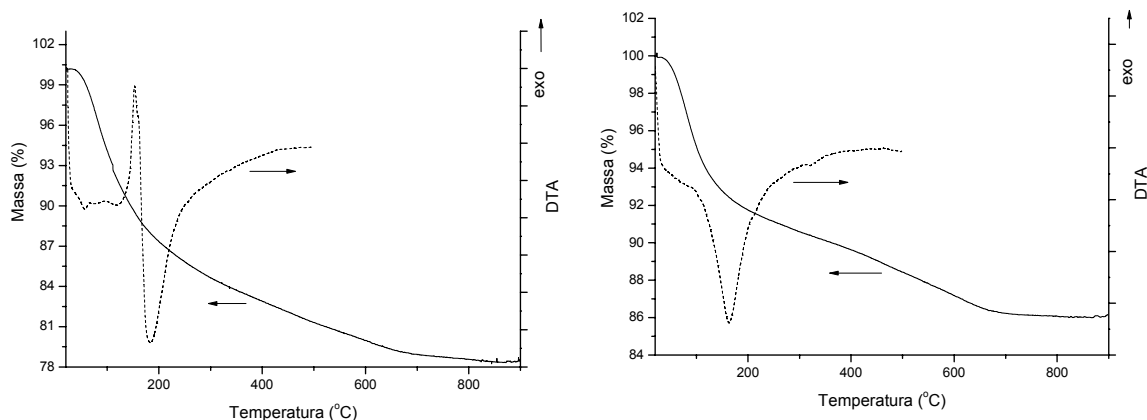


Figura 4.27: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada) obtidas sob fluxo de ar sintético, de Pd/Al-PILC 01 (esquerda) e Pd/Al-PILC 01C (direita).

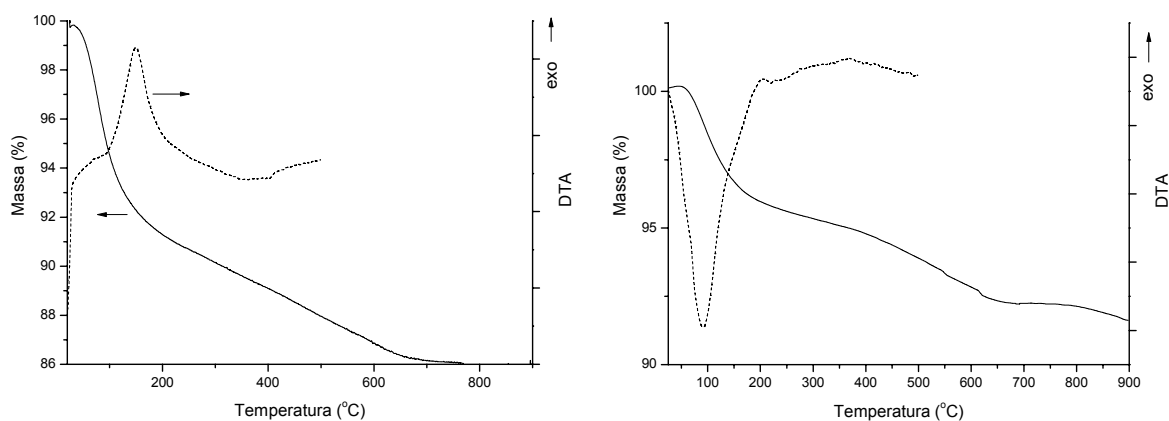


Figura 4.28: Curvas de TGA (linha cheia) e DSC (linha tracejada) obtidas sob fluxo de ar sintético, de Ru/Al-PILC 01 (esquerda) e Ru/Al-PILC 01C (direita).

A amostra contendo rutênio apresentou um sinal exotérmico em torno de 151°C, que pode ser atribuído à oxidação do metal. GONZÁLEZ-VELASCO *et al.* (1999) identificaram a oxidação do rutênio suportado em zircônia em torno de 400°C, o que indica a influência do suporte na oxidação do metal.

4.2.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X - XPS

A Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X foi empregada para analisar as perturbações causadas pelo suporte sobre os metais nele impregnados. As análises foram realizadas com o suporte Al-PILC 01 (Fluka), em amostras calcinadas e não calcinadas, de modo a avaliar também a influência deste processo.

4.2.5.1 Platina

As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam, respectivamente, as energias de ligação correspondentes a cada elemento e as determinadas experimentalmente nesse trabalho para os catalisadores Pt/Al-PILC 01 e Pt/Al-PILC 01C. A Figura 4.29 mostra os espectros de alta resolução da platina sobreposta com o Al (embora tenham sido obtidos, os espectros dos demais elementos não estão sendo apresentados).

Tabela 4.6: Energias de ligação e espécies correspondentes de Pt para o catalisador Pt/Al-PILC 01.

Prático		Teórico			
Energia (eV)	Fração (%)	Energia (eV)	Emissão	Espécie	Referência
71,7	13,5	71,3	4f _{7/2}	Pt	WERTHEIM (1975)
		72,1	4f _{7/2}	Pt(OH) ₂	WAGNER (1984)
74,6	76,4	74,4	4f _{7/2}	K ₂ PtBr ₆	WAGNER (2007)
		74,8	4f _{7/2}	PtO ₂	BRIGGS (1993)
75,1	10,1	75,1	4f _{7/2}	PtCl ₄	WAGNER (1984)

Tabela 4.7: Energias de ligação e espécies correspondentes de Pt para o catalisador Pt/Al-PILC 01C.

Prático		Teórico			
Energia (eV)	Fração (%)	Energia (eV)	Emissão	Espécie	Referência
72,8	14,8	72,8	4f _{7/2}	PtSi	BRIGGS (1993)
		72,1	4f _{7/2}	K ₂ PtCl ₄	BRIGGS (1993)
74,8	74,2	74,8	4f _{7/2}	PtO ₂	BRIGGS (1993)
76,1	11,0	76,1	4f _{7/2}	Pt(NH ₃) ₆ Cl ₄	BRIGGS (1993)

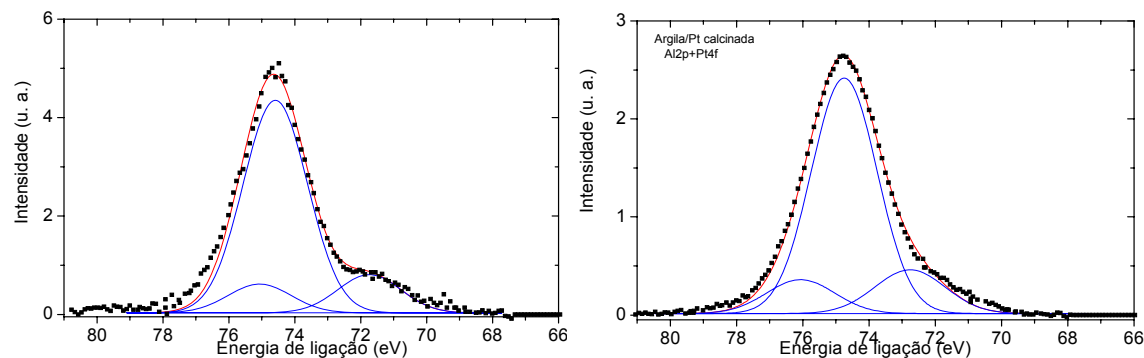


Figura 4.29: Espectros XPS de alta resolução da Pt 4f nos catalisadores Pt/Al-PILC 01 (esquerda) e Pt/Al-PILC 01C (direita).

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de referência para as energias de ligação dos elementos presentes nos catalisadores contendo platina.

Tabela 4.8: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes nos catalisadores contendo platina. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.

Amostra	O1s	Al2p	Si2p	Cl2p	Pt 4f	
Pt/Al-PILC 01	531,9 (2,6)	74,6 (2,3)	99,8 (2,4) [4]	102,6 (2,4) [96]	198,7 (2,5)	71,7 (2,2) [13]
Pt/Al-PILC 01C	531,9 (2,8)	74,7 (2,3)	100,0 (2,4) [8]	102,2 (2,4) [92]	198,8 (2,4)	72,8 (2,5)

Os resultados indicam uma grande semelhança entre os espectros das amostras antes e após a calcinação, tanto em termos de energias de ligação quanto de fração destas espécies. Estes resultados indicam que não houve alteração da densidade eletrônica do metal devido ao processo de calcinação. Entretanto, a desconvolução do espectro de alta resolução da Pt 4f é comprometida pela sobreposição com o espectro correspondente ao Al 2p, conforme pode ser observado na Tabela 4.8. O principal sinal que deveria ser observado da platina não calcinada ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ em 73,4 eV) deve estar sendo mascarado pelo sinal intenso do alumínio nesta região. Esta interferência também

pode explicar o fato de ter sido identificado na amostra não calcinada um sinal a 74,6 eV (76,4%), que poderia ser atribuído a PtO₂, espécie de ocorrência improvável antes do processo de calcinação, mas que pode ser atribuído ao alumínio presente no suporte. De fato, os valores apresentados na Tabela 4.6 estão de acordo com os dados apresentados por BARR *et al.* (1995) quando do estudo de XPS em montmorilonita.

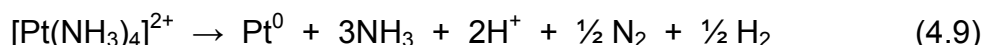
De maneira semelhante, devido a interferência do alumínio, não é possível afirmar que o sinal observado a 74,8 eV no material calcinado seja efetivamente devido à espécie PtO₂ (que seria de ocorrência viável após a calcinação).

Em relação ao sinal a 71,7 eV (deslocado para 72,8 eV após a calcinação), a espécie Pt(OH)₂ também não deve estar presente nas condições de síntese. Esta energia de ligação está próxima daquela observada para a fase Pt⁰, sendo que o deslocamento de 0,4 eV pode ser relacionado à sua interação com os átomos de Si do suporte, conforme indicou BRIGGS e SEAH (1993). Como não houve tratamento térmico prévio na amostra não calcinada, a presença de platina no estado metálico poderia estar associada à irradiação da amostra com raios X durante a análise de XPS. Este comportamento já foi observado anteriormente com catalisadores à base de paládio ZONETTI (2007). Entretanto, acreditamos que este sinal pode ter outra origem:

- Neste caso também ocorre sobreposição com o espectro correspondente ao Al 2p_{3/2} (71,8 eV) (BENOIT, 2008) e, além disso, a densidade eletrônica das espécies de Pt(II) do precursor metálico podem ter sofrido alteração devido a interação com o suporte.
- O processo de secagem do material, que envolve tratamento térmico em estufa por 24 h, pode estar decompondo o precursor metálico e reduzindo a platina a Pt(0). Esta decomposição pode estar sendo favorecida pelo vácuo ao qual a amostra é submetida na análise de XPS.

Esta segunda hipótese foi confirmada em outros trabalhos. Conforme observado por RUHLE *et al.* (1997) a platina presente na superfície de alumina foi identificada como Pt(0), Pt(II) e Pt(IV) após tratamento térmico de secagem,

utilizando como precursor $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. EXNER *et al.* (1982) propuseram a decomposição do precursor metálico (Equação 4.9) durante o tratamento térmico (em atmosfera inerte ou na presença de oxigênio). A temperatura necessária para reduzir a platina varia bastante, de acordo com os ligantes no complexo metálico, podendo atingir temperaturas tão baixas quanto 100°C (BARBIÉRI, 1995). COKER *et al.* (2007) também identificaram $\text{Pt}(0)$ mediante tratamento térmico da zeólita NaX impregnada com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.



4.2.5.2 Paládio

As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam, respectivamente, as energias de ligação correspondentes a cada elemento e as determinadas experimentalmente nesse trabalho para os catalisadores Pd/Al-PILC 01 e Pd/Al-PILC 01C. A Tabela 4.11 traz os valores de referência para as energias de ligação dos elementos presentes nos catalisadores contendo paládio. A Figura 4.30 mostra os espectros de alta resolução de paládio de todos os catalisadores estudados.

Tabela 4.9: Energias de ligação e espécies correspondentes de Pd para o catalisador Pd/Al-PILC 01.

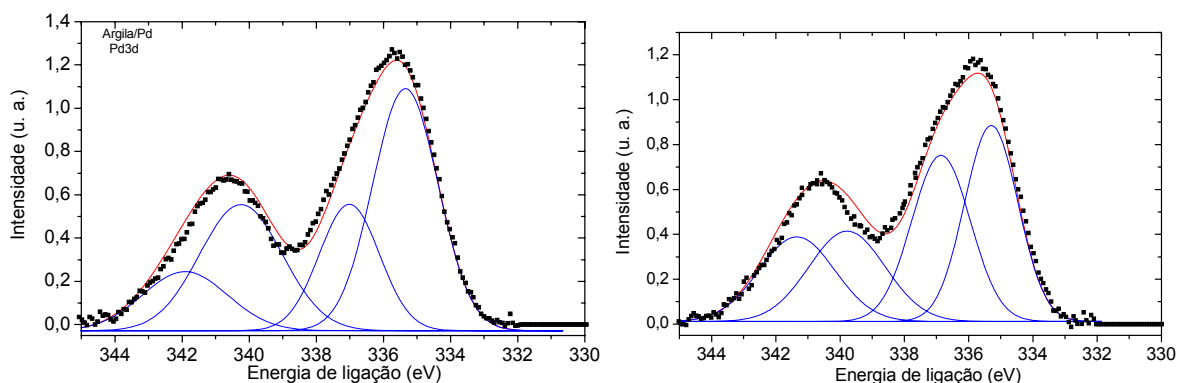
Prático		Teórico			
Energia (eV)	Fração (%)	Energia (eV)	Emissão	Espécie	Referência
342,5	6,7	342,8	$3d_{3/2}$	PdCl_2	KUMAR (1972)
340,5	26,7	340,5	$3d_{3/2}$	Pd	KUMAR (1972)
337,4	18,6	337,5	$3d_{5/2}$	PdCl_2	KUMAR (1972)
335,5	48,0	335,4	$3d_{5/2}$	$\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$	SARAPATKA (1993)
		335,4	$3d_{5/2}$	Pd	BARR (1978) e GOGOLL (1992)

Tabela 4.10: Energias de ligação e espécies correspondentes de Pd para o catalisador Pd/Al-PILC 01C.

Prático		Teórico			
Energia (eV)	Fração (%)	Energia (eV)	Emissão	Espécie	Referência
341,3	19,1	341,8	3d _{3/2}	PdO	TATEISHI (1997)
339,4	20,6	340,2	3d _{3/2}	Pd	ROCHEFORT (1993)
336,9	29,0	336,9	3d _{5/2}	PdO	BARR (1978 e 1991)
335,3	31,2	335,3	3d _{5/2}	Pd	KUMAR (1972)

Tabela 4.11: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes nos catalisadores contendo paládio. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.

Amostra	O1s	Al2p	Si2p	Cl2p	Pd 3d _{5/2}		
Pd/Al-PILC 01	532,1 (2,7)	74,7 (2,4)	100 (2,3) [11]	102,7 (2,3) [89]	198,7 (2,5)	335,8 (2,4) [48]	337,4 (2,4) [18]
Pd/Al-PILC 01C	532,1 (2,6)	75,0 (2,4)	100,4 (2,4) [4]	103,1 (2,4) [96]	198,8 (2,4)	335,3 (2,0) [31]	336,9 (2,1) [29]

**Figura 4.30:** Espectros XPS de alta resolução de Pd 3d nos catalisadores Pd/Al-PILC 01 (esquerda) e Pd/Al-PILC 01C (direita).

No catalisador não calcinado, identificamos os sinais relativos à espécie PdCl_2 , proveniente do precursor metálico. Após calcinação, apenas os sinais de Pd e PdO são observados. Mais uma vez é identificado um sinal de Pd^0 no catalisador não calcinado, em semelhança à platina, e atribuído à decomposição do precursor metálico e à redução do paládio. Este comportamento também foi observado e justifica os resultados de trabalhos anteriores (ZONETTI, 2007).

4.2.5.3 Rutênio

As Tabelas 4.12 e 4.13 apresentam, respectivamente, as energias de ligação correspondentes a cada elemento e as determinadas experimentalmente nesse trabalho para os catalisadores Ru/Al-PILC 01 e Ru/Al-PILC 01C. A Tabela 4.14 traz os valores de referência para as energias de ligação dos elementos presentes nos catalisadores contendo paládio. A Figura 4.31 mostra os espectros de alta resolução de rutênio de todos os catalisadores estudados.

Tabela 4.12: Energias de ligação e espécies correspondentes de Ru para o catalisador Ru/Al-PILC 01.

Prático		Teórico			
Energia (eV)	Fração (%)	Energia (eV)	Emissão	Espécie	Referência
462,6	79,0	463,3	$3p_{3/2}$	RuCl_3	FOLKESSON (1973)
466,2	21,0	466,5	$3p_{3/2}$	$\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$	KHAN (1988)

Tabela 4.13: Energias de ligação e espécies correspondentes de Ru para o catalisador Ru/Al-PILC 01C.

Prático		Teórico			
Energia (eV)	Fração (%)	Energia (eV)	Emissão	Espécie	Referência
460,9	82,7	461,1	$3p_{3/2}$	Ru	KÖTZ (1983)
464,5	17,3	465,5	$3p_{3/2}$	RuO_2	WAGNER

Tabela 4.14: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes nos catalisadores contendo rutênio. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.

Amostra	O1s	Al2p	Si2p		Cl2p	Ru 3d _{5/2}		Ru 3p _{3/2}	
Ru/Al-PILC 01	532,1	74,7	100	102,7	198,9	281,3	462,6	466,2	
	(2,7)	(2,4)	(2,3)	(2,3)	(2,6)	(2,7)	(4,7)	(4,7)	
			[6]	[94]		[16]	[79]	[21]	
Ru/Al-PILC 01C	530,8	73,5	99,0	101,7		280,3	282,0	460,9	464,5
	(2,7)	(2,5)	(2,5)	(2,5)		(2,7)	(2,7)	(4,0)	(4,0)
			[6]	[94]		[24]	[11]	[83]	[17]

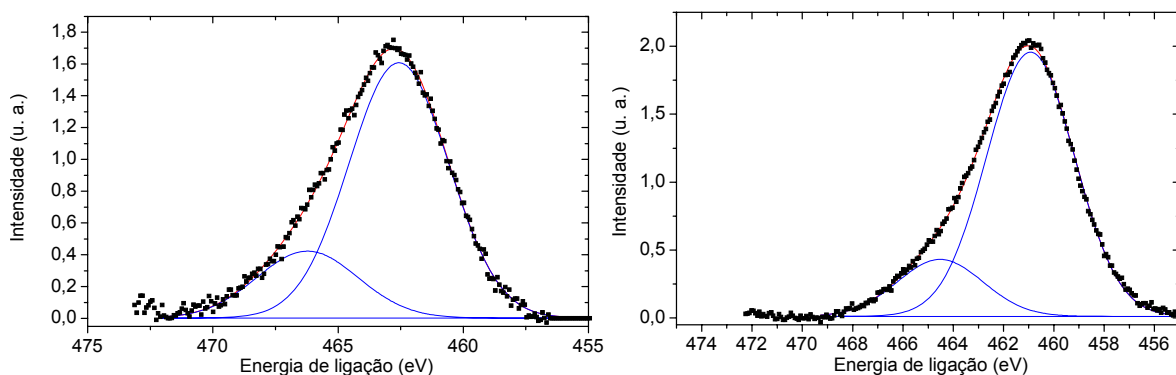


Figura 4.31: Espectros XPS de alta resolução de Ru 3p nos catalisadores Ru/Al-PILC 01 (esquerda) e Ru/Al-PILC 01C (direita).

No catalisador não calcinado, identificamos os sinais relativos ao Ru(III), proveniente do precursor metálico. Após calcinação, temos o sinal de RuO₂ e, com uma fração de 82,7%, o sinal de Ru⁰. Como o rutênio foi identificado com uma baixa dispersão na superfície do catalisador, podemos supor que o tratamento térmico de calcinação promoveu a decomposição do precursor metálico, mas oxidou apenas o metal presente na superfície das partículas de rutênio.

4.2.5.4 Rutênio/Estanho

A Tabela 4.15 apresenta as energias de ligação correspondentes a cada elemento e as determinadas experimentalmente nesse trabalho para o catalisador

Ru-Sn/Al-PILC 01. A Tabela 4.16 traz os valores de referência para as energias de ligação dos elementos presentes no catalisador bimetálico. A Figura 4.32 mostra os espectros de alta resolução de rutênio e de estanho deste catalisador.

Tabela 4.15: Energias de ligação e espécies correspondentes de Ru e de Sn para o catalisador Ru-Sn/Al-PILC 01.

Metal	Prático		Teórico			Referência
	Energia (eV)	Fração (%)	Energia (eV)	Emissão	Espécie	
Ru	280,4	21,7	280,0	3d _{5/2}	Ru	MISHRA (1996)
	282,3	78,3	282,3	3d _{5/2}	RuO ₃	WAGNER
Sn	485,0	5,8	484,9	3d _{5/2}	Sn	MISHRA (1996)
	487,8	94,2	486,5	3d _{5/2}	SnO ₂	WAGNER
			486,7	3d _{5/2}	SnO	MISHRA (1996)

Tabela 4.16: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes no catalisador bimetálico Ru-Sn. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.

C1s		O1s		Al2p		Si2p		Sn3d		Cl2p		Ru 3d _{5/2}	
284,6	289,2	531,3	74,5	99,4	102,6	487,8	198,6	280,4	282,3				
(2,2)	(2,2)	(2,8)	(2,4)	(2,4)	(2,4)	(2,4)	(2,2)	(2,1)	(2,2)				
[61]	[2]			[8]	[92]	[94]		[5]	[18]				

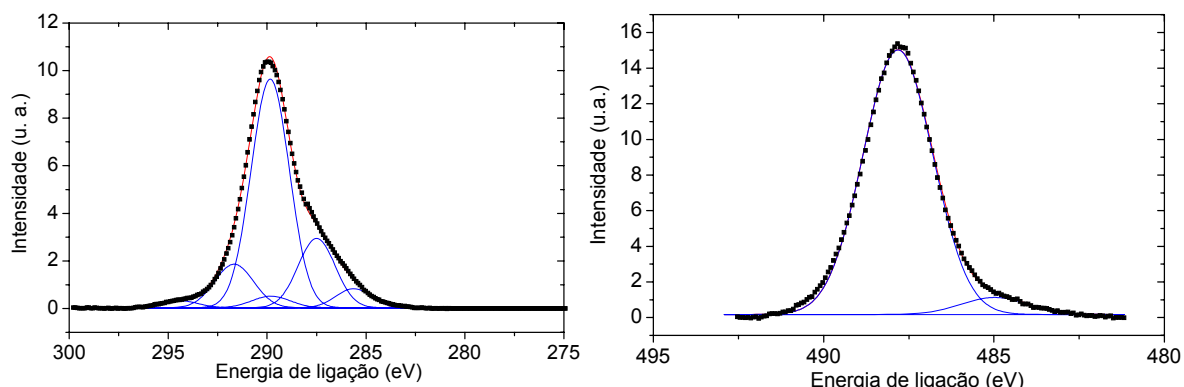


Figura 4.32: Espectros XPS de alta resolução de C 1s + Ru 3d (esquerda) e Sn 3d (direita) no catalisadore Ru-Sn/Al-PILC 01.

No catalisador bimetálico temos os sinais relativos a uma pequena parcela de rutênio metálico e ao RuO_3 , com uma fração de 78,3%. O estanho foi encontrado majoritariamente (94,2%) na forma oxidada e o restante na forma de Sn^0 . Como os valores de energia de ligação tabelados para as espécies Sn(II) e Sn(IV) são muito próximos, não foi possível estabelecer a qual espécie está relacionado o sinal a 487,8 eV. Diferentemente do catalisador monometálico, o rutênio pôde ser oxidado com muito mais facilidade na presença do estanho, com a formação de Ru(VI) , não identificado no monometálico.

4.2.6. Quimissorção

A Tabela 4.17 mostra os resultados das análises de quimissorção. Foram realizados testes de quimissorção de hidrogênio para o suporte Al-PILC 01, sendo que os resultados mostraram que não há adsorção mensurável. Na tabela, a dispersão D expressa 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 4.17: Dispersão, tamanho de partículas e área metálica dos catalisadores.

Catalisador	D (%)	d (nm)	A (m^2/g)
Pt/Al-PILC 01	69,0	1,6	307
Pt/Al-PILC 01C	93,1	1,2	414
Pd/Al-PILC 01	139,8	0,6	623
Pd/Al-PILC 01C	113,8	0,6	507
Ru/Al-PILC 01	3,4	37,7	13
Ru/Al-PILC 01C	2,3	55,1	9,1

O catalisador Pt/Al-PILC 01 apresenta grande área metálica, devido a elevada dispersão de platina em sua superfície. Já o paládio apresentou dispersões superiores a 100%, o que está relacionado à formação de hidretos. Vários metais, tais como os metais alcalinos, alcalinos terrosos e alguns metais de transição ao absorverem H_2 formam hidretos. De acordo com REYES (2001), o Pd

forma hidretos à pressão atmosférica e a temperaturas de até 27°C. Para minimizar a quantidade de H₂ absorvida na formação de hidretos, as análises de quimissorção de H₂ foram realizadas a pressões baixas e a temperaturas superiores à indicada, o que não parece ter sido suficiente. No caso do rutênio, foram identificadas reduzidas dispersões, em semelhança ao obtido em trabalhos anteriores (FIGUEIREDO, 2005a), o que não impediu a adequada redução do metal, como será discutido na análise de TPR.

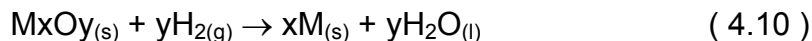
Todos os resultados apresentados na Tabela 4.17 foram calculados com base nos volumes de hidrogênio medidos nas duas etapas de adsorção. Os volumes, por sua vez, foram calculados a partir das isotermas obtidas para cada catalisador, subtraindo o valor da isoterma reversível de adsorção, atribuída à adsorção física, do da isoterma total, conforme proposto originalmente por Emmett e BRUNAUER (1937). Entretanto, os resultados devem ser avaliados em conjunto com outras técnicas, uma vez que BASTOS *et al.* (1999) 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).

Comparando os resultados obtidos com aqueles de trabalhos anteriores do grupo, observamos que a dispersão em suportes ácidos é favorecida. Por exemplo, a dispersão da platina em TiO₂ é de apenas 36% (FRAGA, 2000) e em Al₂O₃, de 68% (MOLINA, 1992).

4.2.7. Redução à Temperatura Programada - TPR

As análises de TPR foram utilizadas para estudar os possíveis efeitos provocados pela natureza do suporte no comportamento de redução dos metais. Embora as figuras apresentadas a seguir exibam “unidades arbitrárias” nas ordenadas, as escalas de consumo de hidrogênio são as mesmas para os perfis apresentados em uma dada figura, o que permite comparações quantitativas.

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 redutível no sólido em análise. Assim, é possível determinar a fração de metal que foi realmente reduzida ao 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. O deslocamento de picos implica numa interação metal-metal, metal-suporte ou metal-metal-suporte.

Os perfis de TPR dos catalisadores (não calcinados e calcinados) contendo os metais Pt, Pd ou Ru suportados em Al-PILC 01 são apresentados a seguir. Na Figura 4.33 temos os resultados de Pt/Al-PILC 01.

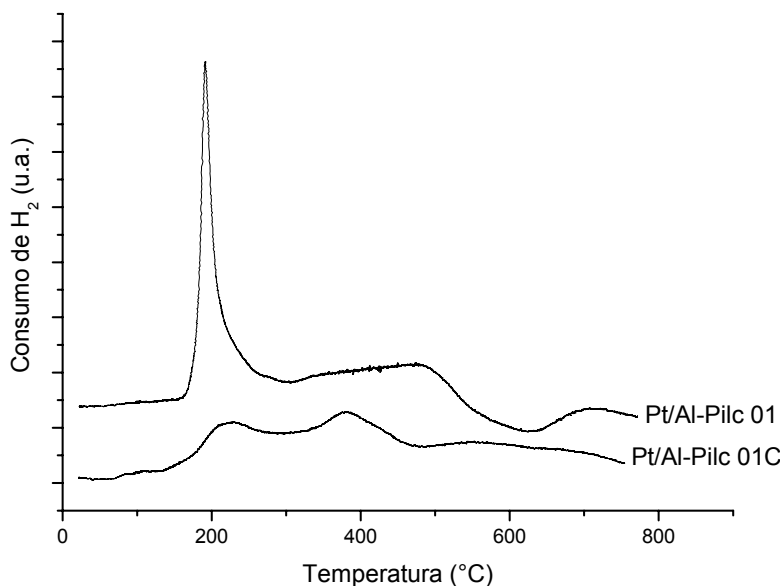


Figura 4.33: Perfis de TPR dos catalisadores Pt/Al-PILC 01.

Observando os resultados do catalisador monometálico de Pt não calcinado, na Figura 4.33 pode-se constatar que existe apenas um pico de consumo de H_2 com máximo a 192°C , o qual pode ser atribuído à redução do metal. De modo comparativo, podemos avaliar os perfis de redução de um dado metal sobre diferentes suportes, de modo a verificar a possível influência da

natureza do suporte sobre a redutibilidade dos metais. Em trabalhos anteriores, verificamos que as temperaturas de redução da Pt variaram conforme o suporte utilizado. Em carvão, influenciado pelas propriedades dos grupos funcionais presentes na superfície do sólido, o pico de redução foi observado a 147°C. Este valor 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 (GURRATH, 2000). Em titânia, a redução foi dificultada (pico de consumo de H₂ a 162°C), o que pode ser atribuído à forte interação entre a Pt e a titânia (efeito SMSI) (WANG, 2004). Em alumina, dois picos entre 107°C e 177°C foram observados, indicando diferentes modos de interação do metal com o suporte (RESENDE, 1999).

A platina suportada em argila pilarizada apresentou, para o material não calcinado, um único pico em temperaturas superiores às anteriormente observadas com os outros suportes, relacionado à redução de Pt(II) a Pt(0) BURCH (1981). Isto demonstra que a interação entre o metal ativo e o suporte é mais efetiva, o que já foi evidenciado por outros autores (SUBRAMANIAN, 1992). Este comportamento pode estar relacionado a forte interação dos cátions metálicos originalmente adsorvidos sobre os sítios ácidos presentes em abundância na superfície do sólido. Após calcinação, dois picos largos são observados a 219°C e 380°C. O primeiro, em temperatura próxima daquela identificada no material não calcinado, parece estar relacionado à redução dos átomos de platina distribuídos de maneira semelhante à original. O segundo pico corresponde a uma espécie com mais dificuldade de redução, como, por exemplo, o que é observado com partículas metálicas menores, provavelmente distribuídas na região microporosa do material. Para o material calcinado, os dois picos largos de consumo de H₂ ocorrem de maneira similar ao observado por RESENDE *et al.* (1999) para platina suportada em alumina. As espécies metálicas são significativamente mais difíceis de reduzir-se quando dispersas em regiões ricas em alumina (MING-YUAN, 1988a) e (BRADLEY, 1993). Se considerarmos que os pilares da Al-PILC 01 são áreas ricas em alumina, é possível confirmar a suposição de que a platina está ocupando, pelo menos parcialmente, a rede porosa interna formada pelos pilares. A incorporação de metais ativos em outras

estruturas porosas, como a de zeólitas, tem sido avaliada em diversos trabalhos, sendo que a principal dificuldade está nas dimensões dos poros. Por exemplo, RYOO *et al.* (1993) observaram que a incorporação de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ à zeólita NaA é insignificante, o que foi atribuído a restrições estéricas, enquanto o uso da zeólita NaX permite incorporação de até 10% em peso de platina na sua estrutura (FLETCHER, 1983).

Os perfis de TPR dos catalisadores Pd/A λ -PILC 01 (não calcinado e calcinado) são apresentados na Figura 4.34.

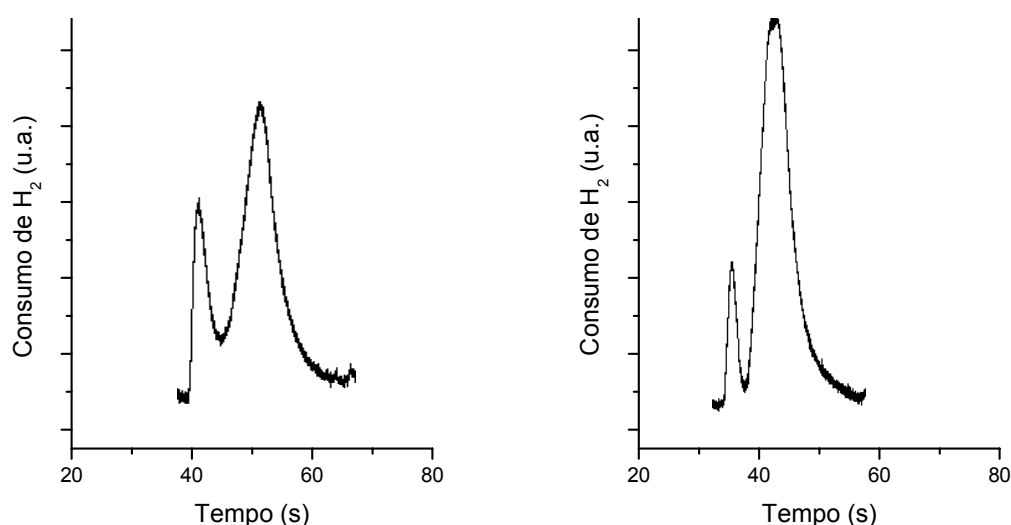


Figura 4.34: Perfis de TPR dos catalisadores Pd/A λ -PILC 01 em condição isotérmica: não calcinado (esquerda) e calcinado (direita).

O Pd sofre redução abaixo da temperatura ambiente, com valores variando de 5°C a 17°C, dependendo do suporte utilizado (LIN, 2005). Por uma limitação operacional as análises não puderam ser realizadas em temperaturas abaixo da ambiente. O pico de adsorção de hidrogênio corresponde ao volume gasto na redução do metal somado ao volume retido como hidreto. Deste modo, valores de consumo de H_2 até mesmo superiores aos teóricos podem ser obtidos, como será demonstrado.

Os perfis de TPR dos catalisadores Ru/A λ -PILC 01 (não calcinado e calcinado) são apresentados na Figura 4.35.

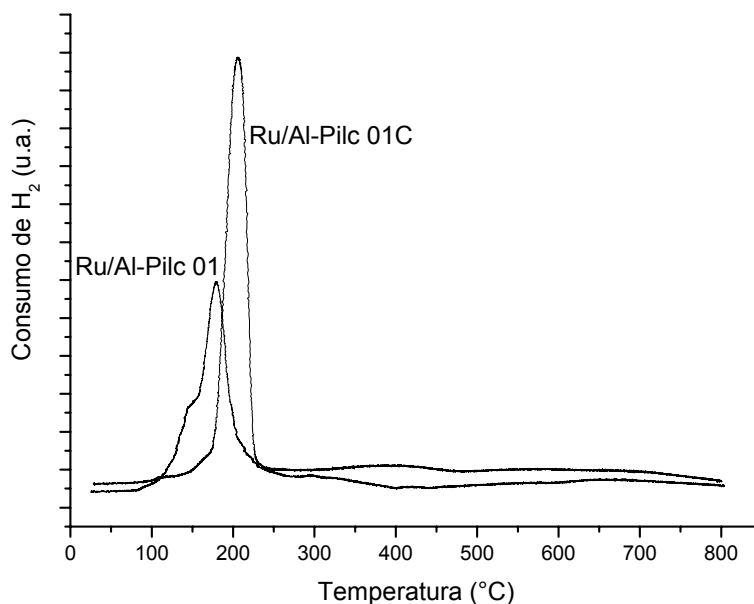
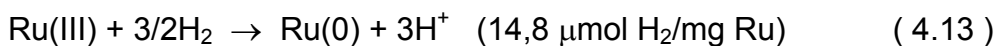
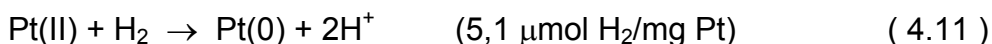


Figura 4.35: Perfis de TPR dos catalisadores Ru/Al-PILC 01.

Os perfis de TPR para os sistemas contendo Ru exibem apenas um pico de consumo de hidrogênio, relativo a redução da espécie Ru(IV) a Ru(0) (JINXIANG, 1988). O material não calcinado exibe ainda, além do pico principal a 179°C, um ombro a 147°C, provavelmente relacionado a espécies de Ru interagindo mais fracamente com o suporte. Após calcinação, o único pico observado, a 206°C, pode ser relacionado à redução do óxido RuO₂, formado durante a calcinação, em concordância com os resultados de XPS (REYES, 1997).

Os valores teóricos de consumo de hidrogênio podem ser obtidos a partir das equações balanceadas de redução dos metais. Para os sistemas não calcinados, temos:



Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.18, na qual podemos observar que os valores de consumo de H₂ estão próximos dos valores teóricos, com exceção do catalisador de platina calcinado. Considerando o volume teórico esperado para os materiais não calcinado e calcinado, podemos concluir que uma parte do metal não pôde ser reduzida no material calcinado, o que pode estar relacionado ou a formação de clusters de óxidos após a calcinação ou a um impedimento promovido pelo suporte (áreas ricas em alumina ou poros com dimensões reduzidas).

O único resultado discrepante é do catalisador calcinado contendo platina. Entretanto, não há indicativos nas análises de TPR e de XPS que confirmem a ocorrência de Pt(IV) no catalisador calcinado. Além disso, pode ter ocorrido uma redução parcial da platina durante a decomposição térmica do precursor metálico, o que poderia favorecer a conversão a PtO durante a calcinação. Isso justificaria a diferença observada no consumo de H₂ em relação ao valor teórico (que considera Pt(IV) ao invés de Pt(II) no catalisador).

Tabela 4.18: Consumo de H₂ dos catalisadores (não calcinados e calcinados) contendo os metais Pt, Pd ou Ru suportados em Al-PILC 01.

Catalisador	Redução	Consumo	Consumo
		Teórico (μmol H ₂ /mg metal)	Calculado (μmol H ₂ /mg metal)
Pt/Al-PILC 01	Pt(II) → Pt(0)	5,1	4,9
Pt/Al-PILC 01C	Pt(IV) → Pt(0)	10,2	5,8
Pd/Al-PILC 01	Pd(II) → Pd(0)	9,7	7,1
Pd/Al-PILC 01C	Pd(II) → Pd(0)	9,7	10,5
Ru/Al-PILC 01	Ru(III) → Ru(0)	14,8	16,7
Ru/Al-PILC 01C	Ru(IV) → Ru(0)	19,8	21,6

4.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A técnica de microscopia eletrônica foi utilizada para determinar o tamanho e a morfologia das partículas, bem como a sua composição (detectando-se os raios X produzidos pela interação dos elétrons com a matéria).

As Figuras 4.36 e 4.37 mostram, respectivamente, as micrografias dos suportes Al-PILC 01 e NT-25, e a Figura 4.38 mostra a NT-25 pilarizada. A argila pilarizada comercial da Fluka (Al-PILC 01) apresenta uma grande quantidade de partículas com dimensões inferiores a 3 μm , não sendo possível identificar qualquer forma definida. Já a argila natural NT-25 mostra partículas maiores, com superfícies planas (como a mostrada na região central da micrografia) que sugerem a presença de planos cristalinos bem definidos. Nos cantos superiores esquerdo e direito da Figura 4.37 podemos observar uma partícula na qual é possível identificar a sobreposição de lâminas, conforme previsto para as camadas deste tipo de material.

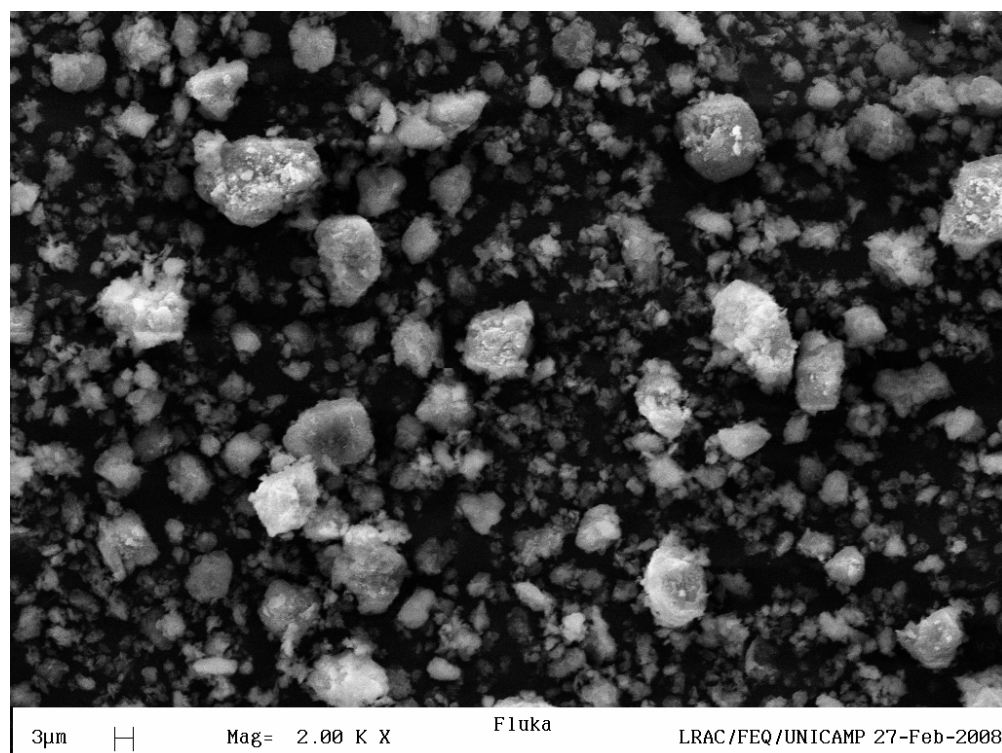


Figura 4.36: Micrografia de Al-PILC 01.

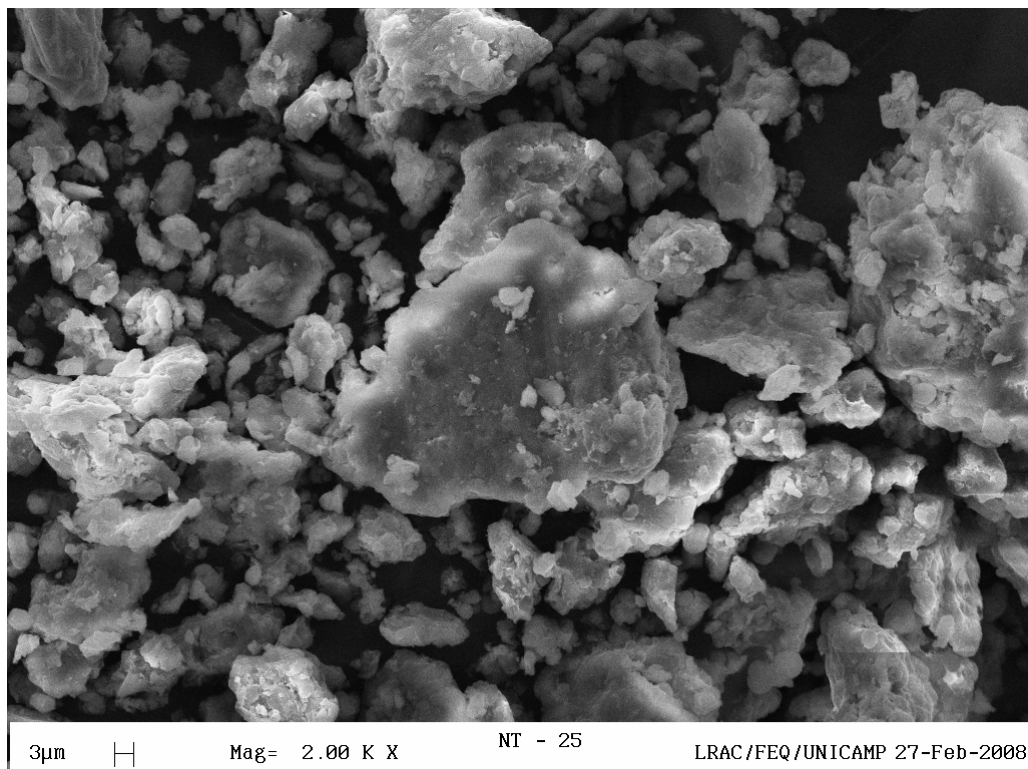


Figura 4.37: Micrografia de NT-25.

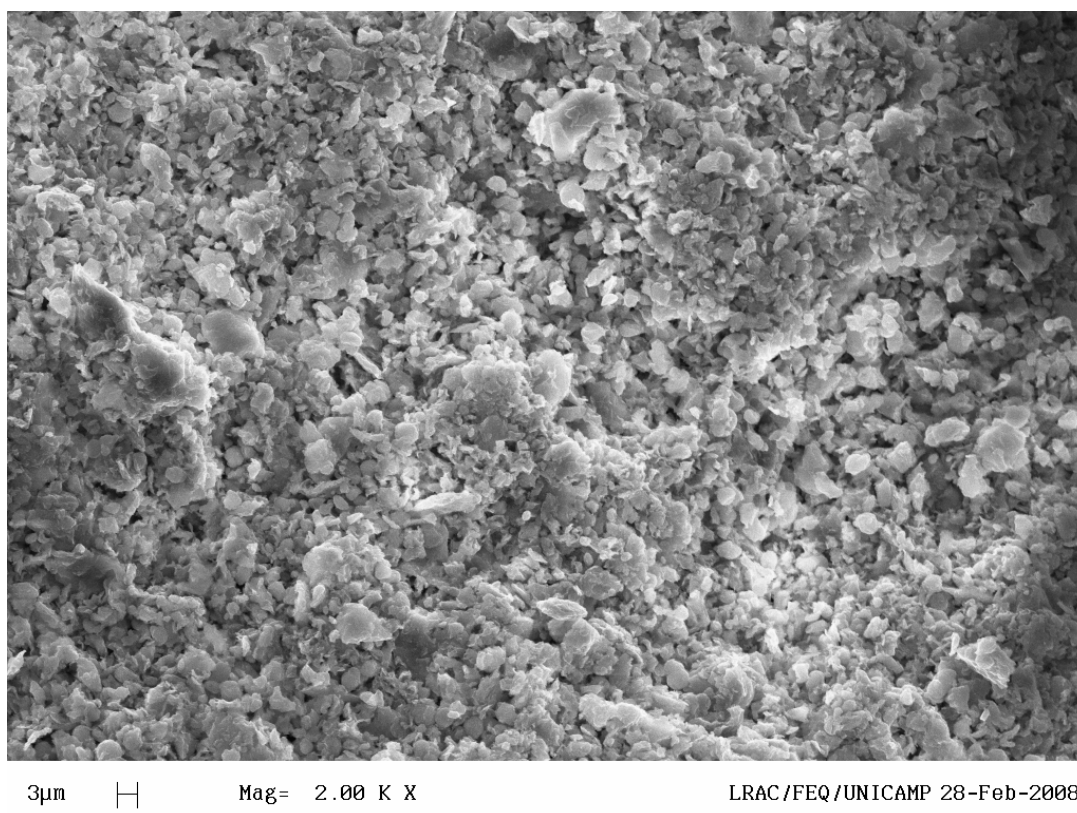


Figura 4.38: Micrografia de Al-PILC 05.

As micrografias dos catalisadores monometálicos contendo Pt, Pd e Ru suportados em Al-PILC 01, são apresentadas respectivamente nas Figuras 4.39, 4.40 e 4.41. Nestas figuras também é apresentado o mapeamento do alumínio (em azul) e do metal depositado na superfície do suporte (em vermelho).

Podemos observar tanto a morfologia das partículas quanto a distribuição do metal disperso na superfície do suporte. Os metais depositados sobre o suporte aparentemente não alteraram a morfologia das partículas. O mapeamento na superfície do suporte é revelaram uma boa homogeneização dos metais. Após a calcinação, não são observadas alterações tanto na morfologia quanto na distribuição do metal. Por, exemplo, a Figura 4.42 mostra a micrografia da amostra calcinada contendo platina.

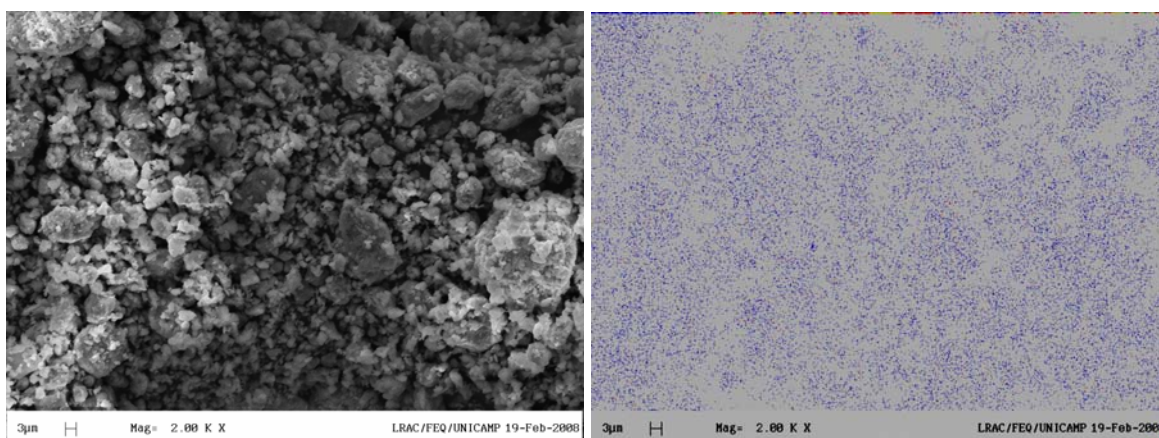


Figura 4.39: Micrografia de Pt/Al-PILC01.

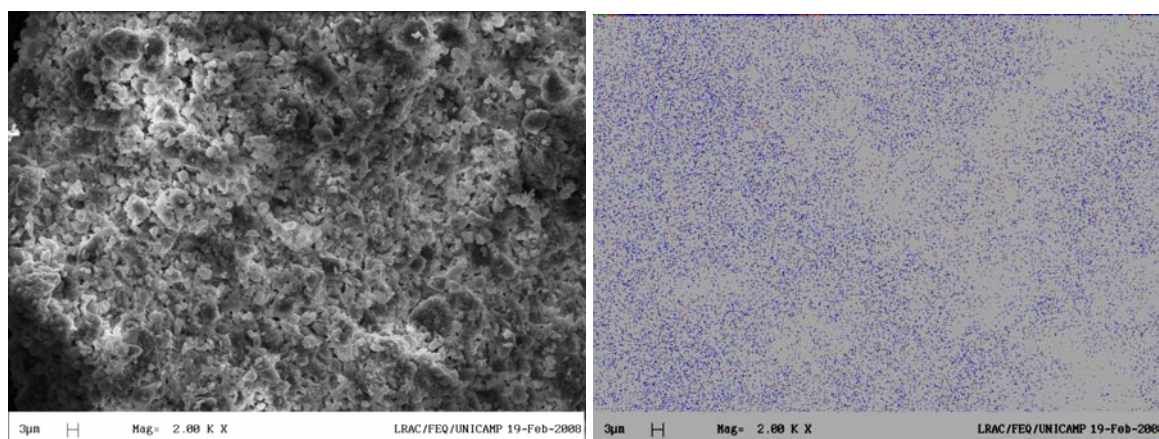


Figura 4.40: Micrografia de Pd/Al-PILC01.

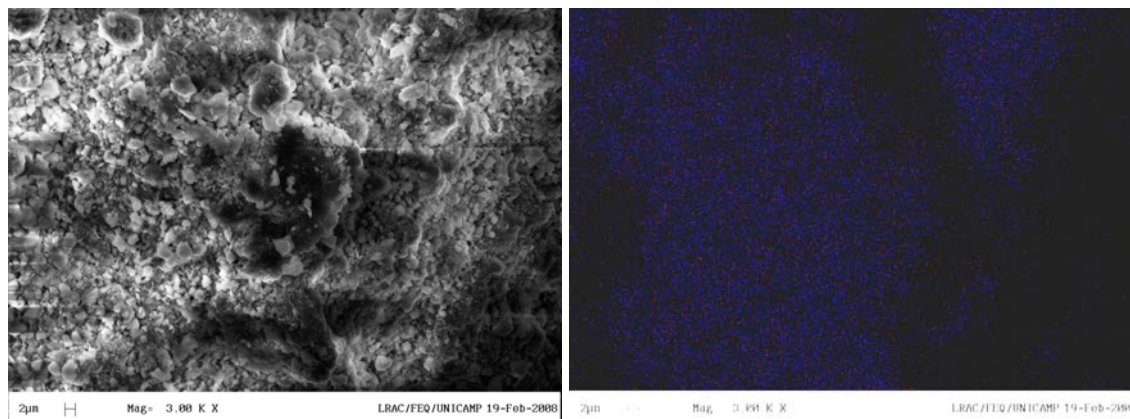


Figura 4.41: Micrografia de Ru/Ȃ-PILC01.

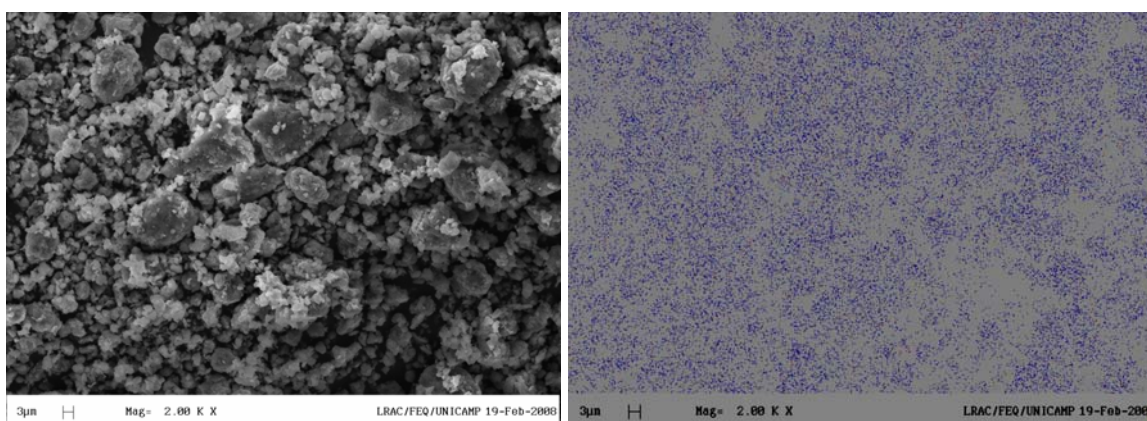


Figura 4.42: Micrografia de Pt/Ȃ-PILC01C.

A composição das amostras foi obtida por uma microsonda, a partir da análise espectrométrica da fluorescência de raios X dos elementos. Os resultados apresentados na Tabela 4.19, correspondem a média de 3 medições realizadas. As frações mássicas apresentaram variações de até 30% entre os valores medidos, o que está relacionado a uma possível falta de homogeneidade entre as partículas.

Na Tabela 4.19 temos dois conjuntos de amostras. O primeiro corresponde a todos os catalisadores cujo suporte é a argila natural NT-25 e no segundo conjunto, as amostras suportadas em Ȃ-PILC 01 Fluka. No primeiro conjunto podemos observar que as argilas pilarizadas não contêm mais Na(I), Ca(II) e K(I) (com exceção da amostra de Ȃ-PILC 05, onde ainda ocorre uma pequena porcentagem de K(I)), que são os cátions de compensação de carga facilmente trocáveis indicados na fórmula estrutural da NT-25 (Equação 4.6).

Tabela 4.19: Composição química (%) dos catalisadores.

Catalisador	Na	Mg	Al	Si	K	Cl	Ca	Ti	Fe	Outros
NT-25	1,33	3,13	17,08	66,61	0,66		1,19	0,94	9,06	
Al-PILC 05		1,33	36,24	53,12	0,23			0,78	8,30	
Sn-PILC 01		2,07	16,96	63,66				0,62	5,79	Sn = 10,89
Sn-PILC 03		2,19	17,09	60,04				0,55	6,57	Sn = 12,75
Ru/ Sn-PILC 03		1,71	15,43	59,14				0,52	6,92	Ru = 3,07 Sn = 13,21
Al-PILC 01		3,24	26,65	69,35					0,76	
Pt/ Al-PILC 01		3,07	24,35	68,52	0,48	1,81			0,89	Pt = 0,88
Pt/ Al-PILC 01C		2,86	24,67	70,58					1,00	Pt = 0,88
Pt/ Al-PILC 01Ba		3,25	25,03	68,32		1,00			1,03	Pt = 0,93 Ba = 0,45
Pd/ Al-PILC 01		3,01	23,47	63,60		7,14			0,96	Pd = 1,82
Pd/ Al-PILC 01C		2,82	23,96	67,45		3,35			0,77	Pd = 1,65
Ru/ Al-PILC 01		2,85	23,27	68,59		0,83			1,24	Ru = 3,21
Ru/ Al-PILC 01C		2,91	24,02	68,74		0,35			0,78	Ru = 3,19
Ru/ Al-PILC 01Li		3,01	23,27	69,55					0,93	Ru = 3,25

No segundo conjunto temos uma manutenção nos teores de magnésio, alumínio e silício, sugerindo que a estrutura mantém-se estável ao longo do processo. Os precursores metálicos são clorados e este cloro é identificado nas amostras, mesmo após o processo de calcinação. Apenas na amostra calcinada Pt/ Al-PILC 01C o cloro não foi identificado. O teor de metais ativos manteve-se nas amostras não calcinadas e calcinadas.

4.2.9. Acidez

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) do catalisador Pt/Al-PILC 01 impregnado com piridina e submetido a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas forneceram os espectros apresentados na Figura 4.43.

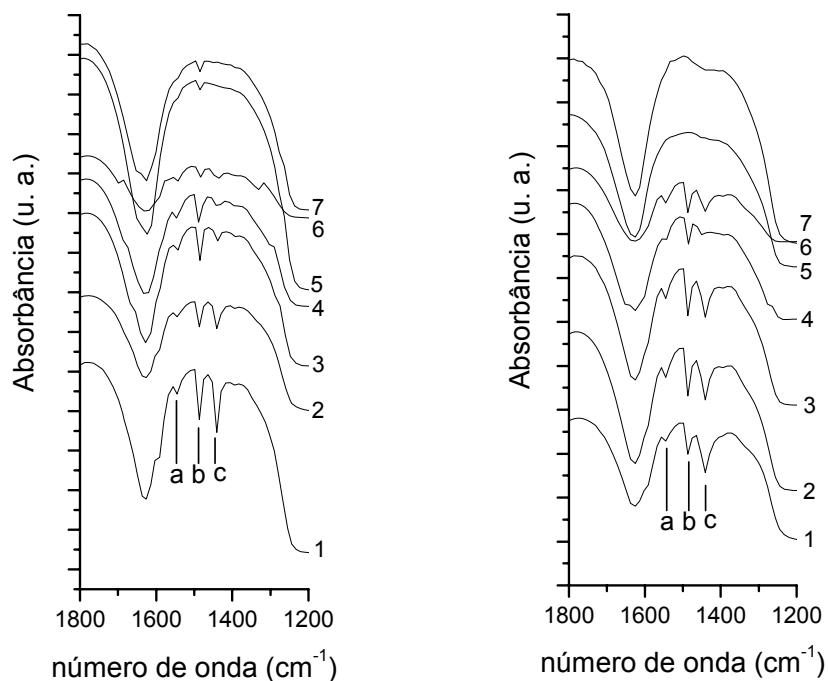


Figura 4.43: espectros de FTIR das amostras de Pt/Al-PILC 01 não calcinada (esquerda) e calcinada (direita) impregnadas com piridina, após tratamento a 1) temperatura ambiente, 2) 100°C, 3) 200°C, 4) 300°C, 5) 400°C, 6) 500°C e 7) 600°C.

Em argilas pilarizadas temos, além das camadas do suporte, a contribuição dos pilares de óxidos metálicos para com a acidez do material, levando a formação de estruturas que apresentam tanto acidez de Brönsted quanto de Lewis (FIGUERAS, 1988). A origem desses sítios está geralmente associada aos grupos estruturais OH presentes nas camadas do suporte, no caso da acidez de Brönsted, enquanto os sítios ácidos de Lewis estão presentes principalmente nos óxidos metálicos que formam os pilares (BRADLEY, 1993). Entretanto, BODOARDO *et al.*(1994) têm demonstrado que os pilares também podem contribuir significativamente com sítios ácidos de Brönsted. Na argila pilarizada com platina podemos observar as bandas (a), relativas a interação da piridina com os sítios ácidos de Brönsted, as bandas (c), relacionadas aos sítios ácidos de Lewis e as bandas (b), em que ocorre a contribuição dos dois tipos de sítios ácidos presentes no material. As bandas (a) (acidez de Brönsted) diminuem com o aquecimento, até o seu desaparecimento total acima de 500°C. O mesmo é

observado para a acidez de Lewis, sendo que o material previamente calcinado apresentou uma maior quantidade de sítios ácidos de Lewis. A redução na acidez é devida a desidroxilação da superfície e/ou à perda total das moléculas de água (TICHIT, 1985). Portanto, dependendo da aplicação do catalisador, podem ser obtidos materiais com diferentes níveis de acidez. Os sítios ácidos podem ser facilmente regenerados, pois a reação de desidratação é reversível na temperatura ambiente, sendo que os pilares são reidratados em poucos minutos (LAMBERT, 1997). Esta é a razão pela qual o catalisador previamente calcinado a 400°C apresentou níveis comparáveis de acidez com o sólido não calcinado.

4.3. Catalisadores Monometálicos e Bimetálicos Modificados

Diversos trabalhos têm demonstrado que a presença de sítios ácidos de Brönsted na superfície do suporte favorece a dispersão dos metais ativos (VICENTE, 2001) e (MANG, 1993). Segundo estes autores, os precursores metálicos formam complexos de esfera interna com grupos ácidos superficiais do suporte, o que permite uma elevada dispersão metálica. Esta dispersão, confirmada pelos dados de quimissorção e TPR, evita a formação de partículas grandes que poderiam reduzir a porosidade dificultando o acesso ao espaço interlamelar.

As características ácidas do suporte e, por consequência, dos catalisadores, podem ser modificadas mediante alguns tratamentos. Foram testados dois procedimentos.

O primeiro consiste na deposição de Ba(II) na superfície da argila pilarizada que já contém o metal ativo impregnado (Pt/Al-PILC 01Ba, Pd/Al-PILC 01Ba, Ru/Al-PILC 01Ba e Ru-Sn/Al-PILC 01Ba). Neste processo, temos o recobrimento parcial da superfície do sólido com Ba(II) ocasionando pelo menos duas alterações importantes: o parâmetro de dispersão obtido por análise de quimissorção diminui e a acidez de Lewis é praticamente eliminada. No caso da dispersão, temos que parte das partículas metálicas presentes na superfície do sólido são recobertas pelo Ba(II), o que ocasiona uma redução na dispersão da platina de 69,0% para 32,3%. Como consequência da deposição de Ba(II) ocorre também uma redução na área BET dos catalisadores. No caso da redução da

acidez, diversos autores têm sugerido que os grupos aluminol presentes na superfície dos sólidos são neutralizados pela adição de Ba(II) (LABALME 1995 e 2000). KWAK *et al.* (2007) demonstraram que o óxido de bário depositado sobre γ -alumina está presente em sítios de Al(III) pentacoordenados. Estes sítios estão associados ao caráter ácido identificado em vários materiais como zeólitas (COSTER, 1994) e argilas pilarizadas (BERGAOUI, 1995).

O segundo procedimento testado consiste na introdução de Li(I) na estrutura do sólido, fornecendo os sólidos Pt/Al-PILC 01Li, Ru/Al-PILC 01Li e Ru-Sn/Al-PILC 01Li. A introdução de Li(I) consiste em neutralizar as cargas estruturais geradas pelas substituições isomórficas no reticulado cristalino e, portanto, eliminar os cátions interlaminares que compensam estas cargas negativas. Assim, a capacidade de troca catiônica (CTC) da argila seria reduzida e, por conseqüência, teríamos menos cátions de compensação de cargas, menos moléculas de água de hidratação (na esfera de coordenação destes cátions) e menor acidez. PETIT *et al.* (2002) determinaram que a capacidade máxima de neutralização ocorre mediante tratamento térmico a 250⁰C, condição utilizada neste trabalho. Segundo estes autores, as cargas resultantes das substituições octaédricas são totalmente neutralizadas, restando aquelas provenientes de substituições tetraédricas (que ocorrem em uma proporção muito menor). Vale lembrar que para a NT25 foi identificado apenas 0,06 Al_{IV} e 0,76 (Fe+Mg)_{VI} por meia célula unitária (conforme Equação 4.6). Neste trabalho a redução na CTC da argila foi de 32 meq/100g (Ru/Al-PILC 01) para 28 meq/100g (Ru/Al-PILC 01Li), o que representa uma redução de apenas 12,5% na CTC. Este resultado está muito aquém daqueles obtidos por outros autores, que chegaram a uma redução da ordem de 80% na CTC (JAYNES, 1987) e (HOWARD, 1981).

A análise de FTIR das amostras com piridina (Figura 4.44) mostrou uma redução significativa na intensidade das bandas relativas aos sítios ácidos após o tratamento com Ba(II). Por outro lado, o tratamento com Li(I) não reduziu a intensidade dessas bandas, indicando que não houve modificação na acidez do sólido após o tratamento.

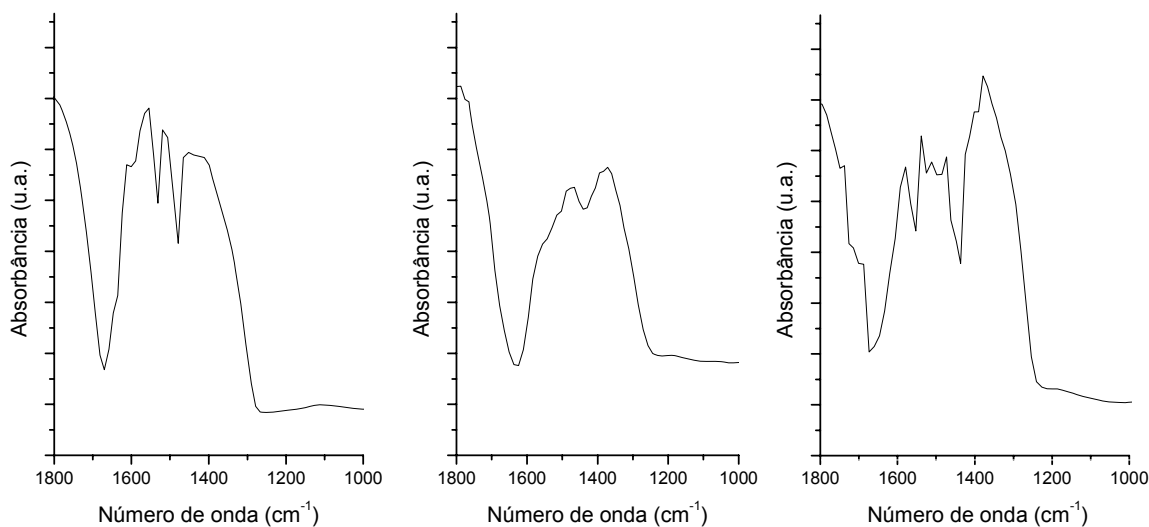


Figura 4.44: espectros de FTIR das amostras de Pt/Al-PILC 01 (esquerda), Pt/Al-PILC 01Ba (centro) e Pt/Al-PILC 01Li (direita) impregnadas com piridina, após tratamento a temperatura ambiente.

Após essa análise qualitativa, realizamos a quantificação dos sítios ácidos mediante a perda de massa nas amostras impregnadas com piridina. Os resultados são apresentados na Figura 4.45, e confirmam que o tratamento com lítio não modificou a acidez superficial dos sólidos. O comportamento da amostra original é bastante semelhante ao observado na amostra tratada com lítio, na qual observamos uma redução no número de sítios ácidos com o aumento da temperatura. Em condições ambientais temos cerca de 3 sítios ácidos/nm², valor que é reduzido à metade após tratamento a 600°C. Estes valores estão de acordo com dados da literatura para argilas pilarizadas (NARAYANAN, 2000) e (SINGH 2007). Já para a amostra tratada com bário, na temperatura ambiente temos valores inferiores a 1 sítio ácidos/nm², o que demonstra a eficiência deste tratamento na redução da acidez.

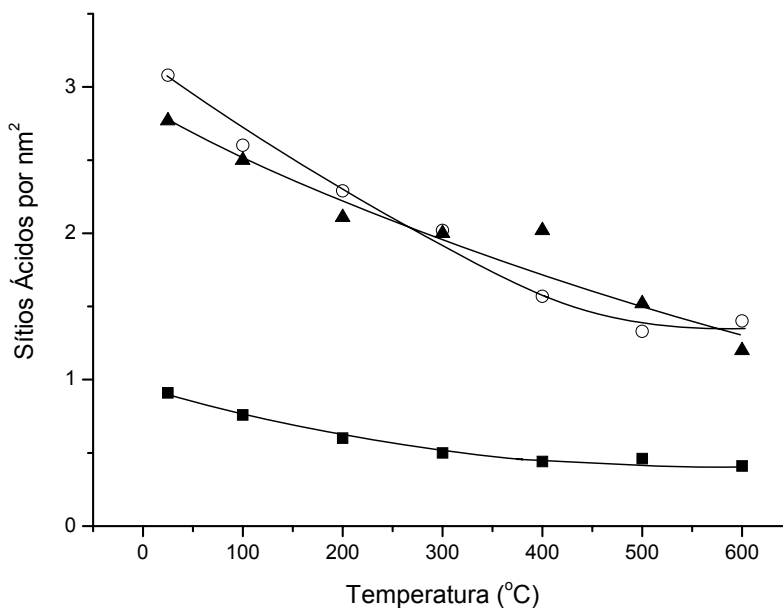


Figura 4.45: número de sítios ácidos por nm^2 de área superficial das amostras impregnadas com piridina, após tratamento a diversas temperaturas: Pt/Al-PILC 01 (○), Pt/Al-PILC 01 Li (▲) e Pt/Al-PILC 01 Ba (■).

A dispersão metálica no catalisador de Pt (em vermelho) contendo Ba (em verde) é apresentada na Figura 4.46. Aparentemente, não são observadas regiões com elevada concentração dos metais, podendo ser identificada uma dispersão homogênea na superfície do sólido.

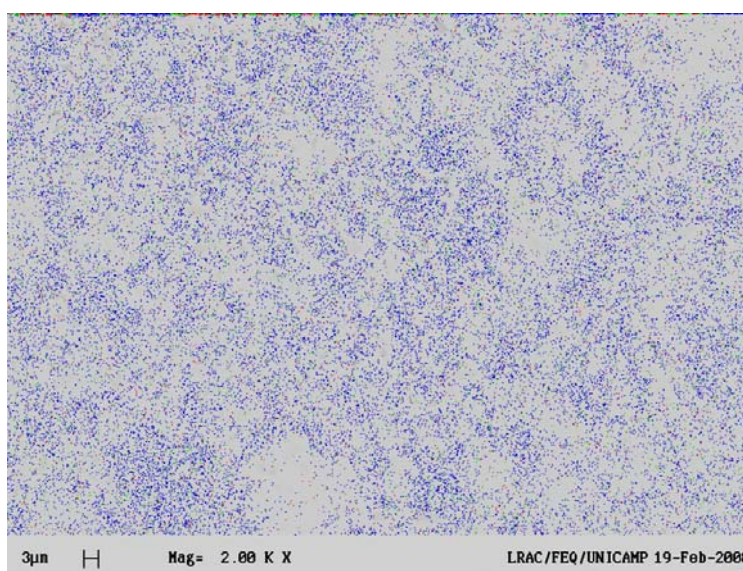


Figura 4.46: Micrografia de Pt/Al-PILC 01Ba.

A Tabela 4.20 apresenta as energias de ligação obtidas por XPS (teóricas e práticas) da platina e do bário para o catalisador Pt/Al-PILC 01Ba. A Tabela 4.21 traz os valores de referência para as energias de ligação dos elementos presentes neste catalisador, enquanto a Figura 4.47 mostra os espectros de alta resolução de platina e de bário.

Tabela 4.20: Energias de ligação e espécies correspondentes de Pt e de Ba para o catalisador Pt/Al-PILC 01Ba.

Metal	Prático		Teórico			Referência
	Energia (eV)	Fração (%)	Energia (eV)	Emissão	Espécie	
Pt	72,3	7,6	71,3	4f _{7/2}	Pt	GONZÁLEZ-VELASCO (1999)
			72,1	4f _{7/2}	Pt(OH) ₂	WERTHEIM (1975)
	75,2	86,7	75,2	4f _{7/2}	K ₂ PtCl ₆	MISHRA (1996)
	75,6	5,7	76,1	4f _{7/2}	Pt(NH ₃) ₆ Cl ₄	STORARO (1996) e SALERNO (2002)
Ba			780,4	3d _{5/2}	Ba(NO ₃) ₂	MISHRA (1996)

Tabela 4.21: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes no catalisador Pt/Al-PILC 01Ba. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.

C1s		O1s	Al2p	Si2p		Ba 3d _{5/2}	Pt 4f _{5/2}
281,9	284,6	532,0	75,2	100,3	103,1	780,4	72,3
(2,5)	(2,5)	(2,7)	(2,9)	(2,3)	(2,3)	(2,7)	(2,6)
[16]	[84]		[87]	[7]	[93]		[7]

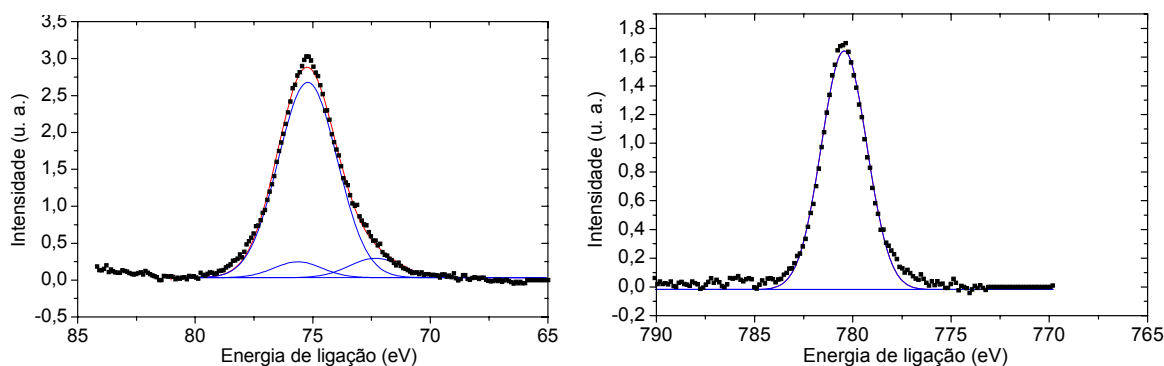


Figura 4.47: Espectros XPS de alta resolução de Al 2p + Pt 4f_{7/2} (esquerda) e Ba 3d_{5/2} (direita) no catalisadore Pt/Al-PILC 01Ba.

Os resultados se assemelham aos observados com o catalisador monometálico. A interferência do alumínio impede a avaliação dos sinais referentes à platina. O bário exibe sinal a 780,4 eV, correspondente a espécie Ba(II).

A presença de lítio não alterou a dispersão metálica no catalisador (Figura 4.48).

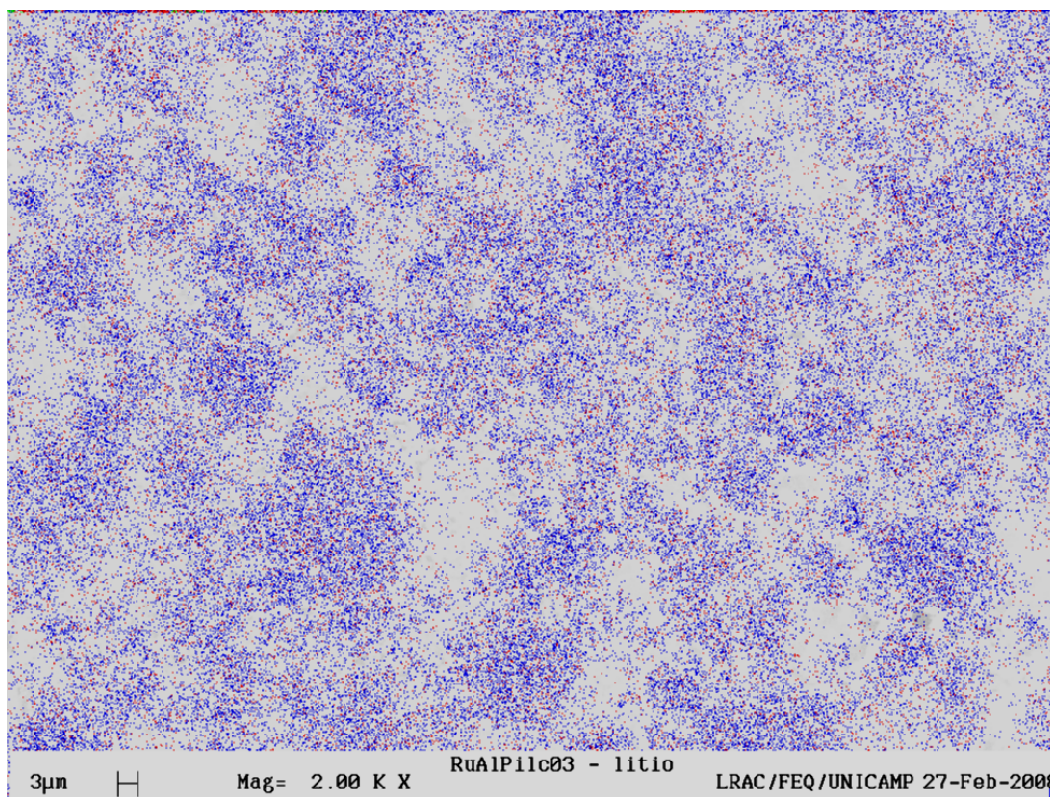


Figura 4.48: Dispersão metálica em Ru/Al-PILC01Li (Al = azul, Ru = vermelho).

As modificações promovidas alteram a área e a porosidade dos materiais, como apresentado na Tabela 4.22. A incorporação de bário ao catalisador de platina reduz a área superficial total em 22,1% e a de microporos em 35,0%. Para o catalisador de rutênio a alteração é menos drástica (13,2% nos microporos), ocorrendo um pequeno aumento na área total. No caso da incorporação de lítio, as áreas e volumes porosos se mantêm praticamente inalteradas. A análise de XPS também não demonstra diferenças entre os catalisadores Ru/Al-PILC 01 e Ru/Al-PILC 01Li.

CORBOS *et al.* (2007) demonstraram que a adição de bário leva a uma redução na área superficial de catalisadores de platina suportada em alumina e em sílica, sendo que este efeito é mais pronunciado com o aumento na quantidade de bário incorporado. Os autores afirmaram, em consonância com os resultados obtidos neste trabalho, que a redução na área BET está relacionada principalmente a uma diminuição do volume de poros ocasionada pelo seu preenchimento com bário.

A influência do tratamento com bário na dispersão metálica é reduzida. No caso da platina, a dispersão foi reduzida de 69% para 60%. Esta redução pode ser explicada pelo recobrimento parcial das partículas metálicas pelo óxido de bário (TATEISHI, 1997). Este resultado, associado com a pequena alteração na área superficial e volume de poros (Tabela 4.22), demonstra que o tratamento com bário foi adequado, alterando significativamente apenas a acidez do sólido.

Tabela 4.22: Área e volume de poros dos materiais pilarizados (originais e modificados).

Catalisador	Área (m ² /g)		Volume (mL/g)	
	Microporos	Total	Microporos	Total
Pt/Al-PILC 01	95,5	160,5	0,0500	0,2019
Pt/Al-PILC 01 Ba	62,1	125,1	0,0285	0,1740
Pt/Al-PILC 01 Li	89,0	146,1	0,0410	0,1867
Ru/Al-PILC 01	94,1	158,2	0,0502	0,1751
Ru/Al-PILC 01Li	108,4	152,4	0,0509	0,1736
RuSn/Al-PILC 01	94,9	164,9	0,0587	0,1858
RuSn/Al-PILC 01Ba	101,9	159,8	0,0458	0,1640
RuSn/Al-PILC 01Li	106,4	172,4	0,0491	,01656

O catalisador bimetálico Ru-Sn/Al-PILC 01 também foi submetido às modificações com bário e com lítio. Os resultados de XPS são apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: Energias de ligação e largura dos picos à meia altura (entre parênteses), em eV, dos elementos presentes nos catalisadores bimetálicos Ru-Sn modificados com Ba ou Li. Quando necessário, a fração (%) entre colchetes.

Catalisador	Al2p	Si2p	Sn3d	Ru 3d ^{5/2}		Ba 3d ^{5/2}	Cl2p
Ru-Sn/Al-PILC 01	74,5 (2,4)	99,4 102,6 (2,4) (2,4)	487,8 (2,4)	280,4 (2,1)	282,3 (2,2)		198,6 (2,2)
Ru-Sn/Al-PILC 01Ba	73,6 (2,5)	99,6 102,2 (2,4) (2,4)	487,3 (2,3)		282,2 (2,2)	780,9 (5,0)	199,2 (2,3)
Ru-Sn/Al-PILC 01Li	74,6 (2,5)	100,1 102,7 (2,5) (2,5)	488,5 (2,6)	280,3 (2,2)	282,5 (2,2)		199,0 (3,0)

Os resultados obtidos para o catalisador modificado com lítio são bastante semelhantes aos do catalisador bimetálico original. Já no catalisador modificado com bário, o sinal relativo ao rutênio metálico foi suprimido e todo o metal foi identificado como RuO₃ (282,2 eV). Em todas as amostras o estanho foi encontrado na forma catiônica, sem distinção entre Sn(II) e Sn(IV).



Capítulo 5



5. Desempenho Catalítico

A hidrogenação catalítica do adipato de dimetila pode gerar diversos produtos, dentre os quais álcoois, ácidos, hidrocarbonetos e éteres. A Figura 5.1 ilustra os principais produtos.

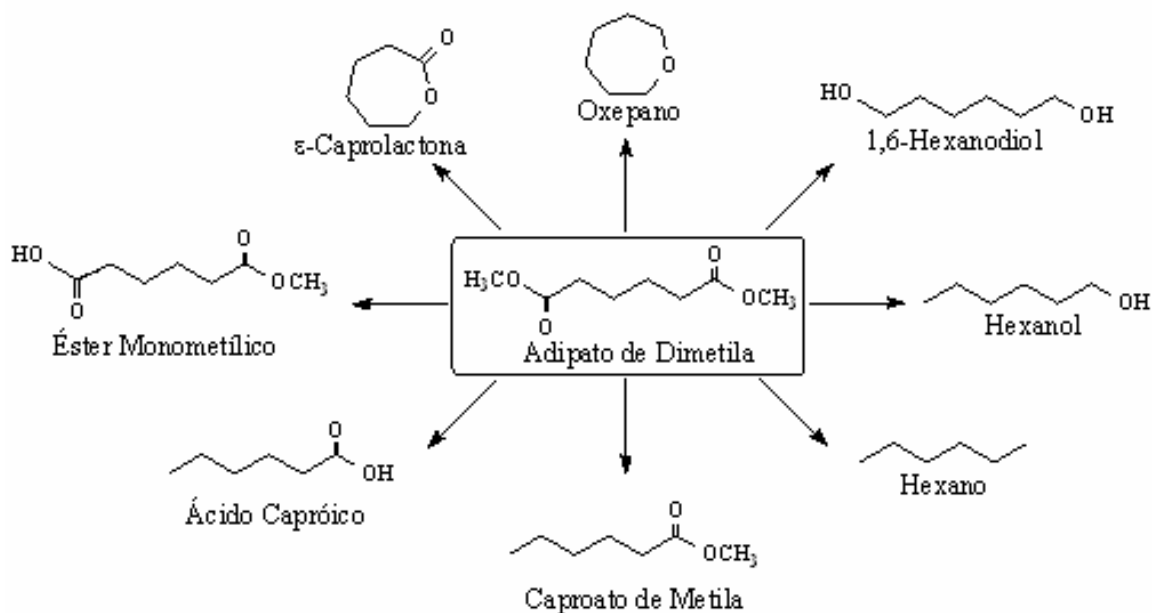


Figura 5.1: Principais produtos formados a partir da hidrogenação do adipato de dimetila.

É importante ressaltar que outros produtos também foram identificados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas: Oxepano (Oxe) e o Caproato de Metila (CM). No entanto, não foi possível construir as respectivas curvas analíticas devido à inexistência de padrão comercial para estes compostos. Considerando a similaridade entre as moléculas da ε-Caprolactona (ε-ona) e do Oxepano, a curva de calibração da lactona foi utilizada na quantificação de ambos. Do mesmo modo, o Caproato de Metila foi quantificado com o auxílio da curva de calibração do Adipato de Dimetila. Além desses produtos, tivemos a formação de vários compostos inicialmente não identificados. Por conveniência, estes produtos foram denominados como “outros”. A concentração de “outros” foi obtida pela

diferença entre o consumo de substrato no meio reacional e a soma dos produtos (exceto metanol) 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 3.3, na ausência de catalisador. Os resultados são apresentados na Figura 5.2.

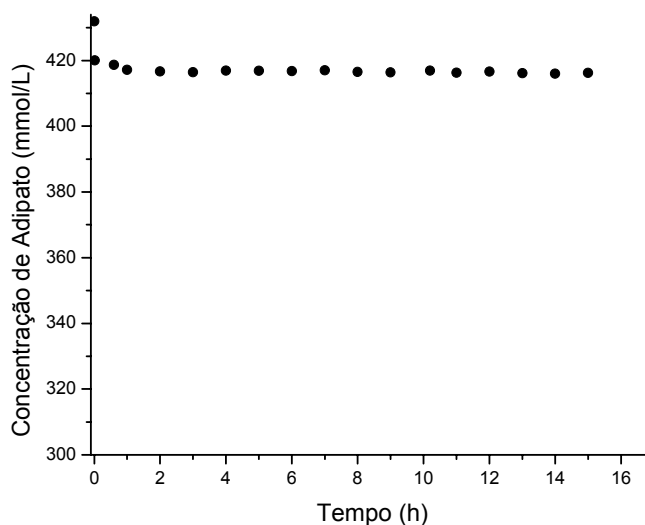


Figura 5.2: Consumo de adipato em sistema não catalisado.

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 5.3. De maneira geral, os produtos são formados nos instantes iniciais da reação. Além disso, podemos observar que a concentração do éster monometílico decresce nas primeiras 7 h de reação, ao mesmo tempo em que a concentração do caproato de metila aumenta. Isso poderia ser um indicativo de que o caproato pode ser gerado no meio reacional a partir da hidrogenação do éster monometílico. No entanto, uma reação que utilizou EMM como substrato não forneceu quantidades significativas de caproato (resultados discutidos posteriormente).

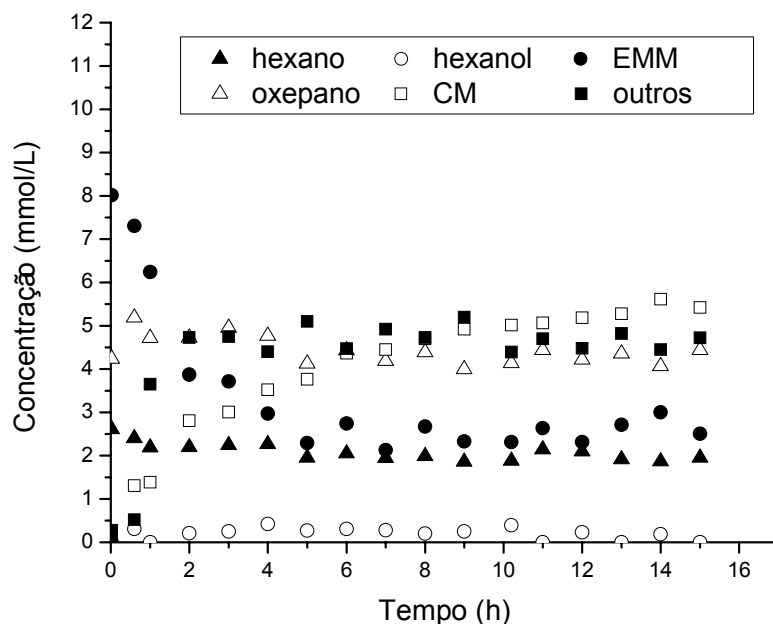


Figura 5.3: Produtos obtidos no meio reacional não catalisado.

Além deste teste “em branco”, também analisamos o comportamento dos sistemas utilizando como catalisador apenas o suporte. Na Figura 5.4 temos a conversão de adipato de dimetila com o suporte Al-PILC utilizado na preparação dos catalisadores.

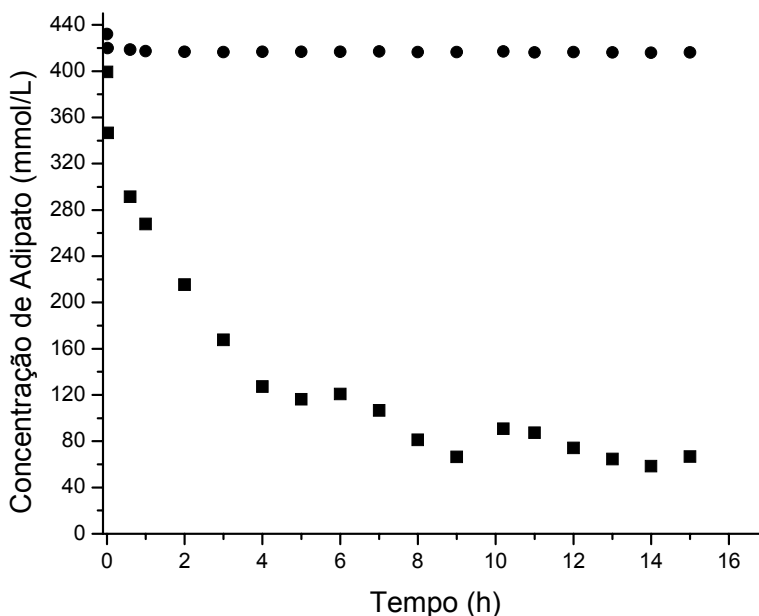


Figura 5.4: Consumo de adipato em sistemas: não catalisado (●) e catalisado pelo suporte Al-PILC (■).

Podemos observar que cerca de 85% do adipato inicialmente presente no meio reacional é consumido. A distribuição dos produtos formados é apresentada na Figura 5.5.

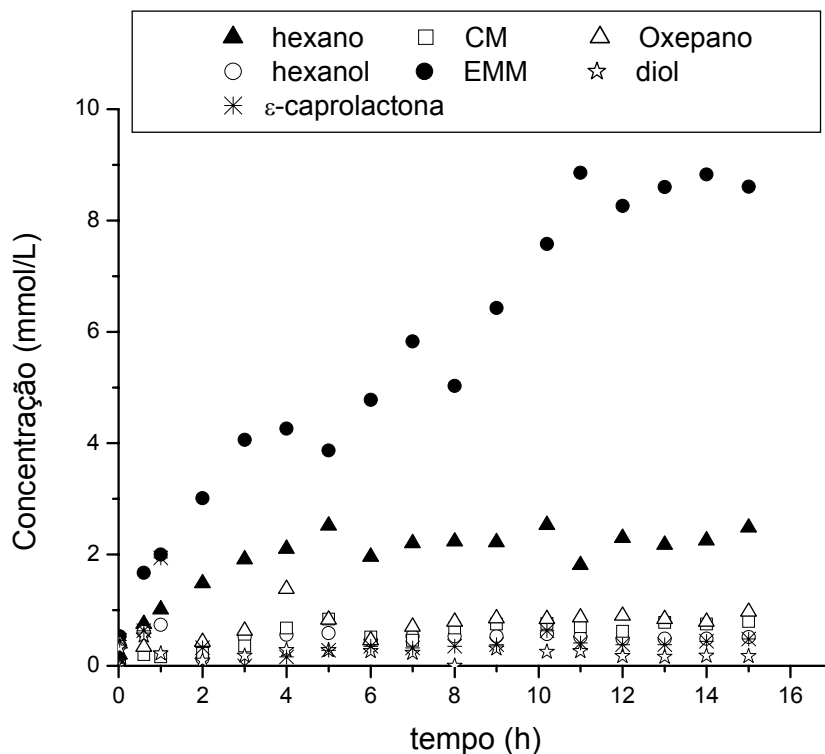


Figura 5.5: Produtos obtidos no meio reacional, na presença de Al-PILC.

A distribuição de produtos é pouco significativa, em semelhança ao observado no teste em branco. O principal produto formado é o éster monometílico e, mesmo assim, a sua concentração final atinge apenas 8,6 mmol/L. Por outro lado, os produtos classificados como “outros”, não mostrados na figura, atingem uma concentração superior a 320 mmol/L (no branco fica em torno de 5 mmol/L).

Como demonstrado na caracterização do material, as argilas pilarizadas utilizadas neste trabalho apresentam propriedades ácidas (acidez de Brønsted e de Lewis). Esta acidez do suporte, associada a uma possível ativação por transferência de hidrogênio (*spillover*), pode ser suficiente para promover reações de hidroisomerização e craqueamento (YANG, 2004) e (ISSAADI, 2001) contribuindo para a ocorrência de reações indesejáveis no sistema. De fato,

análises de espectrometria de massas indicaram a presença de diversos destes produtos.

5.1. Desempenho dos Sistemas Catalíticos Monometálicos Suportados em Al-PILC

O consumo de adipato de dimetila nos sistemas catalíticos monometálicos que utilizaram Al-PILC como suporte é apresentado na Figura 5.6.

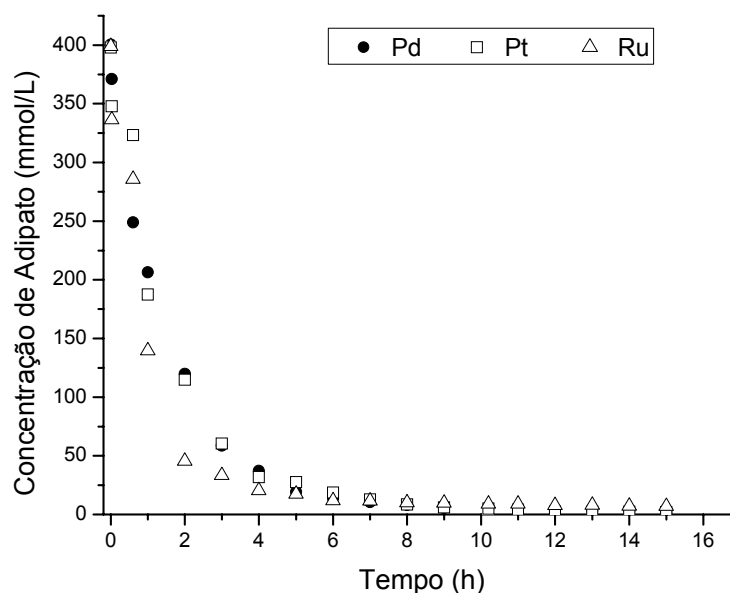


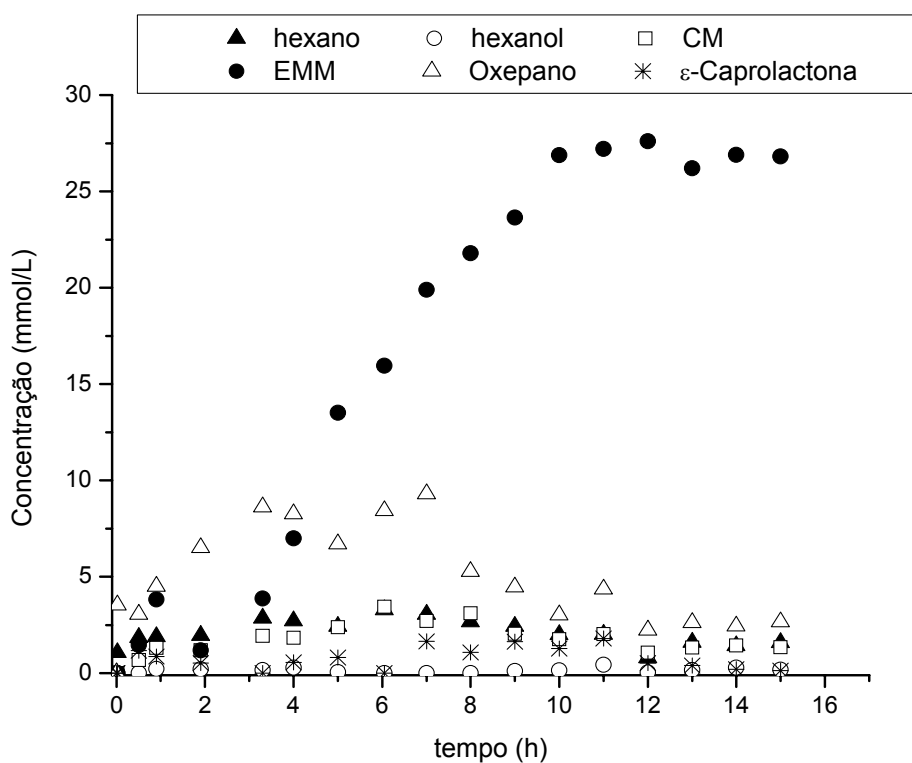
Figura 5.6: Consumo de adipato em sistemas catalisados por Pt, Pd ou Ru/Al-PILC 01.

Houve consumo praticamente total de adipato de dimetila em todos os sistemas, com conversões superiores a 97%, e com uma velocidade muito maior do que no sistema catalisado por Al-PILC. A seletividade na formação dos produtos é resumida na Tabela 5.1, após 15 h de reação. A distribuição dos produtos formados é apresentada nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, respectivamente para Pt/Al-PILC 01, Pd/Al-PILC 01 e Ru/Al-PILC 01.

Tabela 5.1: Seletividade na formação dos produtos de hidrogenação do adipato de dimetila catalisada por Pt, Pd ou Ru/A λ -PILC 01.

Catalisador	Conversão (%)	Seletividade (%)							
		Ano	OI	ϵ -ona	Oxe	Diol	EMM	CM	Outros
Pt/A λ -PILC 01	99,4	0,4	0,1	0,1	0,7	-	6,6	0,3	91,8
Pd/A λ -PILC 01	99,5	1,9	-	8,8	-	0,2	5,5	0,5	83,1
Ru/A λ -PILC 01	97,0	6,2	0,9	2,8	-	0,8	12,4	2,9	74,0

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

**Figura 5.7:** Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/A λ -PILC 01.

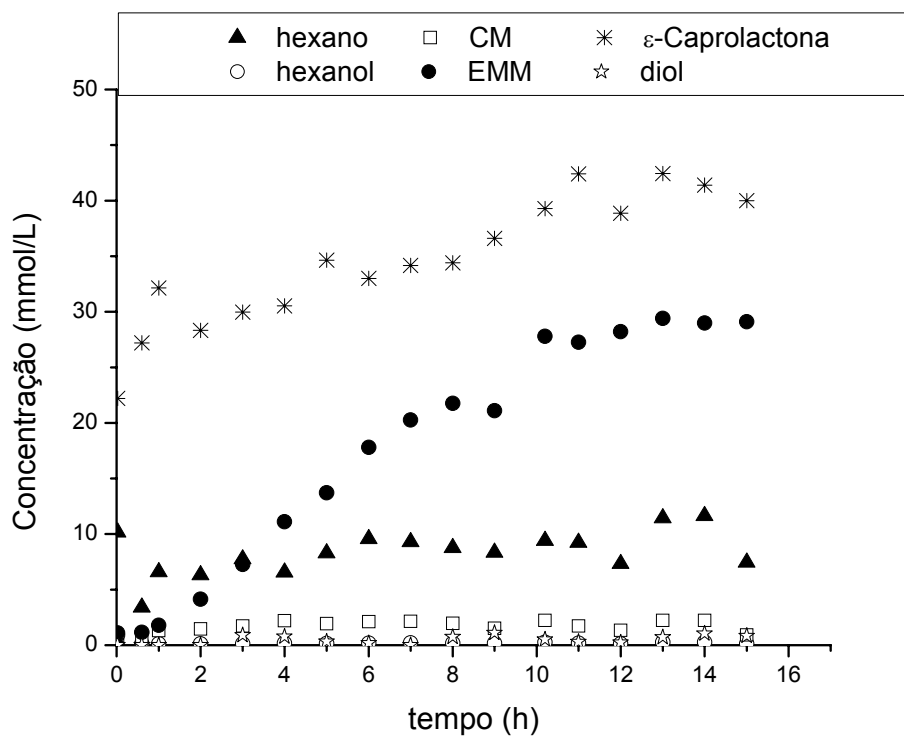


Figura 5.8: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd/Aḷ-PILC 01.

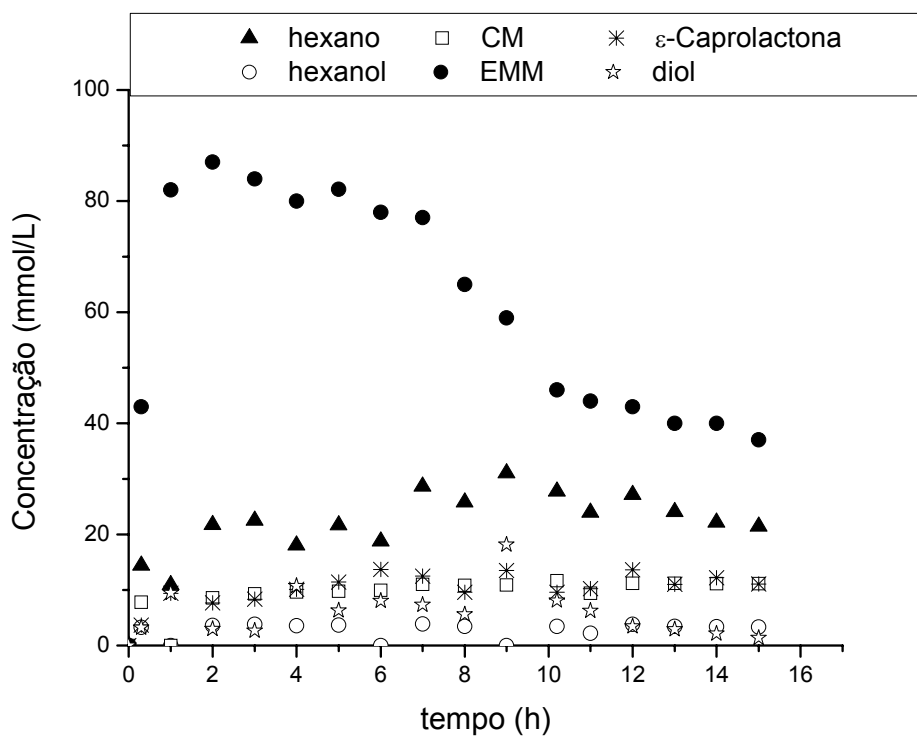
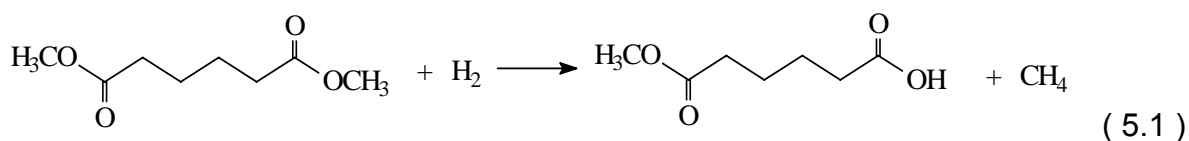


Figura 5.9: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/Aḷ-PILC 01.

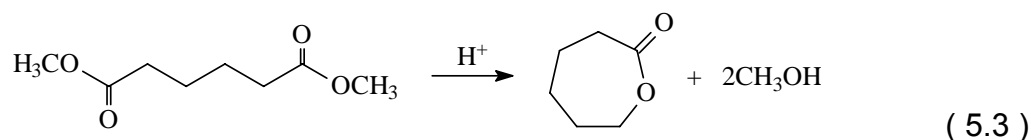
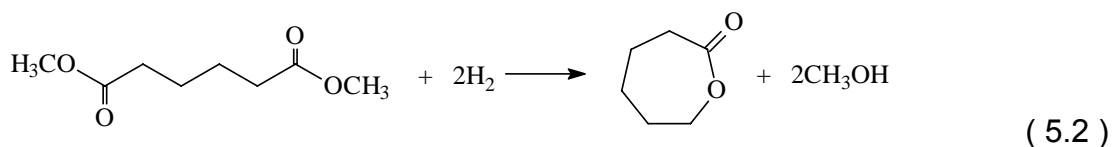
Embora a conversão total de adipato de dimetila nos sistemas monometálicos seja elevada, os valores de seletividade são tímidos. Tipicamente, os sistemas apresentam elevada quantidade de produtos não identificados (“outros”), decorrentes de reações indesejáveis do substrato. Este comportamento já havia sido observado em sistemas catalisados por Pt, Pd e Ru/Al₂O₃ (CORBOS, 2007), e parece estar relacionado a uma atividade intrínseca do suporte, como pôde ser observado na Figura 5.5.

Analisando a formação de produtos ao longo do tempo, podemos identificar que nos sistemas contendo Pt e Pd ocorre um aumento na concentração de EMM nas primeiras 10 h de reação, seguido por um período de estabilização, em semelhança ao observado na reação catalisada pelo suporte. No sistema contendo Ru a maioria dos produtos foi obtida em concentrações reduzidas, mas é possível observar comportamento inverso para o EMM. Neste caso, observamos um aumento brusco na sua concentração nos tempos iniciais, seguido pelo seu consumo ao longo da reação.

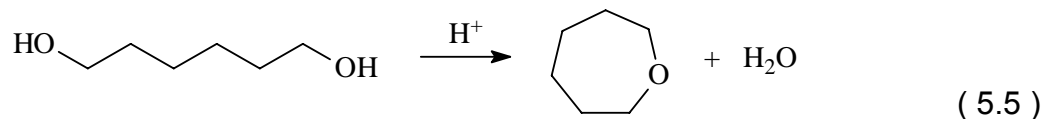
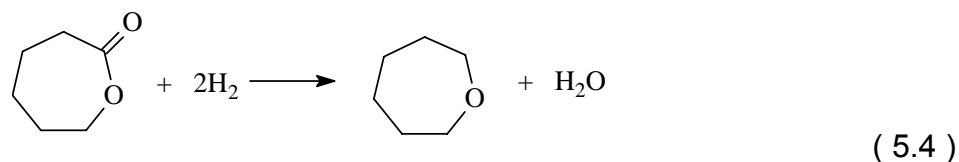
Baseado nestes resultados, a suposição é de que o crescente aumento na concentração de EMM é relativo a uma conversão (Equação 5.1) mediada pelos metais ativos. De fato, a hidrogenólise da ligação O-CH₃ da função éster, seguida de uma hidrogenação para gerar o grupo ácido, já foi atribuída à presença de metais nobres, como o Rh (TUREK, 1994) e o Ru (SANTOS, 1999). Entretanto, no sistema catalisado por Ru, esta conversão é intensa logo no início da reação, mas é seguida por um segundo processo de conversão, que leva ao consumo do EMM originalmente formado. Isto está de acordo com dados a serem apresentados posteriormente, onde observamos que nos sistemas com Ru o EMM é gradualmente convertido a diversos outros produtos.



Dois produtos cíclicos também foram identificados nos sistemas. A ϵ -caprolactona pode ter sido formada por dois caminhos distintos: a hidrogenação (Equação 5.2) ou a esterificação intramolecular (Equação 5.3) do adipato de dimetila. De maneira semelhante, esta conversão pode ocorrer a partir do EMM.



A presença de sítios ácidos associados ao metal ativo parece favorecer a formação deste derivado cíclico, conforme sugerido por AUROX *et al.* (2000), o que poderia indicar a contribuição do suporte na formação da ϵ -caprolactona. Para o sistema catalisado por Pt, ainda foi identificado o oxepano, que pode ter sido formado através da hidrogenação da ϵ -caprolactona (Equação 5.4) ou pela desidratação do diol (Equação 5.5). A segunda opção, proposta por BADLANI e WACHS (2001) com o uso de alumina, seria a mais provável, já que estes suportes apresentam propriedades ácidas semelhantes. Além disso, não é possível observar uma relação entre a quantidade de oxepano formado e um decréscimo na concentração da lactona. De fato, uma reação na qual se utilizou como substrato a ϵ -caprolactona não indicou a presença de oxepano como um dos produtos.



Devido à reduzida seletividade dos catalisadores monometálicos, foram testadas duas modificações no sistema reacional, utilizando-se para isso o catalisador Pt/Al-PILC 01.

A primeira modificação foi uma redução na temperatura do meio reacional de 255°C para 150°C. O consumo de adipato após 15 h de reação diminuiu para 36,7%, mas a quantidade de produtos formados teve redução proporcional. Portanto, não houve alteração significativa na seletividade para qualquer produto.

Outra modificação testada foi o uso do catalisador calcinado. Neste caso, antes de ser reduzido e adicionado ao meio reacional, o catalisador foi calcinado conforme descrito em 3.2.4. A distribuição dos produtos formados é apresentada na Figura 5.10.

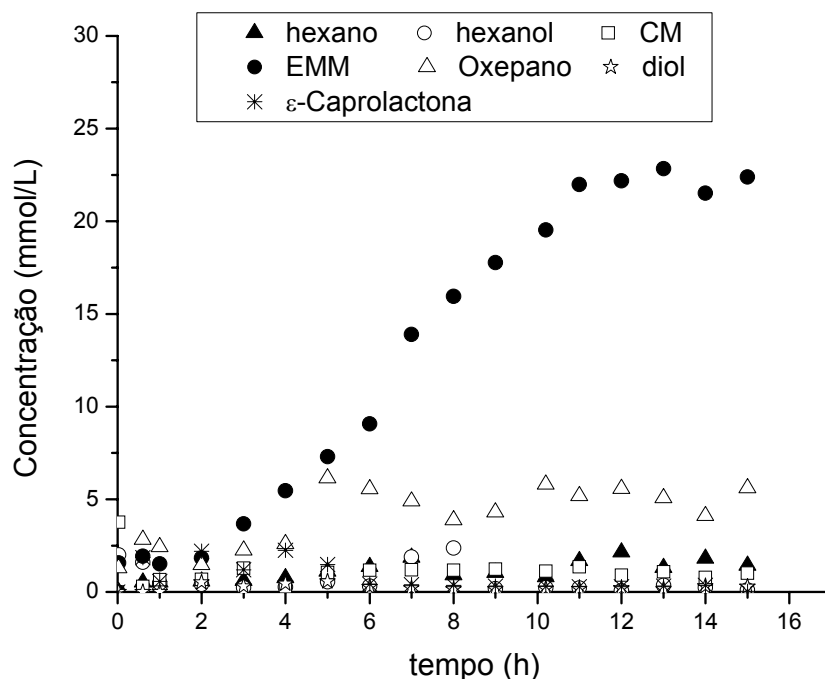


Figura 5.10: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/Al-PILC 01C.

Comparando estes resultados com aqueles obtidos com o catalisador não calcinado (Figura 5.7) não observamos alterações significativas. O único produto obtido em elevada concentração é o EMM, com estabilização da sua produção após 10 h. Todos os demais produtos quantificados estão abaixo de 10 mmol/L.

Assim como no catalisador não calcinado a conversão do adipato foi praticamente total, não sendo possível identificar alterações que justifiquem o processo de calcinação. Vale lembrar que o comportamento destes sistemas reacionais é fortemente influenciado pela acidez do suporte e, portanto, qualquer influência do processo de calcinação pode estar sendo mascarada. A avaliação da influência da calcinação será novamente apresentada quando do uso de catalisadores bimetálicos modificados.

5.2 Desempenho dos Sistemas Catalíticos Monometálicos Modificados

As modificações nos catalisadores monometálicos visaram reduzir a acidez superficial dos sólidos que, provavelmente, deve ser a principal responsável pela baixa seletividade do sistema.

Os catalisadores monometálicos foram modificados com bário, gerando os sólidos Pt/Al-PILC 01Ba, Pd/Al-PILC 01Ba e Ru/Al-PILC 01Ba. A conversão de adipato manteve-se elevada para os três catalisadores (respectivamente 97,8%, 83,2% e 90,3%), mas a distribuição de produtos, apresentada nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 é bastante distinta.

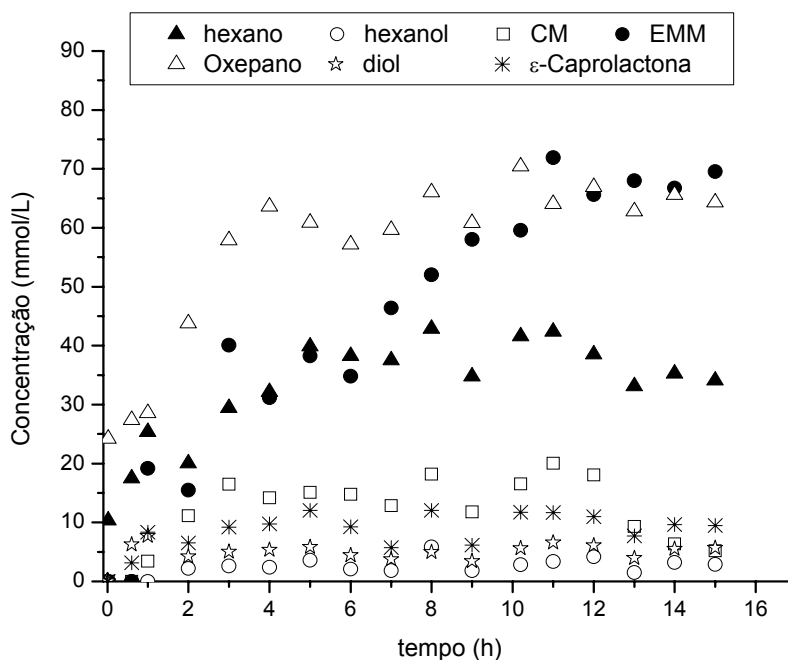


Figura 5.11: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pt/Al-PILC 01Ba.

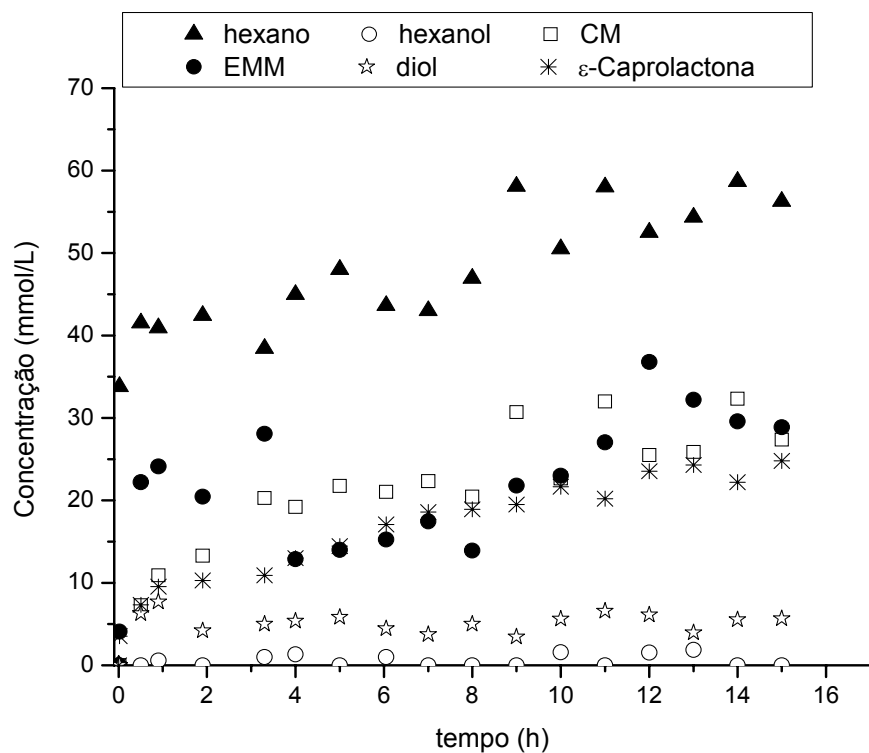


Figura 5.12: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Pd/AI-PILC 01Ba.

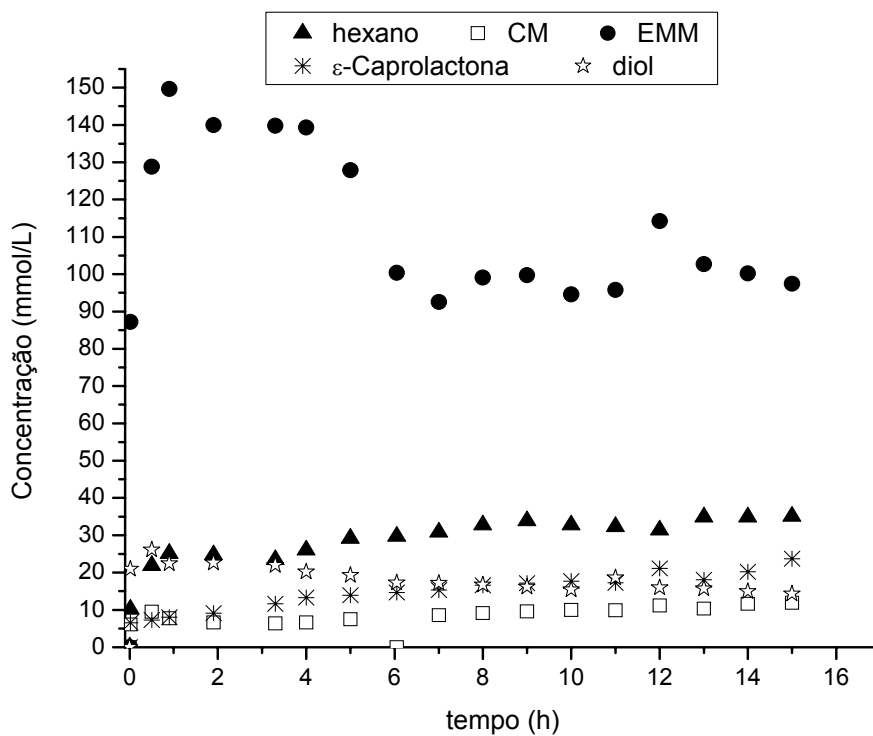


Figura 5.13: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru/AI-PILC 01Ba.

Em relação aos catalisadores monometálicos, a modificação com bário tornou os sistemas mais seletivos aos produtos principais, o que reduziu a quantidade de “outros” formados. Após 15 h de reação foram observadas as concentrações de produtos apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Concentração de produtos da hidrogenação do adipato de dimetila catalisada pelos catalisadores monometálicos modificados ou não com Ba.

Catalisador	Conversão (%)	Concentração (mmol/L)							
		Ano	OI	ϵ -ona	Oxe	Diol	EMM	CM	Outros
Pt/Al-PILC 01	99,4	1,6	0,2	0,5	2,6	-	26,2	1,3	363,5
Pt/Al-PILC 01 Ba	97,8	33,1	1,5	7,7	62,8	3,9	68,0	9,3	204,9
Pd/Al-PILC 01	99,5	7,5	0,1	40,0	-	-	33,0	0,9	316,2
Pd/Al-PILC 01Ba	83,2	58,6	1,9	24,8	-	0,8	32,3	29,6	187,4
Ru/Al-PILC 01	97,0	24,1	3,5	11,0	-	3,0	40,0	11,2	294,2
Ru/Al-PILC 01Ba	93,8	34,9	-	18,1	-	16,0	102,7	10,3	202,5

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

Para o catalisador contendo Pt modificado com bário os principais produtos foram o oxepano e o EMM, tendo sido observado também um aumento substancial nas concentrações de hexano, ϵ -caprolactona e caproato de metila. Já no caso dos catalisadores de Pd ou Ru modificados, apesar do aumento nas quantidades de todos os produtos indicados, não se observou a formação de oxepano. O catalisador de Ru foi o mais seletivo para a formação do EMM (26,7%). Este é um comportamento semelhante ao observado no catalisador não modificado, mas ocorrendo com maior intensidade na presença do bário.

5.3 Desempenho dos Sistemas Catalíticos Bimetálicos

O catalisador de Ru foi selecionado para os testes em sistemas bimetálicos uma vez que este metal apresentou, em trabalhos anteriores, o melhor desempenho na presença de estanho como aditivo. A distribuição dos produtos para o catalisador Ru-Sn/Al-PILC é apresentada na Figura 5.14.

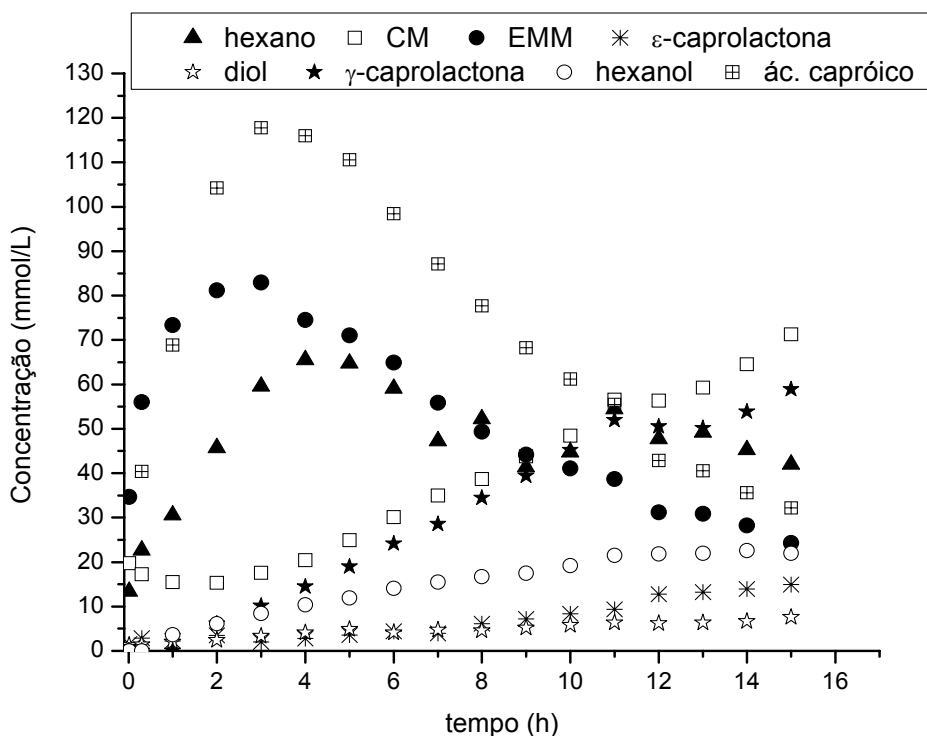


Figura 5.14: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 01.

A presença de estanho causa uma profunda modificação no comportamento do sistema. Temos agora dois novos produtos que não foram identificados nos outros meios reacionais: o ácido caprónico e a γ -caprolactona. O ácido caprónico segue o mesmo padrão já apresentado pelo EMM: aumento da sua concentração até a 3^a. hora de reação, com posterior consumo. Este também é o comportamento do hexano, indicando que estes produtos estão sofrendo novas conversões no meio reacional. A γ -caprolactona segue um padrão diferente. Em semelhança ao que ocorre com o CM e, em menor escala, com a ϵ -caprolactona, a sua concentração aumenta ao longo de todo o período reacional. Neste meio reacional foram ainda identificados em pequenas concentrações (inferiores a 2 mmol/L) os ésteres metílicos dos ácidos 4-hexenóico e 5-hexenóico. A formação e posterior conversão destes compostos será discutida no próximo capítulo.

O catalisador bimetálico Ru-Sn também foi modificado com bário. Os resultados são apresentados na Figura 5.15.

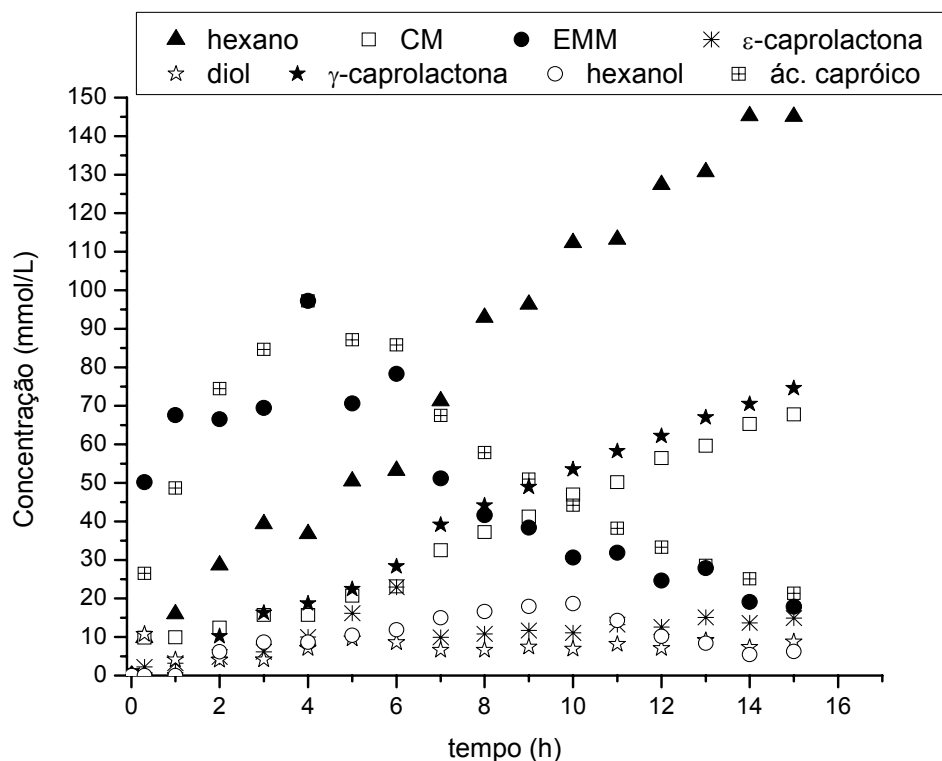


Figura 5.15: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 01 Ba.

Observamos comportamento semelhante ao catalisador não modificado, com exceção de uma significativa redução na concentração de ácido caprótico e aumento substancial do hexano. Podemos supor que a presença de bário está favorecendo a hidrogenação do ácido caprótico ao alcano correspondente.

Os principais produtos formados após 15 h de reação tem as suas concentrações apresentadas na Tabela 5.2. Para efeito de comparação forma incluídos os dados relativos aos catalisadores monometálicos de Ru.

Nesta tabela inserimos os resultados de outro catalisador modificado, no qual foi feito um tratamento com Li. Diferentemente da modificação com Ba, observamos que não houve alterações significativas de atividade entre os catalisadores tratado e não tratado com Li. Houve uma pequena redução na formação de caproato de metila e de ε-caprolactona, e aumento do hexano. Também reavaliamos a influência do processo de calcinação do catalisador, em

comparação com os dados apresentados na Figura 5.9. De maneira geral, houve um ligeiro aumento nas concentrações dos produtos, com maior destaque para o hexanol, em detrimento da formação do caproato de metila.

Tabela 5.3: Concentração de produtos da hidrogenação do adipato de dimetila catalisada pelos catalisadores bimetálicos modificados ou não.

Catalisador	Conversão (%)	Concentração (mmol/L)								
		Ano	OI	ϵ -ona	Óico	Diol	γ -ona	EMM	CM	Outros
Ru/Al-PILC 01	97,0	24,1	3,5	11,0	-	3,0	-	40,0	11,2	294,2
Ru/Al-PILC 01Ba	93,8	34,9	-	18,1	-	16,0	-	102,7	10,3	202,5
Ru-Sn/Al-PILC 01	98,4	42,0	-	15,0	32,2	7,6	58,9	24,3	71,3	140,3
Ru-Sn/Al-PILC 01 Ba	98,9	145,1	6,2	14,9	21,4	8,8	74,5	17,9	67,7	37,5
Ru-Sn/Al-PILC 01 Li	97,7	52,4	-	5,7	33,4	7,0	57,6	23,9	61,1	148,7
Ru-Sn/Al-PILC 01Li*	95,8	59,5	17,1	5,9	37,1	12,5	62,8	36,8	37,2	113,3

*material calcinado; Ano = hexano, OI = hexanol, ϵ -ona = ϵ -caprolactona, Óico = ácido caprótico, Diol = 1,6-hexanodiol, γ -ona = γ -caprolactona, EMM = éster monometílico do ácido adipico, CM = caproato de metila.

5.4 Desempenho do Sistema Catalítico Ru-Sn/Al-PILC com outros substratos

Com o intuito de esclarecer algumas rotas de conversão de alguns dos produtos obtidos, promovemos a substituição do adipato de dimetila por outros substratos.

A reação que teve como substrato a ϵ -caprolactona forneceu os produtos apresentados na Figura 5.16. A conversão total foi de 94,5%. O principal produto obtido foi a γ -caprolactona, com máximo de concentração na primeira hora de reação e posterior consumo. Houve também aumento gradual na concentração de hexano e de caproato de metila.

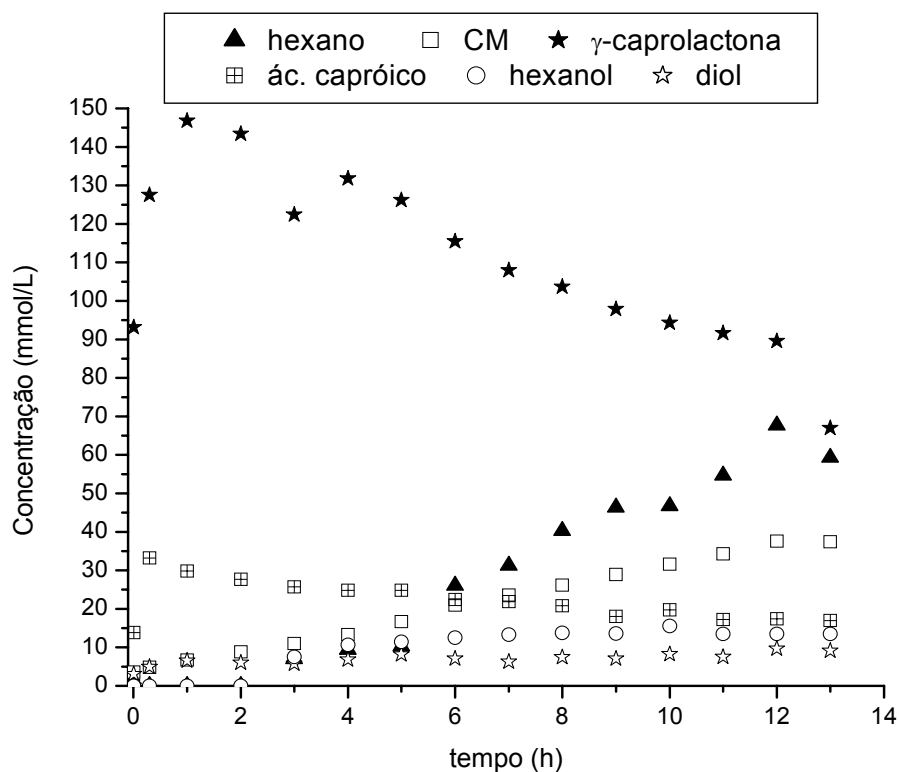


Figura 5.16: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 01, tendo como substrato a ϵ -caprolactona.

Com o uso de 1,6-hexanodiol como substrato (conversão total de 98,0%) obtivemos os produtos apresentados na Figura 5.17. Neste caso temos como produto majoritário o hexano, proveniente da hidrogenação total do diol.

A reação com o éster monometílico do ácido adípico forneceu os produtos apresentados na Figura 5.18. A conversão total foi de 94,3%. A distribuição final de produtos é bastante semelhante ao obtido na conversão de adipato com este mesmo catalisador (Figura 5.14). Entretanto, a formação/consumo ao longo da reação é bastante diferente. Enquanto no uso de adipato como substrato tivemos uma grande produção de ácido caprónico e hexano no início da reação (e posterior consumo), com o uso de EMM o ácido caprónico manteve-se sempre em baixas concentrações e o hexano teve produção constante ao longo da reação. Isso indica que as rotas de conversão a partir desses dois substratos devem ser distintas, ao contrário do proposto em trabalhos anteriores (KÖTZ, 1983).

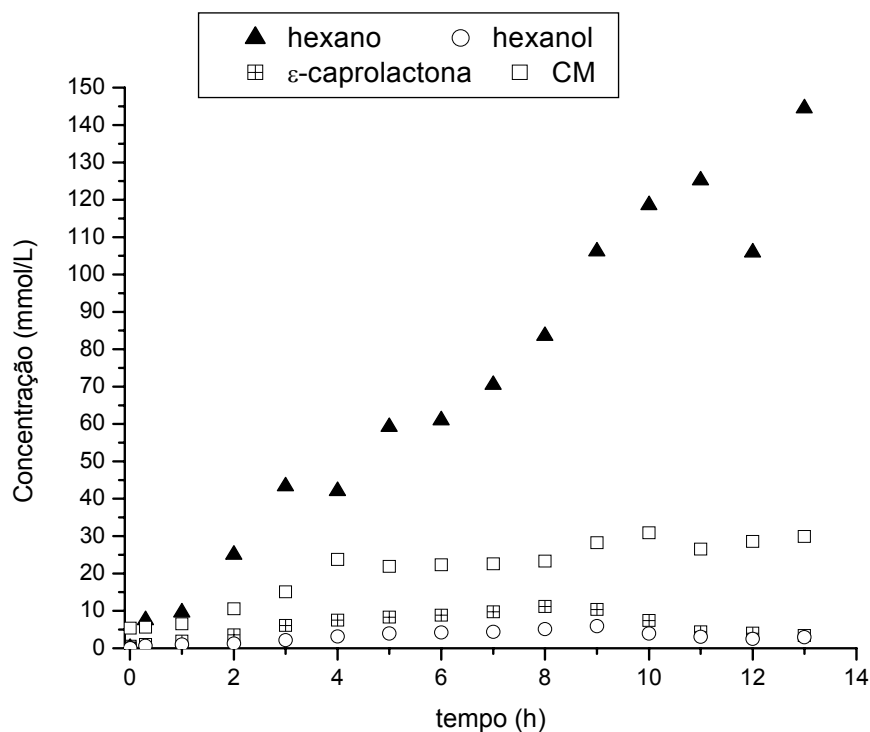


Figura 5.17: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 01, tendo como substrato o 1,6-hexanodiol.

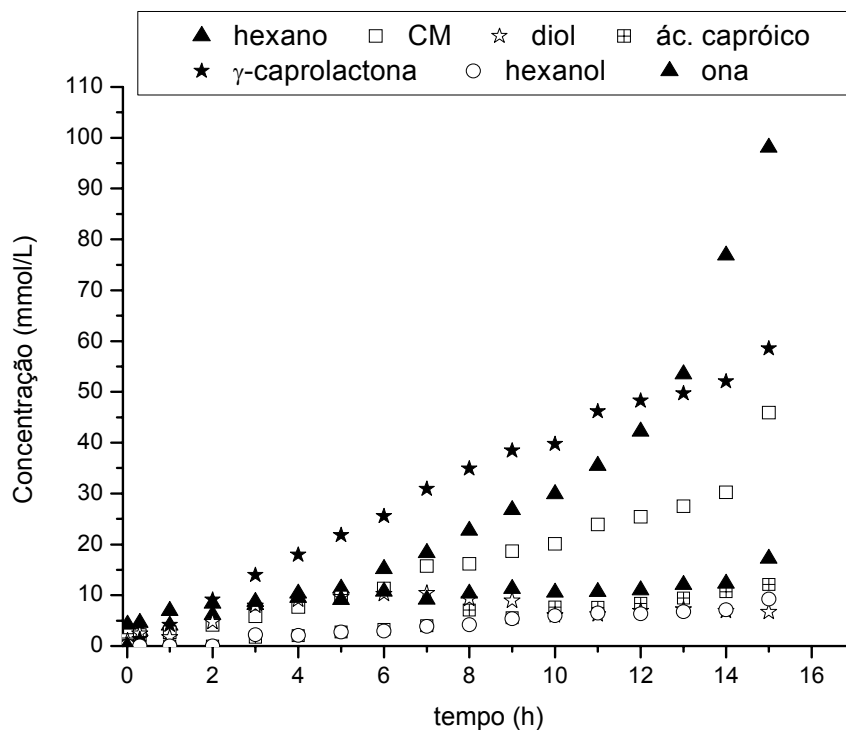


Figura 5.18: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/Al-PILC 01, tendo como substrato o éster monometílico do ácido adípico.

5.5 Desempenho do Sistema Catalítico Ru-Sn/A ℓ -PILC 05

Após os testes realizados com os catalisadores suportados na argila comercial A ℓ -PILC Fluka (A ℓ -PILC 01), promovemos uma reação com o catalisador contendo Ru e Sn suportado na argila que foi pilarizada mediante tratamento com Chlorydrol e microondas (Ru-Sn/A ℓ -PILC 05). Os resultados são apresentados na Figura 5.19. Observamos uma semelhança grande com o comportamento do sistema catalisado por Ru-Sn/A ℓ -PILC 01 (Figura 5.14). A exceção é o hexano, que agora tem produção constante ao longo da reação, sem o consumo que havia sido observado após 3^a. hora de reação. Este comportamento foi observado em catalisadores tratados com bário, e relacionado a uma redução de acidez na superfície do sólido.

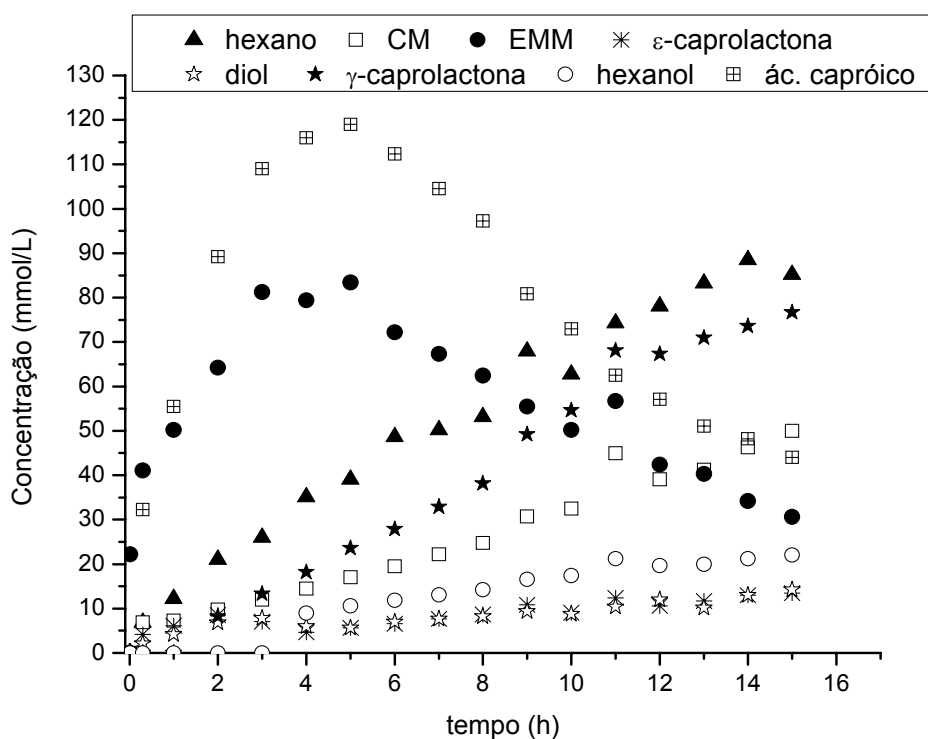


Figura 5.19: Produtos obtidos no meio reacional catalisado por Ru-Sn/A ℓ -PILC 05.

5.6 Rotas de Formação dos Produtos

A formação de produtos pode ser entendida como um processo no qual ocorre a contribuição tanto dos sítios metálicos quanto dos sítios ácidos presentes na superfície do suporte, o que envolve a migração de hidrogênio dos átomos metálicos a moléculas do substrato adsorvidas na superfície do sólido (Figura 5.20).

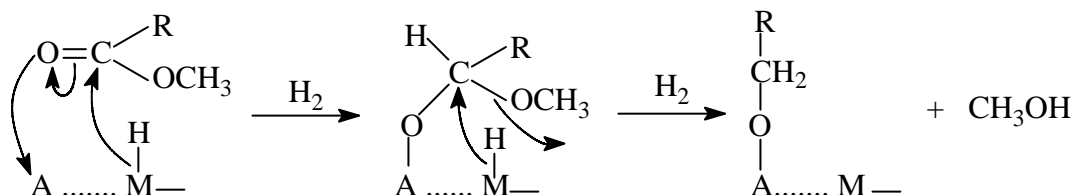


Figura 5.20: Mecanismo para hidrogenação da carbonila por um catalisador metálico suportado em um sólido com sítios ácidos. Adaptado de MENDES *et al.* (2001).

De acordo com este mecanismo, os sítios metálicos são responsáveis pela quimissorção de hidrogênio atômico e, conforme observado nos sistemas catalíticos monometálicos (Figura 5.7 e Figura 5.8), Pt e Pd também são atuantes na hidrogenólise da ligação O-CH₃ do grupo éster (formando EMM). Diversos autores têm confirmado que os sítios metálicos isolados apresentam reduzida atividade na hidrogenação de grupos carbonila, o que é atribuído à fraca adsorção da carbonila pelos metais (JUNG, 2003) e (DANDEKAR, 1999). Por outro lado, a presença de sítios ácidos de Lewis no material permitiria a ativação da carbonila, com subseqüentes processos de conversão a outros produtos por hidrogenação. Os sítios ácidos de Lewis são de duas naturezas distintas nestes catalisadores: sítios presentes na própria estrutura do suporte ou gerados pela introdução de um promotor, como o estanho. Pelo menos dois mecanismos são sugeridos para a conversão mediada por ativação da carbonila.

DESHPANDE *et al.* (1990) propuseram um mecanismo para a formação de álcoois a partir de ésteres em catalisadores bimetálicos, nos quais um dos metais (geralmente o Sn) atua como ácido de Lewis. Segundo este mecanismo,

apresentado na Figura 5.21, a carbonila seria ativada por espécies SnO_x (Sn^{2+} ou Sn^{4+}) 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.

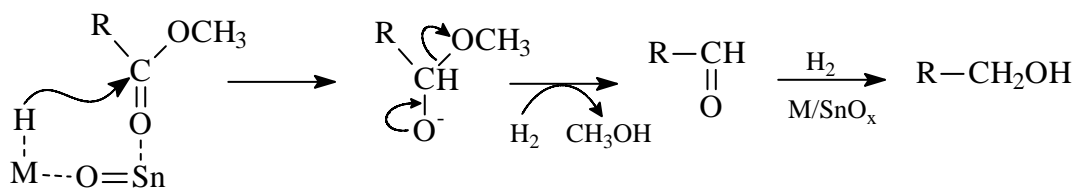


Figura 5.21: Mecanismo de hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos, segundo DESHPANDE *et al.* (1990).

Um outro mecanismo, proposto por POUILLOUX *et al.* (1998) e apresentado na Figura 5.22 sugere a formação de álcool via acetal (sem a formação do aldeído). Esta avaliação está de acordo com estudos feitos por TOBA *et al.* (1999).

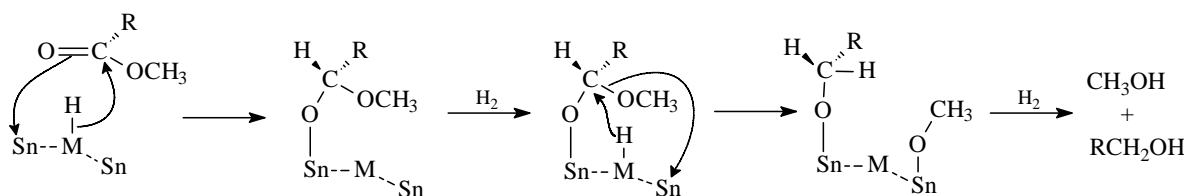


Figura 5.22: Mecanismo de hidrogenação de ésteres por catalisadores bimetálicos, segundo POUILLOUX *et al.* (1998).

Tem sido observado que a presença de sítios ácidos de Brønsted nas vizinhanças de partículas metálicas resulta em um aumento da atividade de hidrogenação (WANG 1999a). Em reações de hidrogenação de benzeno, LIN e VANNICE (1993) identificaram estes sítios como “interfaciais”. A sua ocorrência

seria na região interlamelar, na qual temos sítios de Brønsted dos pilares em torno das partículas metálicas formadas durante a redução.

Entretanto, na presença de sítios ácidos fortes, a hidrogenação é acompanhada por hidrogenólise, que leva à formação de hidrocarbonetos com diversos tamanhos de cadeia e reações de isomerização, que podem formar vários produtos ramificados (TANKA, 1986). Reações de isomerização já foram identificadas em catalisadores à base de Pt (GAULT, 1981) e de Pd (KOSCIELSKI, 1982) mas catalisadores de Ru mostraram-se inativos para isomerização (GARIN, 1986).

Os meios reacionais foram analisados por espectrometria de massas, que indicou a formação de diversos produtos relacionados a elevada acidez dos catalisadores. Os principais sub-produtos identificados pela espectrometria de massas são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Sub-produtos da hidrogenação do adipato de dimetila, identificados na espectrometria de massas.



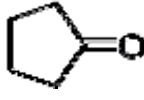
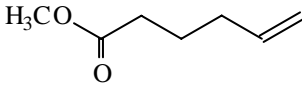
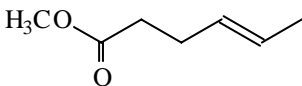
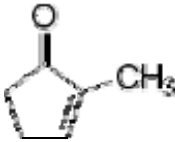
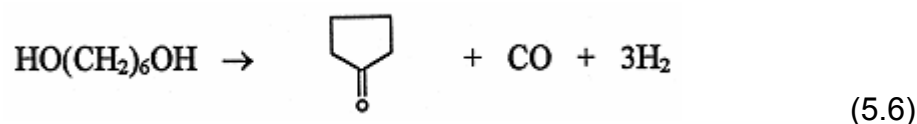
Produto	Similaridade (%)	Estrutura
Ciclopenteno	98	
1-metil-ciclopenteno	86	
Ciclopentanona	98	
Éster metílico do ácido 5-hexenóico	96	
Éster metílico do ácido 4-hexenóico	96	
2-metil,2-ciclopentenona	94	

Tabela 5.5: Continuação.

Éster dimetílico do ácido butanodióico	95	
Éster dimetílico do ácido pentanodióico	95	
γ-caprolactona	96	
3-ciclopropilpropanoato de metila	84	
2 pentil-ciclopentanona	82	
Bis(2-metoxietil)éster do ácido hexanóico	83	
1,2-dietoxietano	96	
2-etoxietanol	97	
Dietildietilenoglicol	97	
Dietileter tetraetilenoglicol	97	
Dietilenoglicol	94	
Trietilenoglicol	96	

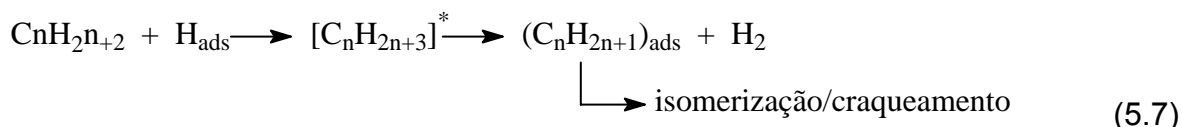
Reações de isomerização, demetilação e dehidrociclicização foram identificadas por ISSAADI *et al.* (2001) na hidroisomerização de hexano, sob atmosfera de hidrogênio e catalisada por Pd/Al-PILC. Estes processos levaram a formação de n- e isopentano, metilciclopentano e os respectivos produtos insaturados.

De maneira semelhante, obtivemos produtos provenientes de processos de desidratação e hidrogenólise dos produtos principais. De fato, 1,6-hexanodiol, em ambientes ácidos, sofre condensação intramolecular para formar ciclopentanona (Equação 5.6) (GRABOWSKA, 2000). Diketonas, como a acetilacetona, fornece furanos na presença de sítios ácidos (SEDDIGI, 2002).

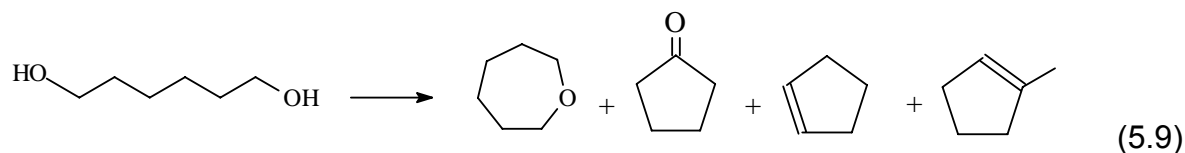
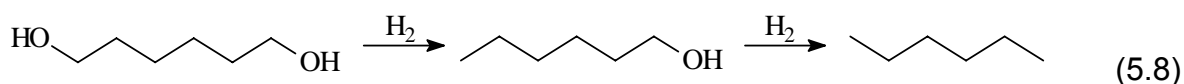


Reações de desidratação também são comuns em ambientes ácidos. A partir de alcoóis, podemos ter a conversão a alquenos (por desidratação) ou cetonas (por desidrogenação), além de reações de isomerização (KATDARE, 1999) e (MORENO, 1996). Considerando ainda, a presença de dióis, podemos ter a formação de anéis insaturados através de reações de desidratação e ciclização.

Vale ressaltar que a formação de hexano foi muito mais pronunciada com o uso de catalisadores tratados com bário. Este produto foi obtido em diversos outros sistemas similares, com suportes menos ácidos (ERTL, 1997). A conversão do alcano eventualmente formado ocorre com a sua desidrogenação, formando o respectivo alqueno. Este seria o mesmo processo que gera produtos como o éster metílico do ácido 5-hexenóico (desidrogenação do caproato de metila), a ciclopentanona, o ciclopenteno e o 1-metil-ciclopenteno (dehidrociclização, demetilação ou desidratação do diol). O mecanismo para estas conversões (Equação 5.7) foi proposto por FRENNET *et al.* (1978) para catalisadores metálicos e, posteriormente, ISSAADI *et al.* (2001) demonstraram que o processo é equivalente em sistemas ácidos. Nestes trabalhos foi sugerido que, em suportes ácidos, teríamos a presença de sítios M-H^+ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ou Ru), ativos nas conversões indicadas.



Assim, a formação de 1,6-hexanodiol nos sistemas estudados seria inibida por pelo menos duas conversões diferentes. Em regiões nas quais predomina o caráter metálico do catalisador, podemos ter as hidrogenações indicadas na Equação 5.8, enquanto regiões nas quais haja predominância de características ácidas ($M-H^+$) seriam responsáveis pelas conversões indicadas na Equação 5.9.



Em trabalho recente, SINGH *et al.* (2004) demonstraram que reações de dióis catalisadas por Zr-PILC conduziram o sistema a formação de produtos derivados da ativação de apenas um dos grupos álcool da molécula (Figura 5.23). A justificativa foi que a acidez do catalisador está confinada no espaço interlaminar, o que ocasiona efeitos estéricos que favorecem o ataque a apenas uma das hidroxilas do diol. Este comportamento pode ser esperado também para os catalisadores testados neste trabalho, com a indicação de que o efeito estérico favorece a produção do éster monometílico, em detrimento do ácido adípico. De fato, o meio reacional obtido após 15 h de reação catalisada por Ru-Sn/Al-PILC 01 foi submetido a um processo de derivatização com H_2SO_4 /metanol e posterior análise cromatográfica, que não indicou a presença do ácido adípico.

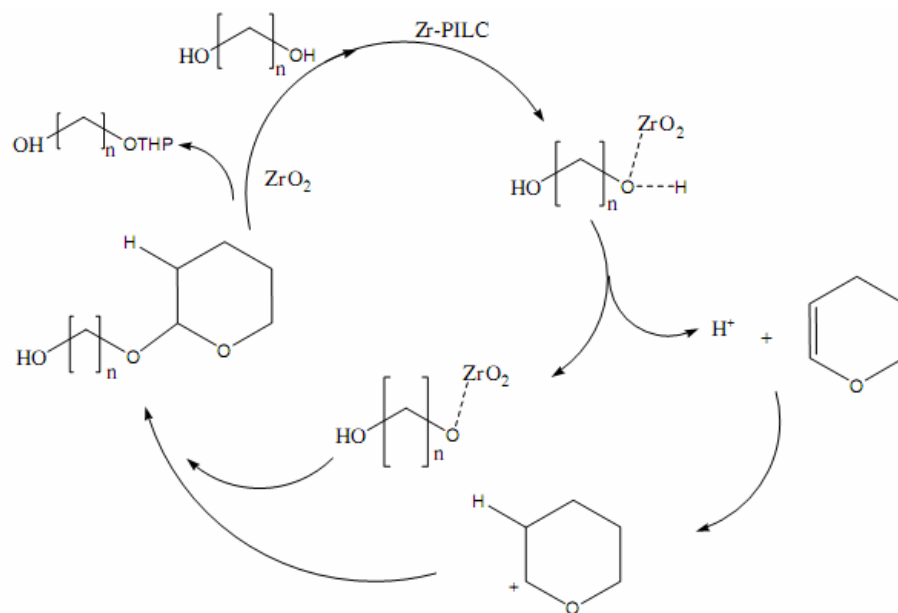


Figura 5.23: Mecanismo proposto por SINGH *et al.* (2004) para a reação de dióis com piranos.

Nas últimas linhas da Tabela 5.4 observamos uma série de compostos provenientes da abertura do anel do dioxano, utilizado como solvente. Estes produtos foram identificados em pequenas concentrações ($< 1 \text{ mmol/L}$) e apenas no final da reação. Portanto, os catalisadores testados são capazes de atacar as moléculas do solvente, mas isso ocorre em uma extensão bastante reduzida e apenas quando a concentração de substrato ou de outros produtos passíveis de ativação é muito pequena.

Diante das evidências apresentadas no decorrer do trabalho, propomos um esquema reacional para a formação dos produtos de conversão do adipato de dimetila, apresentado na Figura 5.24.

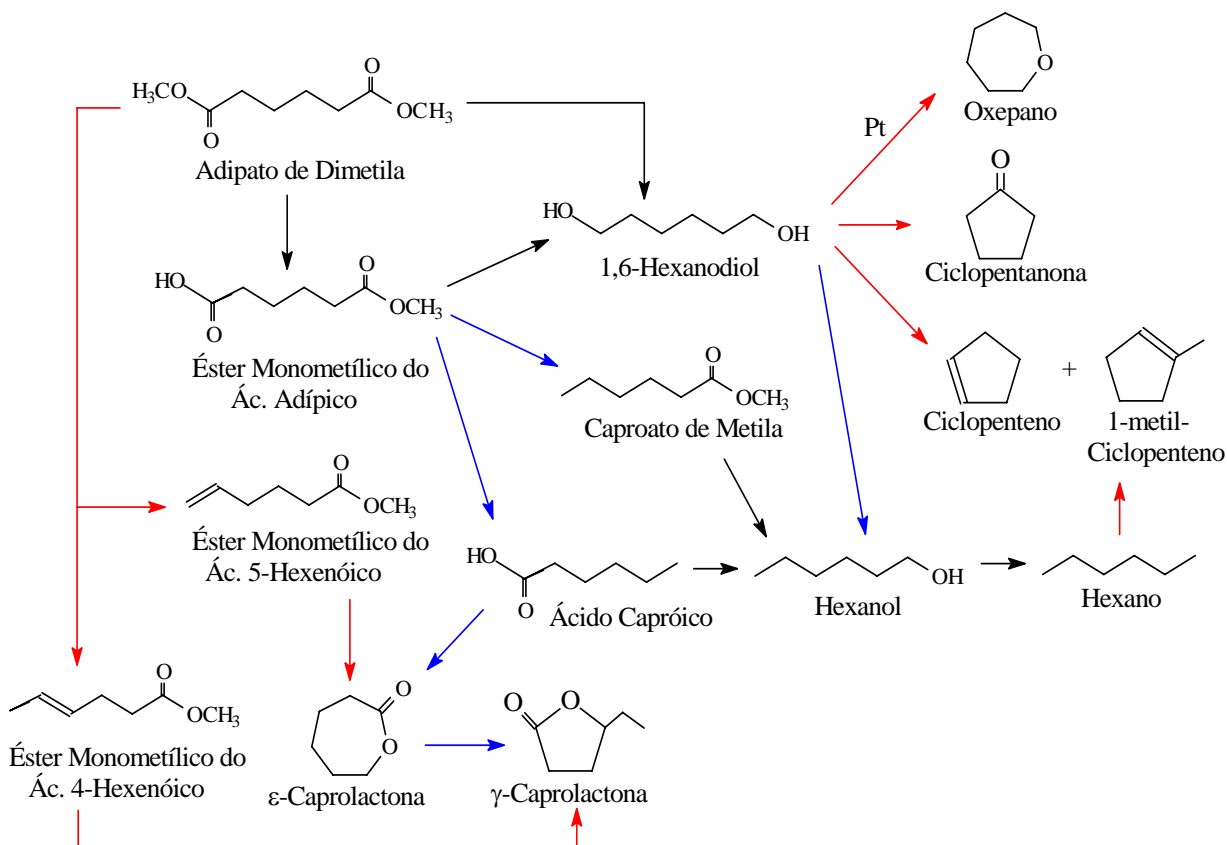


Figura 5.24: Esquema reacional para a formação dos produtos de hidrogenação.

Na figura, as rotas em vermelho são favorecidas pela acidez do catalisador (formação de oxepano só com o catalisador de Pt), enquanto aquelas em azul são intensificadas na presença de catalisadores bimetálicos (Ru-Sn).

Inicialmente, o adipato de dimetila pode ser hidrogenado a 1,6-hexanodiol, convertido ao éster monometílico do ácido adípico ou desidratado aos ésteres monometílicos dos ácidos 4- ou 5-hexenóico. O 1,6-hexanodiol é convertido a diversos produtos por reações de hidrogenação, desidratação, dehidrociclicação e demetilação; na presença do catalisador de Pt pode sofrer ainda, condensação intramolecular. O éster monometílico pode gerar 1,6-hexanodiol, caproato de metila (que pode ser hidrogenado a hexanol e hexano) e ácido capróico. O éster monometílico do ácido 5-hexenóico sofre reação de ciclização para formar a ϵ -

caprolactona, enquanto o éster monometílico do ácido 4-hexenóico forma a γ -caprolactona. A ϵ -caprolactona pode ainda ser formada a partir do ácido capróico, e pode ser convertida a γ -caprolactona. A γ -caprolactona pode ainda ser convertida a produtos que não foram identificados no meio reacional.



Capítulo 6



6. Conclusões

- Vários métodos de síntese das argilas pilarizadas foram testados:
 - A λ -PILC 02 (suspensões diluídas);
 - A λ -PILC 03 (suspensões concentradas);
 - A λ -PILC 04 (soluções pilarizantes concentradas);
 - A λ -PILC 05 (uso de microondas no processo de envelhecimento), sendo este o processo mais adequado, pois permite argilas pilarizadas em maior quantidade e menor tempo de síntese.
 - Na pilarização das argilas com estanho, não obtivemos sucesso, sendo que não identificamos na literatura resultados que expressem claramente a obtenção de tais materiais.
 - Os materiais pilarizados apresentaram um aumento significativo na área superficial, principalmente relacionada a microporos.
 - Obtivemos elevada dispersão dos metais ativos, o que está relacionado a características estruturais do suporte, como acidez e microporosidade.
 - Apenas o rutênio foi identificado em baixa dispersão, o que não impediu a sua redução durante o processo de ativação.
 - A acidez do suporte foi avaliada por diferentes técnicas, indicando acidez de Brønsted e de Lewis.
 - Esta acidez pode ser reduzida por tratamento com bário, enquanto que com lítio o processo se mostrou ineficaz.
 - Testes catalíticos demonstram elevada conversão em todos os sistemas estudados (superior a 95%).
 - Esta conversão ocorre independentemente do metal ativo, portanto, podemos atribuir a uma atividade do suporte.
 - As argilas pilarizadas utilizadas neste trabalho apresentaram propriedades ácidas (acidez de Brønsted e de Lewis) que, associadas a uma ativação por transferência de hidrogênio (spillover), promoveram reações de hidroisomerização e craqueamento.
 - Catalisadores monometálicos apresentam valores reduzidos de seletividade.
-

- Enquanto o procedimento de calcinação não altera a atividade dos catalisadores, a redução de acidez promovida por um tratamento de bário foi de fundamental importância.
 - Os catalisadores tratados com bário reduziram em até 45% a formação de produtos indesejáveis. Já os catalisadores tratados com lítio não apresentaram qualquer alteração na seletividade.
 - Os catalisadores bimetálicos Ru-Sn permitiram a obtenção de produtos em elevadas concentrações (ácido capróico – 120 mmol/L após 3 h reação). E após tratamento com bário alterou o perfil de formação de produtos favorecendo hexano (140 mmol/L).
 - A distribuição de produtos utilizando outros substratos em substituição ao adipato de dimetila permitiu a proposição de rotas para a formação dos diversos produtos obtidos.
 - Com essas proposições foram identificadas as rotas favorecidas pela acidez do catalisador e pela presença de catalisadores bimetálicos, demonstrando que é possível direcionar o processo catalítico para certos produtos em função do controle de algumas propriedades do catalisador.
-



Capítulo 7



7. Referências Bibliográficas

ABELLO, M.C., VELASCO, A.P., GOMEZ, M.F., Rivarola, J.B., Temperature-Programmed Desorption of NH₃ on Na-Y Zeolite, *Langmuir*, v.13, p.2596-2599, 1997.

ADKINS, H., *Org. Reactions*, v.8, p.1, 1984.

AHENACH, J., COOL, P., VANSANT, E.F., Acid/base treatment of Al-PILC in KCl solution, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.26, p.185-192, 1998. *analysis of clay minerals*, Oxford University Press. 2nd edn., Oxford, 1997.

ANDRÉS, A.M., MERINO, J., GALVÁN, J.C., and RUIZ-HITZKY, E., Synthesis of pillared clays assisted by microwaves, *Materials Research Bulletin*, v.34, n.4, p.641-651, 1999.

AOUAD, A., MANDALIA, T., BERGAYA, F., A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling, *Applied Clay Science*, v.28, p.175-182, 2005.

AOUAD, A., MANDALIA, T., BERGAYA, F., *Applied Clay Science*, v.28, p.175-182, 2005.

ARENA, F., DARIO, R., PARMALIANA, A., A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods, *Appl. Catal. A: General*, v.170, p.127-137, 1998.

ASHCROFT, R. C., BERRY, F. J., BEEVERS, M. S., BOND, S. P., GELDERS, A., LAWRENCE, M. A. M., MCWHINNIE, W. R., The rapid formation of tin oxide pillared laponite by microwave heating: Characterisation by tin-119 Mössbauer spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and nuclear magnetic resonance, *Hyperfine Interact.*, v.68, p.261-264, 1991.

AUER, H.; HOFMANN, H., Pillared clays: characterization of acidity and catalytic properties and comparison with some zeolites, *Appl. Catal. A: General*, v.97, p.23-38, 1993.

AUGUSTINE, r. I., *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker: New York, cap. 18, 1996.

AUROX, A., D. Sprinceana and A. Gervasini, Support Effects on de-NOx Catalytic Properties of Supported Tin Oxides, *J. Catal.*, v.195, p.140-150, 2000.

BADLANI, M. and WACHS, I. E., Methanol: A “Smart” Chemical Probe Molecule, *Catal. Lett.*, v.75, p.137-149, 2001.

BAES Jr., C. F., Mesmer, R. E., *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, 1976.

BAGSHAW, S.A., COONEY, R.P., FTIR surface site analysis of pillared clays using pyridine probe species, *Chem. Mat.*, v.5, p.1101-1109, 1993.

BARBIÉRI, R. S., BELLATO, C.R., MASSABNI, A.C., Thermal analysis of coordination compounds. Part 3. Thermal decomposition of platinum complexes containing triphenylphosphine, triphenylarsine and triphenylstibine, *Thermochim. Acta*, v.259, p.277-286, 1995.

BARR, T. L., SEAL, S., HE, H., KLINOWSKI, J., X-ray photoelectron spectroscopic studies of kaolinite and montmorillonite, *Vacuum*, v.46 (12), p.1391-1395, 1995.

BARR, T.L., An ESCA Study of Termination of the Passivation of Elemental Metals, *The Journal of Physical Chemistry*, v.82, n.16, p.1801-1810, 1978.

BARR, T.L., recent advances in X-Ray Photoelectron Spectroscopy studies of oxides, *J. Vac. Sci. Technol A*, v. 9, n.3, p.1793-1805, 1991.

BARRER, R. M. e MACLEOD, D. M., Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites, *Trans. Faraday Soc.*, v.51, p.1290-1299, 1955.

BASTOS L. C. A., CRUZ, G. M., CUNHA, D. S., *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Bahia, setembro 1999.

BENITO, I., RIEGO, A. D., MARTINEZ, M., BLANCO, C., PESQUERA, C., GONZALEZ, F., Toluene methylation on Al¹³- and GaAl¹²-pillared clay catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v.180, p.175-182, 1999.

BENOIT, R., <http://www.lasurface.com/database/2008>.

BERGAOUI, L., LAMBERT, J.-F., SUQUET, H., CHE, M., Etude des propriétés adsorbantes d'une argile pontée vis-à-vis de Cu²⁺ et Cd²⁺ en fonction du pH, *J. Chim. Phys.*, v.92, p.1486-1505, 1995.

BERGAOUI, L.; LAMBERT, J. F.; FRANCK, R.; SUQUET, H. and ROBERT, J.L., Al-pillared saponites. Part 3 - Effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural properties, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v.971, p.2229-2239, 1995.

BERGAYA, F., VAYER, M., CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, *Appl. Clay Sci.*, v.12, p.275-280, 1997.

BODMAN, S. D., MCWHINNIE, W. R., BEGON, V., SUELVE, I., LAZARO, M.-J., MORGAN, T. J., HEROD, A. A., KABDIYOTI, R., Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (I): Catalyst preparation and assessment of performance at short contact times, *Fuel*, v.81, p.449-459, 2002.

BODMAN, S.D., MCWHINNIE, W.R., BEGON, V., MILLAN, M., SUELVE, S I., LAZARO, M.-J., HEROD, A.A., KANDIYOTI, R., Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (II): effect of contact time on products from coal extracts and petroleum distillation residues, *Fuel*, v.82, p.2309-2321, 2003.

BODOARDO, S., CHIAPPETTA, R., ONIDA, B., FIGUERAS, F., F. e GARRONE, E., Ammonia interaction and reaction with Al-pillared montmorillonite: an IR study, *Microporous Mesoporous Mat.*, v.20, p.187-196, 1998.

BODOARDO, S.; FIGUERAS, F.; GARRONE, E., IR Study of Brønsted Acidity of Al-Pillared Montmorillonite, *J. Catal.*, v.147, p.223-230, 1994.

BORADE, R.B., CLEARFIELD, A., Characterization of acid sites in Beta and ZSM-20 zeolites, *J. Phys. Chem.*, v.96, p.6729-6737, 1992.

BORGNA, A., GARETTO, T.F., APESTEGUÍA, C.R., NORMAND, F. Le, MORAWECK, B., Sintering of Chlorinated Pt/ γ -Al₂O₃ Catalysts: An In Situ Study by X-Ray Absorption Spectroscopy, *J. Catal.*, v.186, p.433-441, 1999.

BOTTERO, J. Y.; CASES, J. M.; FLESSINGER, F.; POIRIER, J. E., Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, v.84, p.2933-2939, 1980.

BRADLEY, S. M.; KYDD, R. A., A comparison of the thermal stabilities Ga¹³, GaAl¹² and Al¹³-pillared clay minerals, *Catal. Lett.*, v.8, p.185-192, 1991.

BRADLEY, S.M., KYDD, R.A., Ga¹³, Al¹³, GaAl¹², and Chromium-Pillared Montmorillonites: Acidity and Reactivity for Cumene Conversion, *J. Catal.*, v.141, p.239-249, 1993.

BRADLEY, S.M.; KYDD, R.A., A Comparison of the Catalytic Activities of Ga¹³-, Al¹³-, GaAl¹²-, and Chromium-Pillar Interlayered Clay Minerals and Ga-H-ZSM-5 Zeolite in the Dehydrocyclodimerization of Propane, *J. Catal.*, v.142, p.448-453, 1993.

BRIGGS, D., SEAH, M.P., *Practical surface analysis*, John Willey & Sons., v.1, second edition 1993.

BRINDLEY, G. W. e BROWN, G., *Crystal Structures of clays Minerals and Their X-Ray Identification*. In: Mineralogical Society Monograph, n° 5. London: Mineralogical Society, p.169-175, 1980.

BRINDLEY, G. W.; LEMAITRE, J.; Thermal, Oxidation and Reduction Reactions of Clay Minerals. In: Newman, A. C. D. (Ed.), *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Longman: England, 1987.

BRIOT, P., AUROUX, A., JONES, D., PRIMET, M., Effect of particle size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina, *Appl. Catal*, v.59, p.141-152, 1990.

BROADBENT, H. S., CAMPBELL, G. C., BARTLEY, W. J. and JOHNSON, J. H., Rhenium and Its Compounds as Hydrogenation Catalysts. III. Rhenium Heptoxide^{1,2,3}, *J. Org. Chem.*, v.24, p.1847-1854, 1959.

BROWN, D.R., RHODES, C.N., Brønsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays, *Catal. Lett.*, v.45, p.35-40, 1997.

BURBA, J. L., Mcatee, J. L., The Orientation and Interaction of Ethylenediamine Copper (II) with Montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, v.25, p.113-118, 1977.

BURCH R., Platinum-tin reforming catalysts: I. The oxidation state of tin and the interaction between platinum and tin, *J.Catal.*, v.71, p.348-359, 1981.

BURCH, R., CRITTLE, D.J., M.J. Hayes, C–H bond activation in hydrocarbon oxidation on heterogeneous catalysts, *Catal. Today*, v.47, p.229-234, 1999.

BURCH, R., P.K. Loader, Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations, *Appl. Catal. B*, v.5, p.149-164, 1994.

BUTRUILLE, J. R., PINNAVAIA, T. J., Propene alkylation of liquid phase biphenyl catalyzed by alumina pillared clay catalysts, *Catal. Today*, v.14, p.141-154, 1992.

CAMPANATI, M., CASAGRANDE, M., FAGIOLINO, I., LENARDA, M., STORARO, L., BATTAGLIARIN, M., VACCARI, A., Mild hydrogenation of quinoline 2. A novel Rh-containing pillared layered clay catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, v.184, p.267-272, 2002.

CAMPANATI, M.; VACCARI, A.; Environment-friendly synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds, *Catal.Today*, v.60, p.289-295, 2000.

CARNAHAN, J. E., FORD, T. A., GRESHAM, W. F., GRIGSBY, W. E. and HAGER, G. F., Ruthenium-catalyzed Hydrogenation of Acids to Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, v.77, p.3766-3768, 1955.

CEZAR, J. C.; “*Estudo por EXAFS de nanopartículas de cobalto imersas em uma matriz de cobre*”; UNICAMP, Campinas, SP, 1998. Dissertação de Mestrado.

CHEAH, K. Y., TANG, T. S., MIZUKAMI, F., NIWA, S. I., TOBA, M., CHOO, Y. M., Selective hydrogenation of oleic acid to 9-octadecen-1-ol: Catalyst preparation and optimum reaction conditions, *JAOCs*, v.69, p.410-416, 1992.

CHENG, L. S., YANG, R. T., Chen, N., Iron Oxide and Chromia Supported on Titania-Pillared Clay for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia, *J. Catal.*, v.164, p.70-81, 1996.

CHEVALIER, S.; FRANCK, R.; SUQUET, H. LAMBERT, J. F.; and BARTHOMEUF, D., Al-Pillared saponites. Part 1-IR studies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, v.90, p.667-674, 1994.

CHOUDARY, B. M., VALLI, V. L. K. e PRASAD, A. D., A new vanadium-pillared montmorillonite catalyst for the regioselective epoxidation of allylic alcohols, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, v.9, v.721-722, 1990.

CHOUDARY, B. M.; CHOUDARY, N. S.; KANTAM, L. M., Montmorillonite Clay Catalyzed Tosylation of Alcohols and Selective Monotosylation of Diols with p-Toluenesulfonic Acid: An Enviro-Economic Route, *Tetrahedron*, v.56, p.7291-7298, 2000.

CHOY, J. H., PARK, J. H., YOON, J. B., Multilayered SiO₂/TiO₂ Nanosol Particles in Two-Dimensional Aluminosilicate Catalyst-Support, *J. Phys. Chem. B*, v.102, p.5991-5998, 1998.

CHRISTIDIS, G. E., BLUM, A. E., EBERL, D.D., Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites, *Appl. Clay Sci.*, v.34, p.125-138, 2006.

COELHO, A.C.V., SANTOS, P.S., SANTOS, H.S., Argilas Especiais: O que são, Caracterização e Propriedades, *Química Nova*, v.30, p.146-152, 2007.

COELHO, A.C.V., SANTOS, SANTOS, H.S., Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão, *Química Nova*, v.30, p.1282-1294, 2007.

COKER, E. N., STEEN, W. A., MILLER, J. E., Zeolite-templated Pt/C electrocatalysts, *Microporous Mesoporous Mater.*, v.104, p.236-247, 2007.

COQ, B., GOURSOT, A., TAZI, T., FIGUÉRAS, F., SALAHUB, D. R., Site segregation in small rhodium bimetallic aggregates: a combined catalytic and quantum chemical study, *J. Am. Chem. Soc.*, v.113, p.1485-1492, 1991.

CORBOS, E. C., COURTOIS, X., BION, N., MARECOT, P., DUPREZ, D., Impact of support oxide and Ba loading on the NO_x storage properties of Pt/Ba/support catalysts: CO₂ and H₂O effects, *Appl. Catal. B: Environmental*, v.76, p.357-367, 2007.

COSTA, C. M. M., JORDÃO, E., MENDES, M. J., SANTOS, O. A. A. and F. B. Verduraz, Hydrogenation of oleic acid over sol-gel ruthenium catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, v.66, p.155-162, 1999.

COSTER, D.; BLUMENFELD, A.L. and FRIPIAT, J.J., Lewis Acid Sites and Surface Aluminum in Aluminas and Zeolites: A High-Resolution NMR Study, *Phys. Chem.*, v.98, p.6201-6211, 1994.

DANDEKAR, A., VANNICE, M. A., Crotonaldehyde Hydrogenation on Pt/TiO₂ and Ni/TiO₂ SMSI Catalysts, *J. Catal.*, v.183, p.344-354, 1999.

DEL CASTILLO, H. L., GIL, A., GRANGE, P., Hydroxylation of Phenol on Titanium Pillared Montmorillonite, *Clays and Clay Miner.*, v.44, p.706-709, 1996.

DEL CASTILLO, H. L., GRANGE, P., Preparation and catalytic activity of titanium pillared montmorillonite, *Appl. Catal. A: General*, v.103, p.23-34, 1993.

DEL RIEGO, A., HERRERO, I., PESQUERA, C., BLANCO, C., BENITO, I., GONZÁLEZ, F., Preparation of PILC-Al through dialysis bags: a comparative study. *Applied Clay Science*, v.9, p.189-197, 1994.

DESHPANDE, V. M., PATTERSON, W. R., NARASIMHAN, C. S., Studies on ruthenium-tin boride catalysts I. Characterization, *J. Catal.*, v.121, p.165-173, 1990.

DESHPANDE, V. M., RAMNARAYIAN, K., NARASIMHAN, C. S., Studies on ruthenium-tin boride catalysts II. Hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols, *J. Catal.*, v.121, p.174-182, 1990.

DING, Z., KLOPROGGE, J. T., FROST, R. L., Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications, *J. Porous Mat.*, v.8, p.273-293, 2001.

EMMETT P. H., BRUNAUER, S., The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, v.59, p.1553-1564, 1937.

ERTL, G., KNOZINGER, H. e WEITKAMP, J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Germany: VHC*, v.2, p.442, 1997.

EXNER, D., JAEGER, N., MOLLER, K., SCHULZ-EKLOFF, G., Thermal analysis of the decomposition mechanism of platinum and palladium tetrammine faujasite X, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, v.78, p.3537-3544, 1982.

FAVRE, H., Boletim Técnico Brasgel NT-25, Bentonit União Nordeste S. A. FERREIRA, V. F.; SOUZA, M. C. V. S.; RIANELLI, R. S.; SILVA, F. C.; ANTUNES, O. A. C. Em *Progress in Catalysis Research*; Bevy, L. P., ed.; Nova Science Publishers: New York, cap.7, 2005.

FETTER, G., HERNANDEZ, V., RODRIGUEZ, V., VALENZUELA, M.A., LARA, V.H., BOSCH, P., Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconiapillared clays, *Materials Letters*, v.57, p.1220-1223, 2003.

FETTER, G., SALAS, P., VELAZQUEZ, L. A., BOSCH, P., Ce-Al-Pillared Clays: Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.39, p.1944, 2000.

FIGUEIREDO, F. C. A., *A hidrogenação do Adipato de Dimetila em presença de catalisadores à base de Pt e Pd*. Campinas, Unicamp, 2005. Dissertação de Mestrado.

FIGUEIREDO, F. C. A., JORDÃO, E., CARVALHO, W. A., Dimethyl adipate hydrogenation at presence of Pt based catalysts, *Catal. Today*, v.107-108, p.223-229, 2005.

FIGUEIREDO, J. L. e RIBEIRO, F. R., “*Catálise Heterogênea*”, ed. Fundação Calouste, Lisboa, 1987.

FIGUERAS, F., Pillared Clays as Catalysts, *Catalysis Reviews*, v.30, p.457-499, 1988.

FLEGO, C., GALASSO, L., MILLINI, R. e KIRICSI, I., The influence of the composition on the thermal and acid characteristics of multi-component oxide pillared montmorillonite, *Appl. Catal. A: General*, v.168, p.323-331, 1998.

FLETCHER, P., TOWNSEND, R.P., Ion-exchange of ammoniated palladium and platinum in synthetic sodium zeolites, *Zeolites*, v.3, p.129-133, 1983.

FOLKESSON B., ESCA studies on the charge distribution in some dinitrogen complexes of rhenium, iridium, ruthenium, and osmium, *Acta Chem. Scand.*, v.27, p.287-302, 1973.

FRAGA, M. A., *Preparação, Caracterização e Avaliação de Catalisadores Heterogêneos a Base de Platina na Hidrogenação Enantioselectiva de Piruvato de Metila em Presença de Cinconidina*. Campinas, Unicamp, 2000. Tese de Doutorado.

FRENET, A., LIENARD, G., CRUCQ, A., DEGOLS, L., Effect of multiple sites and competition in adsorption on the kinetics of reactions catalyzed by metals, *J. Catal.*, v.53, p.150-163, 1978.

FRIPIAT, J.J.; High resolution solid state NMR study of pillared clays, *Catalysis Today*, v.2, p.281-295, 1988.

GARIN, F., HILAIRE, L., MAIRE, G., *Surf. Sci. Catal.*, v.27, p.145-276, 1986.

GAULT, F. G., Mechanisms of Skeletal Isomerization of Hydrocarbons on Metals, *Adv. Catal.*, v.30, p.1-95, 1981.

GEATTI, A., LENARDA, M., STORARO, L., GANZERLA, R., PERISSINOTTO, M., Solid acid catalysts from clays: Cumene synthesis by benzene alkylation with propene catalyzed by cation exchanged aluminum pillared clays, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v.121, p.111-118, 1997.

GIESE, R. F., Jr., Interlayer Bonding in Talc and Pyrophyllite, *Clays Clay Minerals*, v.23, p.165-166, 1975.

GIL, A., GANDÍA, L. M., VICENTE, M. A., Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays, *Catalysis Reviews*, v.42, p.145-212, 2000.

GIL, A., MONTES, M., Application of a molybdenum oxide catalyst supported on Al-pillared montmorillonite in the propene metathesis reaction, *React. Kinet. Catal. Lett.*, v.56, p.47-54, 1995.

GIL, A., MONTES, M., Metathesis of Propene on Molybdenum-Alumina-Pillared Montmorillonite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p.1431-1443, 1997.

GIL, A., VICENTE, M. A., LAMBERT, J.-F., GANDÍA, L. M., Platinum catalysts supported on Al-pillared clays Application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethyl-ketone, *Catal. Today*, v.68, p 41-51, 2001.

GOGOLL, A., BOKMAN, F., SIEGBAHN, H.O.G, PETTERSSON, L.G.M., BOHMAN, O., Electronic Structure of Catalytically Important Palladium Complexes Studied by Photoelectron Spectroscopy, *Organometallics*, v.11, n.5, p.1784-1788, 1992.

GONZÁLEZ-VELASCO, J. R., GUTIÉRREZ-ORTIZ, M. A., GONZÁLEZ-MARCOS, J. A., PRANDA, P., STELTENPOHL, P., Study of the Pretreatment Chemistry and Thermal Stability of Zirconia Supported Ru-Pt Catalysts, *Journal of Catalysis*, v.187, p.24-29, 1999.

GRABOWSKA H., KLIMKIEWICZ., R., WRZYSZCZ, J., Syper, L., Catalytic reactions of pentamethylene and hexamethylene glycols over an iron oxide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.154, p.225-228, 2000.

GREGG, S. J., SING, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1991.

GRIM, R. E., *Clay mineralogy*, 2^a. Ed., McGraw-Hill: London, p.126-159, 1968.

GURRATH, M., KURETZKY, T., BOEHM, H. P., OKHLOPKOVA, L. B., LISITSYN, A S., LIKHOLOBOV, V. A, Palladium catalysts on activated carbon supports: Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface, *Carbon*, v.38, p.1241-1255, 2000.

GYFTOPOULOU, M. E., MILLAN, M., BRIDGWATER, A. V., DUGWELL, D., KANDIYOTI, R., HRILJAC, J. A., Pillared clays as catalysts for hydrocracking of heavy liquid fuels, *Appl. Catal. A: General*, v.282, p.205-214, 2005.

HAN, Y. S., MATSUMOTO, H., YAMANAKA, S., Preparation of New Silica Sol-Based Pillared Clays with High Surface Area and High Thermal Stability, *Chem. Mater.*, v.9, p.2013-2018, 1997.

HAN, Y. S., YAMANAKA, S., CHOY, J. H., A new thermally stable SiO₂-Cr₂O₃ sol pillared montmorillonite with high surface area, *Appl. Catal. A: General*, v.174, p.83-90, 1998.

HART, H.P., BROWN. D.R., Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays, *J. Mol. Catal. A*, v.212, p.315-321, 2004.

HOWARD, J.J., Lithium and potassium saturation of illite/smectite clays from interlaminated shales and sandstones, *Clays Clay Miner.*, v.29, p.136-142, 1981.

HUTSON, N.D., HOEKSTRA, M.J., YANG, R.T., Control of microporosity of Al₂O₃-pillared clays: effect of pH, calcination temperature and clay cation exchange capacity, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.28, p.447-459, 1999.

HWANG, C.-P., YEH, C.-T., Platinum-Oxide Species Formed on Progressive Oxidation of Platinum Crystallites Supported on Silica and Silica–Alumina, *J. Catal.*, v.182, p.48-55, 1999.

ISHII, K., MIZUKAMI, F., NIWA, S. I., TOBA, M., USHIJIMA, H., SATO, T., Effects of raw materials and preparation methods of catalysts on the selective hydrogenation of ethyl phenylacetate, *JAOCS*, v.73, p.465-469, 1996.

ISSAADI, R., GARIN, F., CHITOUR, C. E., MAIRE, G., Catalytic behaviour of combined palladium-acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons, *Appl. Catal. A: General*, v.207, p.323-332, 2001.

ISSAADI, R., GARIN, F., CHITOUR, C., Study of the acid character of some palladium-modified pillared clay catalysts: Use of isopropanol decomposition as test reaction, *Catalysis Today*, v.113, p.166-173, 2006.

IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition, 1997.

IUPAC, 1980. Nomenclature for thermal analysis – II and III. *Pure Appl. Chem.*, v.52, p.2385-2391, 1980.

JANKOVIC, L., KOMADEL, P., Metal cation-exchanged montmorillonite catalyzed protection of aromatic aldehydes with Ac₂O, *J. Catal.*, v.218, p.227-233, 2003.

JAYNES W.F., BIGHAM J.M., Charge Reduction, Octahedral Charge, and Lithium Retention in Heated, Li-Saturated Smectites, *Clays Clay Miner.*, v.35, p.440-448, 1987.

JINXIANG, L., LIXIN, Y., SHIUYING, G., LIJUAN, H., RENYUAN, T., DONGBAI, D., Characterization of supported ruthenium catalysts by thermal analysis, *Thermochim Acta*, v.123, p.121-133, 1988.

JUNG S. M., GORDAN, E., JUNG, S.Y., PARK, K., CHOI, J.U., Liquid-phase hydrogenation of maleic anhydride over Pd/SiO₂: effect of tin on catalytic activity and deactivation, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, v.198, p.297-302, 2003.

KATDARE, S. P., RAMASWAMY, V., RAMASWAMY, A.V., Ultrasonication: a competitive method of intercalation for the preparation of alumina pillared montmorillonite catalyst, *Catalysis Today*, v.49, p.313-320, 1999.

KHAN M.M.T., SRIVASTAVA S., Some new ruthenium (III) schiff base complexes: A photoelectron spectroscopic study, *Polyhedron*, v.7, p.1063-1065, 1988.

KIKUCHI, E. e MATSUDA, T., Shape selective acid catalysis by pillared clays, *Catalysis Today*, v.2, p.297-307, 1988.

KLOPROGGE, J.T., Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review, *J. Porous Materials*, v.5, p.5-41, 1998.

KLOPROGGE, J. T., EVANS R., HICKEY L., FROST, R.L., Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia), *Appl. Clay Sci.*, v.20, p.157-163, 2002.

KLUSOŇ, P. e CERVENÝ, L., Selective hydrogenation over ruthenium catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v.128, p.13-31, 1995.

KOSCIELSKI, T., KARPINSKI, Z., PAAL, Z., Catalytic reactions of hydrocarbons over Pt-Pd alloys: IV. Hydrogen effects in the conversion of saturated C₆ hydrocarbons over Pt-Pd/SiO₂ catalysts, *J. Catal.*, v.77, p.539-549, 1982.

KÖTZ R., LEWERENZ H. J., STUCKI S., XPS Studies of Oxygen Evolution on Ru and RuO₂ Anodes, *J. Electrochem. Soc.*, v.130, p.825-829, 1983.

KRAUSKOPF, K. B., *Introdução à Geoquímica*, Polígono/EDUSP, São Paulo, 1972.

KUMAR, G., BLACKBURN, J.R., JONES, M.M., ALBRIDGE, R.G., MODDEMA, W.E., Photoelectron Spectroscopy of coordination compounds. II. Palladium complexes, *Inorganic Chemistry*, v.11, n.2, p.296-300, 1972.

KWAK, J. H., HU, J. Z., KIM, D. H., SZANYI, J., PEDEN, C. H. F., Penta-coordinated Al³⁺ ions as preferential nucleation sites for BaO on γ -Al₂O₃: An ultra-high-magnetic field ²⁷Al MAS NMR study, *J. Catal.*, v.251, p.189-194, 2007.

LABALME, V., BÉGUIN, B. GAILLARD, F. e PRIMET, M., Characterisation and acid properties of some modified combustion catalysts: Pt/alumina with barium and Pt/zirconia with yttrium, *Appl. Catal. A: General*, v.192, p.307-316, 2000.

LABALME, V., BENHAMOU, N., GUILHAUME, N., GARBOWSKI, E., PRIMET, M., Modifications of Pt/alumina combustion catalysts by barium addition I. Properties of fresh catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v.133, p.351-366, 1995.

LAGALY, G., Layer charge determination by alkylammonium ions. In: Mermut, A.R. (Ed.), Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals. CMS workshop lectures, *The Clay Minerals Society*, v.6, p.2-46, 1994.

LAHAV, N., SHANI, U., SHABTAI, J., Cross-Linked Smectites. I. Synthesis and Properties of Hydroxy-Aluminum-Montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, v.26, p.107-115, 1978.

LAMBERT, J.F., PONCELET, G., Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations, *Topics in Catalysis*, v.4, p.43-56, 1997.

LETAIEF, S., CASAL, B., ARANDA, P., MARTÍN-LUEGO, M. A., RUIZ-HITZKY, E., Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation, *Appl. Clay Sci.*, v.22, p.263-277, 2003.

LETAIEF, S., CASAL, B., ARANDA, P., MARTÍN-LUENGO, M. A., RUIZ-HITZKY, E., Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation, *Applied Clay Science*, v.22, p.263-277, 2003.

LIESKE, H., VOLTER, J., State of tin in Pt-Sn/Al₂O₃ reforming catalysts investigated by TPR and chemisorption, *J. Catal.*, v.90, p.96-105, 1984.

LIN W., LINZHU, L., XIE, Y. X., SCHEURELL, Y. C., KEMNITZ, K., E., Novel Pd/TiO₂-ZrO₂ catalysts for methane total oxidation at low temperature and their ¹⁸O-isotope exchange behavior, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, v.226, p.263-268, 2005.

LIN, S. D., VANNICE, M. A., Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts .I. Benzene Hydrogenation, *J. Catal.*, v.143, p.539-553, 1993.

LIU, W. Q., ZHAO, L., SUN, G. D., MIN, E. Z., Saturation of aromatics and aromatization of C₃ and C₄ hydrocarbons over metal loaded pillared clay catalysts, *Catal. Today*, v.51, p.135-140, 1999.

LOULOUDI, A., MICHALOPOULOS, J., GANGAS, N.-H., PAPAYANNAKOS, N., Hydrogenation of benzene on Ni/Al-pillared saponite catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v.242, p.41-49, 2003.

LOULOUDI, A., PAPAYANNAKOS, N., Hydrogenation of benzene on La±Ni and clay supported La±Ni catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v.175, p.21-31, 1998.

LOULOUDI, A., PAPAYANNAKOS, N., Hydrogenation of benzene on Ni/Al-pillared montmorillonite catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v.204, p.167-176, 2000.

LOURVANIJ, K., RORRER, G. L., Reaction Rates for the Partial Dehydration of Glucose to Organic Acids in Solid-Acid, Molecular-Sieving Catalyst Powders, *J. Chem. Tech. Biotech.*, v.69, p.35-44, 1997.

LUNA, F.J., SCHUCHARDT, U., Argilas pilarizadas - uma introdução, *Química Nova*, v.22, p.104-109, 1999.

MACKENZIE, R.C., A micromethod for determination of cation-exchange capacity of clay, *J. Coll. Sci.*, v.6, p.219-222, 1951.

MAES, A., PEIGNEUR, P., CREMERS, A., Stability of metal uncharged ligand complexes in ion exchangers. Part 2.-The copper+ethylenediamine complex in montmorillonite and sulphonic acid resin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v.74, p.182-189, 1978.

MANG, T., BREITSCHIEDL, B., POLANEK, P., KNOZINGER, H., Adsorption of platinum complexes on silica and alumina: Preparation of non-uniform metal distributions within support pellets, *Appl. Catal. A: General*, v.106, p.239-258, 1993.

MARTINS, R.L., "Infravermelho Aplicado ao Estudo de Peneiras Moleculares", in 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares", São Carlos, p.155, 1995.

MATSUHASHI, H., MOTOI, H., ARATA, K., Determination of acid strength of solid superacids by temperature programmed desorption using pyridine, *Catal. Lett.*, v.26, p.325-328, 1994.

MEIER, L. P., KAHR, G., Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine, *Clays Clay Miner.*, v.47,

MENDES, M. J., SANTOS, O. A. A., SILVA, A. M. and JORDÃO, E., Hydrogenation of oleic acid over ruthenium catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v.217, p.253-262, 2001.

MIFSUD, A., RAUTUREAU, M., FORNES, V., Etude de l'eau dans la palygorskite a l'aide des analyses thermiques, *Clay Miner.*, v.13, p.367-374, 1978.

MING-YUAN, H., ZHONGHUI, L., ENZE, M., Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clay, *Catal. Today*, v.2, p.321-338, 1988.

MING-YUAN, H.; ZHONGHUI, L.; ENZE, M.; Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clay, *Catalysis Today*, v.2, p.321-338, 1988.

MISHRA, T., PARIDA, K. M., RAO, S. B., Transition Metal Oxide Pillared Clay 1. A Comparative Study of Textural and Acidic Properties of Fe (III) Pillared Montmorillonite and Pillared Acid Activated Montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.*, v.183, p.176–183, 1996.

MISHRA, T., PARIDA, K., Transition metal oxide pillared clay: 5. Synthesis, characterisation and catalytic activity of iron–chromium mixed oxide pillared montmorillonite, *Appl. Catal. A: General*, v.174, p.91-98, 1998.

MISHRA, T., PARIDA, K., Transition metal pillared clay 4. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite, *Appl. Catal. A: General*, v.166, p.123-133, 1998.

MOKAYA, R.; JONES, W., Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative Study of Physical, Acidic, and Catalytic Properties, *J. Catal.*, v.153, p.76-85, 1995.

MOLINA, R., VIEIRA-COELHO, A., PONCELET, G., Hydroxy-Al pillaring of concentrated clay suspensions. *Clays and Clay Minerals*, v.40, p.480-482, 1992.

MOLINA, R., VIEIRA-COELHO, A., PONCELET, G., Hydroxy-Al pillaring of concentrated clay suspensions. *Clays and Clay Minerals*, v.40, p.480-482, 1992.

MOLINA, R.; SCHUTZ, A.; PONCELET, G., Transformation of m-Xylene over Al-Pillared Clays and Ultrastable Zeolite Y, *J. Catal.*, v.145, p.79-85, 1994.

MONTES-H, G., Swelling–shrinkage measurements of bentonite using coupled environmental scanning electron microscopy and digital image analysis, *J. Colloid Interface Sci.*, v.284, p.271-277, 2005.

MOORE, D.M., REYNOLDS Jr, R.C., *X-ray diffraction and the identification and* MORENO, S., KOU, R. S., MOLINA, R., PONCELET, G., Al-, Al,Zr-, and Zr-Pillared Montmorillonites and Saponites: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion, *Journal of Catalysis*, v.182, p.174-185, 1999.

MORENO, S., KOU, R. S., PONCELET, G., Hydroconversion of Heptane over Pt/Al-Pillared Montmorillonites and Saponites, *Journal of Catalysis*, v.162, p.198-208, 1996.

MORISHIGE, K., KITAKA, S., KATSURAGI, S., MORIMOTO, T., Thermal desorption and infrared studies of ammonia, amines and pyridines chemisorbed on chromic oxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, v.78, p.2947-2957, 1982.

MRAD, I., GHORBEL, A., TICHIT, D., LAMBERT, J.-F., Optimisation of the preparation of an Al-pillared clay: thermal stability and surface acidity, *Appl. Clay Sci.*, v.12, p.349-364, 1997.

NARAYANAN, S., DESHPANDE, K., Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation, *Appl. Catal. A*, v. 193, p. 17-27, 2000.

NASCENTE, P. A. P.; “Análise de Superfícies por Espectroscopia de Elétrons” *Rev. Bras. Aplic. Vácuo*, v.17, p.15, 1998.

NIEMANTSVERDIET, J. W.; “*Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*”, VCH Publishers, New York, 1995.

NOH, J. S., SCHWARZ, J. A., Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid Interface Sci.*, v.130, p.157-164, 1989.

OCCELLI, M.L., BERTRAND, J.A., GOULD, S.A.C., DOMINGUEZ, J.M., Physicochemical characterization of a Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum Part I: the microporous structure, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.34, p.195-206, 2000.

OCCELLI, M.L.; TINDWA, R.M., Physicochemical Properties of Montmorillonite Interlayered with Cationic Oxyaluminum Pillars, *Clays and Clay Miner.*, v.31, p.22-28, 1983.

OLIVIER, J.P., Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory, *J. Porous Mater.*, v.2, p.9-17, 1995. p.386-388, 1999.

PÁLINKÓ, I. HANNUS, I., LÁZÁR, K. B., NAGY, J., KIRICSI, I., The chemical state of Sn in Sn-montmorillonite; A multinuclear MAS NMR and ^{19}Sn Mijssbauer spectroscopic study, *J. Mol. Struct.*, v.349, p.179-182, 1995.

PERGHER, S. B. C., CORMA, A., FORNES, V., Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades, *Química nova.*, v.22 (5), p.693-709, 1999.

PESQUERA, C.; GONZALEZ, F. BENITO, I.; MENDIOROZ, S.; PAJARES, J. A., Synthesis and characterization of pillared montmorillonite catalysts, *Appl. Catal.*, v.69, p.97-104, 1990.

PETIT, S., CAILLAUD, J., RIGHI, D., MADEJOVÁ, J., ELSASS, F., KOSTER, H. M., Characterization and crystal chemistry of an Fe-rich montmorillonite from Olberg, Germany, *Clay Minerals*, v.37, p.283-297, 2002.

PETRIDIS, D., BAKAS, T., SIMOPOULOS, A., GANGAS, N.H.J., Pillaring of montmorillonite by organotin cationic complexes, *Inorg. Chem.*v. 28, p. 2439-2443, 1989.

PINNAVAIA, T. J., Intercalated Clay Catalysts, *Science*, v.220, p.365-371, 1983.

PINNAVAIA, T. J., RAMESWARAN, M., DIMOTAKIS, E. D., GIANNELIS, E. P., RIGHTOR, E. G., Carbon monoxide hydrogenation selectivity of catalysts derived from ruthenium clusters on acidic pillared clay and basic layered double-hydroxide supports, *FARADAY Discuss. Chem. Soc.*, v.87, p.227-238, 1989.

PINNAVAIA, T. J.; *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*; Setton, R. (Ed.), v.151, 1986.

PINNAVAIA, T. J.; TZOU, M. S.; LANDAU, S. D.; RAYTHATHA, R. H., On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum, *J. Mol. Catal.*, v.27, p.195-212, 1984.

PLEE, D.; BORG, F.; GATINEAU, L.; FRIPIAT, J. J., Pillaring Processes of Smectites with and without Tetrahedral Substitution, *Clays Clay Miner.*, v.35, p.81-88, 1987.

PONCELET, G.; SCHULTZ, A.; *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems.*, v.165, 1986.

POUILLOUX, Y., AUTIN, F., GUIMON, C., BARRAULT, J., Hydrogenation of Fatty Esters over Ruthenium–Tin Catalysts; Characterization and Identification of Active Centers, *J. Catal.*, v.176, p.215-224, 1998.

RAGAINI, V., GIANNANTONIO R., MAGNI, P., LUCARELLI, L., Leofanti, G., Dispersion measurement by the single introduction method coupled with the back-sorption procedure: A chemisorption and TPD study of the different chemisorbed hydrogen species: II. Pd on Alumina, *J. Catal.*, v.146, p.116-125, 1994.

RAMOS. P. S., *Tecnologia de Argilas*, São Paulo: Edgard Blücher, v.1, p. 93. 1975.

REDDY, C. R., NAGENDRAPPA, G., PRAKASH, B. S. J., Surface acidity study of Mn⁺-montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity, *Catal. Commun.*, v.8, p.241-246, 2007.

RESENDE, N. S., EON, J.-G. and SCHMAL, M., Pt–TiO₂– γ Al₂O₃ Catalyst: I. Dispersion of Platinum on Alumina-Grafted Titanium Oxide, *J. Catal.*, v.183, p.6-13, 1999.

REYES, P., “Quimisorción de gases en catalizadores”, em “2ºCurso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalizadores e Adsorventes”, D. Cardoso, M. H. Jordão e F. J. Machado (eds.), São Carlos, p.44-63, 2001.

REYES, P., KONIG, M. E., PECCHI, G., CONCHA, I., GRANADOS, M. L., FIERRO, J. L. G., o-xylene hydrogenation on supported ruthenium catalysts, *Catal. Lett.*, v.46, p.71-75, 1997.

RIGO, B.; WATERLOT, C.; COUTURIER, D., Montmorillonite–palladium–copper catalyzed cross-coupling of methyl acrylate with aryl amines, *Tetrahedron Lett.*, v.41, p.317-319, 2000;

ROCHEFORT, A., BERTOLINI, J. C., ABON, M., DELICHERE, P., Alloying effect on the adsorption properties of Pd⁵⁰Cu⁵⁰ (111) single crystal surface, *Surface Science*, v. 294, p.43-52, 1993.

RUHLE, T., SCHNEIDER, H., FIND, J., HEREIN, D., PFANDER, N., WILD, U. SCHLOGL, R., NACHTIGALL, D., ARTELT, S., HEINRICH, U., Preparation and characterisation of Pt/Al₂O₃ aerosol precursors as model Pt-emissions from catalytic converters, *Appl. Catal. B: Environmental*, v.14, p.69-84, 1997.

RUIZ, R., PESQUERA, C., GONZÁLEZ, F., BLANCO, C., Synthesis and catalytic behaviour of heterogenized rhodium catalysts on modified clays, *Appl. Catal. A: General*, v.257, p.165-175, 2004.

RYOO, R., CHO, S. J., in: GUCZI, L., et al. (Eds.), *New Frontiers in Catalysis, Proc. 10th Int. Congr. Catal., Budapest, 1992*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, p.1633-1636, 1993.

SALERNO, P., MENDIOROZ, S., AGUDO, A. L., Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation, *Appl. Catal. A: General*, v.259, p.17-28, 2004.

SALERNO, P., MENDIOROZ, S., Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions, *Appl. Clay Sci.*, v.22, p.115-123, 2002.

SALERNO, P., MENDIOROZ, S., Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. *Applied Clay Science*, v.22, p.115-123, 2002.

SANTOS, O.A.A., *Hidrogenação Seletiva do Ácido Oléico em Catalisadores de Rutênio*. Campinas, Unicamp, 1999. Tese de Doutorado.

SARAPATKA, T. J., XPS-XAES study of charge transfers at Ni/Al₂O₃/Al systems, *Chemical physics letters*, v.212, n.1-2, sept 1993.

SARTORI, G.; MAGGI, R.; CONFORTI, M. L.; BIGI, F., Trialkylamine Controlled Phenol-Formaldehyde Reaction over Clay Catalysts: Selective and Environmentally Benign Synthesis of Salicylic Aldehydes, *Tetrahedron*, v.56, p.2709-2712, 2000;

SCHOONHEYDT, R. A., Chapter 6 Clays: From Two to Three Dimensions, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v.58, p.201-239, 1991.

SEDDIGI, Z.S., Acidic Properties of HZSM-5 using acetonylacetone, TPD of ammonia, and FTIR of adsorbed pyridine, *The Arabian Jour. Sci. Eng.*, v.27, p. 149-156, 2002.

SHARMA S.B., MEYERS, B.L., CHEN, D.T., MILLER, J., DUMESIC, J.A., Characterization of catalyst acidity by microcalorimetry and temperature-programmed desorption, *Appl. Catal. A: General*, v.102, p.253-265, 1993.

SHELDON, R. A. e DAKKA, J., Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals, *Catal. Today*, v.19, p.215-245, 1994.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, v.57, p.603-619, 1985.

SINGH, B., PATIAL, J., SHARMA, P., AGARWAL, S. G., QAZI, G. N., MAITY, S., Influence of acidity of montmorillonite and modified montmorillonite clay minerals for the conversion of longifolene to isolongifolene, *J. Molec. Catal. A*, v. 266, p. 215-220, 2007.

SINGH, V., SAPEHIYIA, V., KAD, G. L., Novel heterogeneously catalysed selective, solventless monotetrahydropyranlylation of different symmetrical 1,n-diols and various alcohols using ZrO₂-pillared clay, *Catal. Commun.*, v.5, p.463-468, 2004.

SINGH, V., SAPEHIYIA, V., LAL KAD, G., Ultrasound and microwave activated preparation of ZrO₂-pillared clay composite: catalytic activity for selective, solventless acylation of 1, n-diols, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.210, p.119-124, 2004.

SOUZA FILHO, A., “*Termoquímica da interação de piridina com argila modificada quimicamente*”, Campinas, Unicamp, 1998. Dissertação de Mestrado.

STADLER, M., SCHINDLER, P. W., The Effect of Dissolved Ligands on the Sorption of Cu(II) by Ca-Montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, v.42, p.148-160, 1994.

STEFANIS, A.D., TOMLINSON, A.A.G., Towards designing pillared clays for catalysis, *Catalysis Today*, v.114, p.126-141, 2006.

STERTE, J., Pillared Clays, Hydrothermal treatment of hydroxylation precursor solutions, *Catalysis Today*, v.2, p.219-231, 1988.

STORARO, L., LENARDA, M., GANZERLA, R., RINALDI, A., Preparation of hydroxyl Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. *Microporous Materials*, v.6, p.55-63, 1996.

STUL, M. S., MORTIER, W. J., The Heterogeneity of the Charge Density in Montmorillonites, *Clays Clay Miner.*, v.22, p.391-396, 1974.

SUBRAMANIAN, S., Temperature-Programmed Reduction of Platinum Group Metals Catalysts, *Platinum Metals Rev.*, v.36, p.98-103, 1992.

SUZUKI, K., MORI, T., Thermal and catalytic properties of alumina-pillared Montmorillonite prepared in the presence of polyvinyl alcohol, *Appl. Catal.*, v.63, p.181-189, 1990.

TAHARA, K., NAGAHARA, E., ITOI, Y., NISHIYAMA, S., TSURUYA, S., MASSAI, M., Liquid-phase hydrogenation of tartaric acid on supported bimetallic RuSn-Alumina catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v.154, p.75-86, 1997.

TANAKA, K., Chapter 3 Adsorption and Hydrogenation of Carbonyl and Related Compounds on Transition Metal Catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v.27, p.79-104, 1986.

TANG, T. S., CHEAH K., Y., MIZUKAMI, F., NIWA, S. I., TOBA, M., Hydrogenation of 9-octadecenoic acid by Ru-Sn-Al₂O₃ catalysts: Effects of catalyst preparation method, *JAOCs*, v.71, p.501-506, 1994.

TATEISHI, T., ITO, Y., OKAZAKI, Y., Corrosion resistance of implant alloys in pseudo physiological solution and role of alloying elements in passive film, *Materials Transactions, JIM*, v.38, n.1, p.78-84, 1997.

TENNAKOON, D.T.B., JONES, W. THOMAS, M.; Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, v.82, p.3081-3095, 1986.

THOMAS, J. M., Uniform Heterogeneous Catalysts: The Role of Solid-State Chemistry in their Development and Design, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v.27, p.1673-1691, 1988.

TICHIT, D.; FAJULA, F.; FIGUERAS, F.; BOUSQUET, J.; GUEGUEN, C.; *Catalysis by Acids and Bases.*, v.351, 1985.

TICHIT, D.; FAJULA, F.; FIGUERAS, F.; DUCOURANT, B.; MASCHERPA, G.; GUEGUEN, C.; BOUSQUET, J., Sintering of Montmorillonites Pillared by Hydroxy-Aluminum Species, *Clays Clay Mineral.*, v.36, p.369-375, 1988.

TOBA, M., TANKA, S. I., NIWA, S. I., MIZUKAMI, F., KOPPÁNY, S., Guezi L., CHEAH, K. Y. and TANG, T. S., Synthesis of alcohols and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru-Sn-Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v.189, p.243-250, 1999.

TOURNASSAT, C., GRENECHE, J-M., TISSERAND, D., and CHARLET, L., The titration of clay minerals: I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements, *J. Coll. Interface Sci.*, v.273, p.224-233, 2004.

TROMBETTA, M.; BUSCA, G.; LENARDA, M.; STORARO, L.; GANZERLA, R.; PIOVESAN, L.; LOPEZ, A. J.; ALCÂNTARA-RODRIGUEZ, M.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; Solid acid catalysts from clays, Evaluation of surface acidity of mono- and bi-pillared smectites by FT-IR spectroscopy measurements, NH₃-TPD and catalytic tests, *Appl. Catal. A: General*, v.193, p.55-69, 2000.

TUREK, T., TRIMM, D. L., CANT., N.W., The Catalytic Hydrogenolysis of Esters to Alcohols, *Catalysis Reviews*, v.36, p.645-683, 1994.

TURKEVICH, J. e STEVENSON, P.C., Infra-Red Absorption of Pyridine Vapor, *J. Chem. Phys.*, v.11, p.328, 1943.

TYAGI, B., CHUDASAMA, C.D., JASRA, R.V., Characterization of surface acidity of na acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques, *Appl. Clay Sci.*, v.31, p.16-28,2006.

TZOU, M. S., PINNAVAIA, T. J., Chromia pillared clays, *Catal. Today*, v.2, p.243-259, 1988.

VAN OLPHEN, H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2^a. Ed., Wiley: New York, v.318, 1977.

VARMA, R. S., KUMAR, D., Surfactant pillared clays as phase transfer catalysts: a facile synthesis of α -azidoketones from α -tosyloxyketones and sodium azide, *Catal. Lett.*, v.53, p.225-227, 1998.

VAUGHAN, D.E.W., Pillared clays - a historical perspective, *Catalysis Today*, v.2, p.187-198, 1988.

VÁZQUEZ-ZAVALA, A., GARCÍA-GÓMEZ, J., GÓMEZ-CORTÉS, A., Characterization of structure and catalytic activity of Pt-Sn catalysts supported in Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂, *Appl. Surf. Science*, v.136, p.62-72, 1998.

VICENTE, M. A., BELVER, C., TRUJILLANO, R., RIVES, V., ÁLVAREZ, A. C., LAMBERT, J.-F., KORILI, S. A., GANDÍA, L. M., GIL, A., Preparation and characterisation of Mn- and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes, *Appl. Catal. A: General*, v.267, p.47-58, 2004.

VICENTE, M. A., LAMBERT, J.-F., Synthesis of Pt pillared clay nanocomposite catalysts from [Pt^{II}(NH₃)₄]Cl₂ precursor, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.3, p.4843-4852, 2001.

VODNÁR, J.; FARKAS, J.; BÉKÁSSY, S., Catalytic decomposition of 1,4-diisopropylbenzene dihydroperoxide on montmorillonite-type catalysts, *Appl. Catal. A: General*, v.208, p.329-334, 2001;

WAGNER, C.D., MOULDER, J.F., DAVIS, L.E, RIGGS, W.M., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1984.

WAGNER, C.D., NAUMKIN, A. V., KRAUT-VASS, A., ALLISON, J.W., POWELL, C. J., RUMBLE, J.R., <http://srdata.nist.gov/XPS/> 2007.

WAJIMA, T., HAGA, M., KUZAWA, K., ISHIMOTO, H., TAMADA, O., ITO, K., NISHIYAMA, T., DOWNS, R. T., RAKOVAN, J. F., Zeolite synthesis from paper sludge ash at low temperature (90°C) with addition of diatomite, *J. Haz. Mat. B*, v.132, p.244-252, 2006.

WANG, J., LI, Q. Z., YAO, J. D., The effect of metal±acid balance in Pt-loading dealuminated Y zeolite catalysts on the hydrogenation of benzene, *Appl. Catal. A: General*, v.184, p.181-190, 1999.

WANG, J.; MERINO, J.; ARANDA,P.; GÁLVÁN,J.C.; RUIZ-HITZKY, E., Reactive nanocomposites based on pillared clays, *J. Mater. Chem.*, v.9, p.161-168, 1999.

WANG, J.A., CUAN, A., SALMONES, J., NAVA, N., CASTILLO, S., MORÁN-PINEDA, M., ROJAS, F., Studies of sol–gel TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts for NO reduction by CO in an oxygen-rich condition, *Appl. Surf. Sci.*, v.230, p.94-105, 2004.

WANG, S., ZHU, H. Y., LU, G. Q., Preparation, Characterization, and Catalytic Properties of Clay-Based Nickel Catalysts for Methane Reforming, *J. Colloid Interf. Sci.*, v.204, p.128-134, 1998.

WANG, Y., LI, W., Kinetics of Acetic Acid Esterification with 2-Methoxyethanol Over a Pillared Clay Catalyst, *React. Kinet. Catal. Lett.*, v.69, p.169-176, 2000.

WERTHEIM, G.K., WERNICK, J.H., HUFNER, S., XPS core line asymmetries in metals, *XPS core line asymmetries in metals*, v.17, n.4, p.417-422, 1975.

YADAV, J. S.; REDDY, S.; KUMAR, G. M.; MERTHY, Ch. V. S. R.; Montmorillonite clay catalyzed in situ Prins-type cyclisation reaction, *Tetrahedron Lett.*, v.42, p.89-91, 2001;

YANG, H., FAIRBRIDGE, C., HILL, J., RING, Z., Comparison of hydrogenation and mild hydrocracking activities of Pt-supported catalysts, *Catal. Today*, v.93-95, p.457-465, 2004.

YONEYAMA, H., HAGA, S. e YAMANAKA, S., Photocatalytic activities of microcrystalline titania incorporated in sheet silicates of clay *J. Phys. Chem.*, v.93, p.4833-4837, 1989.

ZHANG, Z.C., BEARD, B.C., Agglomeration of Pt particles in the presence of chlorides, *Appl. Catal. A: General*, v.188, p.229-240, 1999.

ZHEBG, L.; HÃO, Y.; TÃO, L.; ZHANG, Y.; XUE, Z., MAS N.M.R. and I.R. studies of pillared clays, *Zeolites*, v.12, p.374-379, 1992.

ZONETTI, P. C., *Influência das condições de preparação sobre o desempenho de catalisadores Pd/TiO₂ para a hidrodesscloração do pentaclorofenol*, UNICAMP, 2007. Tese de Doutorado.
